



دانشگاه حکیم سبزواری

دانشکده علوم پایه

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد فیزیک گرایش حالت جامد

بررسی اثر جانشینی اتم‌های ناخالصی تیتانیم و ناخالصی دیگر در

صورت امکان در ترکیب $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ti}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ روی تغییرات

خواص الکترونیکی و اپتیکی

استاد راهنما :

دکتر جواد باعدی

استاد مشاور:

دکتر حسین اصغر رهنمای علی آباد

پژوهشگر :

فرشید قلعه‌نوی

بهمن‌ماه ۱۳۹۲

چکیده

در این پژوهش خواص الکترونیکی و اپتیکی بلورهای $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)، $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$ (BNZ) و $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ (BNTZ) در فاز تتراگونال مورد بررسی قرار گرفت. از جمله‌ی این خواص می‌توان به چگالی ابر الکترونی، ساختار نواری، چگالی حالت‌ها و خواص دی‌الکتریک، هدایت اپتیکی، بازتابندگی، ضریب شکست و ضریب خاموشی اشاره کرد. محاسبات با تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA) در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) انجام شده است. محاسبات الکترونیکی نشان می‌دهد BNT، BNZ و BNTZ دارای گاف‌های مستقیم در راستای M با مقادیر به ترتیب $1/9$ ، $1/7$ و $1/45$ الکترون ولت هستند. نتایج نشان می‌دهد که با افزودن زیرکونیوم به عنوان ناخالصی گاف نواری کاهش می‌یابد. همچنین نوع پیوندهای Ti-O و Zr-O کووالانسی می‌باشد. از طرفی محاسبات اپتیکی کاهش در گاف اپتیکی، ضریب شکست و تابع دی‌الکتریک را در اثر ورود ناخالصی زیرکونیوم نشان می‌دهد. مقدار ضریب شکست استاتیک برای ترکیب BNT به ترتیب در جهات x, y, z برابر با $2/78$ و $2/78$ و $2/97$ ؛ برای ترکیب BNTZ $2/72$ و $2/72$ و $2/91$ و برای ترکیب BNZ $2/59$ و $2/59$ و $2/79$ می‌باشد. هر سه ترکیب دارای خاصیت دوشکستی هستند. گاف‌های اپتیکی به دست آمده به ترتیب برابر با $2/2$ ، $2/1$ و $1/8$ الکترون ولت می‌باشند.

کلمات کلیدی: خواص الکترونیکی و اپتیکی، بلورهای BNT، BNZ، BNTZ، گاف انرژی، نوع پیوند، تابع دی‌الکتریک.

Abstract

In this research, electronic and optical properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT), $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ (BNTZ) and $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$ (BNZ) crystals in tetragonal phase have been studied. These properties include electron density, band structure, density of states, dielectric properties, optical conductivity, reflectivity, refraction index and extinction index. The calculations have been done with generalized gradient approximation (GGA) within the density functional theory (DFT).

The electronic calculations reveal that BNT, BNTZ and BNZ have direct band gaps in direction of M with values of 1.9, 1.7 and 1.45 eV, respectively. The result shows that zirconium as an impurity has reduced the band gap. Also the bonds of Ti-O and Zr-O specified to be covalent. The optical calculations show a reduction in optical gap, refraction index and dielectric function when zirconium impurities doped. The values of static refraction coefficients are 2.78, 2.78 and 2.97 for BNT, 2.72, 2.72 and 2.91 for BNTZ and 2.59, 2.59 and 2.79 for BNZ in x, y and z directions, respectively. Three compounds have birefringence properties. The optical gaps are 2.2, 2.1 and 1.8 eV, respectively.

Keyword: Electronic and optical properties, BNT, BNTZ, BNZ crystals, Energy gap, bond type, Dielectric function.



Hakim Sabzevari University

Faculty of Sciences

Thesis Submitted in partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of Master of Science (M.Sc.) in Physics- Solid State

**Study of titanium effect or other impurity (if possible) atoms substitution in
 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ti}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ compound and investigation in variations of electronic and
optical properties.**

Supervisor:
Javad Baedi

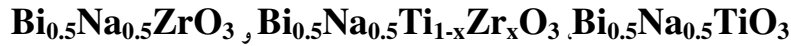
Advisor:
Hossein Asghar Rahnamaye Aliabad

By:
Farshid Ghalehovi

February 2014

فهرست مطالب:

فصل اول: معرفی ترکیب‌های



۱-۱	مقدمه	۲
۲-۱	سرامیک	۲
۳-۱	انواع سرامیک‌ها	۳
۱-۳-۱	الکتروسرامیک‌ها	۳
۲-۳-۱	پیزوالکتریک‌ها	۴
۴-۱	ساختار پروسکایت	۶
۵-۱	برخی از ترکیبات پروسکایت	۷
۱-۵-۱	تیتانات بیسموت BiTiO_3	۷
۲-۵-۱	سدیم بیسموت تیتانات $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)	۷
۳-۵-۱	سدیم بیسموت تیتانات زیرکونات $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BNTZ)	۱۲
۴-۵-۱	سدیم بیسموت زیرکونات $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$ (BNZ)	۱۳

فصل دوم: آشنایی با نظریه‌ی تابعی چگالی و نظریه‌های بس‌ذره‌ای

۱-۲	مقدمه	۱۵
۲-۲	تقریب بورن - اپن هایمر	۱۶
۳-۲	تقریب هارتری	۱۷
۴-۲	تقریب هارتری - فوک - اسلیتر	۱۸
۵-۲	نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)	۱۹
۶-۲	تقریب چگالی موضعی (LDA)	۲۱
۷-۲	تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA)	۲۲
۸-۲	روش‌های معادله‌ی کوهن - شم	۲۲
۹-۲	روش امواج تخت تقویت‌شده (APW)	۲۳

۲۴	۱۰-۲	روش امواج تخت تقویت شده‌ی خطی (LAPW)
۲۵	۱۱-۲	روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW)
۲۷	۱۲-۲	حالت‌های نیمه‌مغزه

فصل سوم: بررسی روابط اپتیکی

۲۹	۱-۳	مقدمه
۲۹	۲-۳	تابع دی‌الکتریک
۳۲	۳-۳	بازتابش اپتیکی
۳۳	۴-۳	روابط کرامرز - کرونیگ
۳۵	۵-۳	قدرت انتقال بین نواری
۳۶	۶-۳	قاعده‌ی جمع قدرت نوسانگر
۳۶	۷-۳	اتلاف انرژی ذرات سریع در جامد
۳۷	۸-۳	روابط به‌کاربرده شده در انجام محاسبات WIEN2K

فصل چهارم: نتایج الکترونیکی

۴۰		مقدمه
۴۰	۱-۴	ساخت ابرسلول
۴۲	۲-۴	تعیین شعاع کره‌های مافین-تین
۴۳	۳-۴	مقادیر اولیه‌ی محاسبات
۴۳	۱-۳-۴	فاکتور طول پیوند نزدیک‌ترین همسایه
۴۳	۲-۳-۴	پتانسیل همبستگی تبادلی و انرژی برش
۴۴	۳-۳-۴	تعداد نقاط k در منطقه‌ی بریلوئن
۴۴	۴-۴	بهینه‌سازی ثابت‌های شبکه
۴۷	۵-۴	ساختار نواری
۴۹	۶-۴	چگالی الکترونی
۵۳	۷-۴	طول پیوندها
۵۵	۸-۴	چگالی حالت‌ها

فصل پنجم: نتایج اپتیکی

۷۸.....	مقدمه
۷۸.....	۱-۵ تانسور دی الکتریک
۷۸.....	۱-۱-۵ قسمت حقیقی تابع دی الکتریک
۸۱.....	۱-۲-۵ قسمت موهومی تابع دی الکتریک
۸۳.....	۱-۳-۵ تابع اتلاف انرژی
۸۶.....	۱-۴-۵ هدایت اپتیکی
۸۸.....	۲-۵ ضریب جذب
۹۰.....	۳-۵ ضریب بازتابندگی
۹۲.....	۴-۵ ضریب شکست و ضریب خاموشی
۹۵.....	۵-۵ شدت انتقال بین نواری
۹۷.....	جمع بندی
۹۸.....	مراجع
۱۰۳.....	مقالات

فهرست جداول:

- جدول ۴-۱: ثابت‌های شبکه و دیگر اطلاعات ساختاری برای ترکیبات BNT, BNTZ و BNZ ۴۱
- جدول ۴-۲: شعاع کره‌های مافین-تین..... ۴۳
- جدول ۴-۳: ثابت‌های شبکه‌ی بهینه‌شده و مقادیر اولیه‌ی آن‌ها برای ترکیبات BNT, BNTZ و BNZ ۴۷
- جدول ۴-۴: مقادیر دلتا به ازای تعداد همسایه‌های مختلف..... ۵۴
- جدول ۴-۵: پیکربندی الکترونی..... ۶۲
- جدول ۵-۱: ریشه‌های قسمت حقیقی توابع دی‌الکتریک ترکیب‌های BNT, BNTZ و BNZ ۷۹
- جدول ۵-۲: ثابت‌های قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک ترکیب‌های BNT, BNTZ و BNZ ۸۳
- جدول ۵-۳: بسامدهای پلاسمونی ترکیب‌های BNT, BNTZ و BNZ ۸۶
- جدول ۵-۴: گاف اپتیکی ترکیب‌های BNT, BNTZ و BNZ ۸۸
- جدول ۵-۵: ضریب شکست استاتیک بلورهای BNT, BNTZ و BNZ ۹۲

فهرست اشکال:

- شکل ۱-۱: ساختار پروسکایت. ۷.....
- شکل ۲-۱: الف) بلور BNT، ب) اثر پیزوالکتریک در ترکیب BNT. ۹.....
- شکل ۳-۱: الف) جهت‌دهی و پیوستگی جسم هشت سطحی $[Ti-O_6]^{8-}$ در بلور BNT. ب) طرح سلول واحد بلور BNT در امتداد خط $\langle 110 \rangle$. ت) طرح سلول واحد بلور BNT در امتداد خط $\langle 111 \rangle$. ۱۰.....
- شکل ۴-۱: حلقه‌های پسماند الکتریکی P-E، ترکیب BNT. ۱۱.....
- شکل ۵-۱: ریزنگار SEM ترکیب BNT در دمای $650^\circ C$ در اتمسفر اکسیژن. الف) بالای سطح، ب) بخش تقاطع. ۱۱.....
- شکل ۶-۱: حلقه‌های پسماند الکتریکی P-E، در ترکیب $Bi_{0.5}Na_{0.5}Ti_{1-x}Zr_xO_3$. ۱۲.....
- شکل ۷-۱: ریزنگار SEM ترکیب $Bi_{0.5}Na_{0.5}Ti_{1-x}Zr_xO_3$. ۱۲.....
- شکل ۸-۱: ریزنگار SEM ترکیب $Bi_{0.5}Na_{0.5}ZrO_3$. ۱۳.....
- شکل ۱-۴: ابرسلول‌های ساخته‌شده، جایگاه اتم‌ها در ابرسلول و راستای محورهای مختصات برای ترکیب‌های الف: BNT، ب: BNTZ، پ: BNZ. ۴۲.....
- شکل ۲-۴: الف) تغییرات انرژی ترکیب BNT بر حسب تغییر نسبت c/a ؛ و مشخصات معادله‌ی برازش داده‌شده. ۴۵.....
- شکل ۲-۴: ب) تغییرات انرژی ترکیب BNTZ بر حسب تغییر نسبت c/a ؛ و مشخصات معادله‌ی برازش داده‌شده. ۴۶.....
- شکل ۲-۴: پ) تغییرات انرژی ترکیب BNZ بر حسب تغییر نسبت c/a ؛ و مشخصات معادله‌ی برازش داده‌شده. ۴۶.....
- شکل ۳-۴: ساختار نوارهای انرژی ترکیب BNT و نقاط با تقارن بالا در اولین منطقه بریلوئن. ۴۸.....
- شکل ۴-۴: ساختار نوارهای انرژی ترکیب BNTZ و نقاط با تقارن بالا در اولین منطقه بریلوئن. ۴۸.....
- شکل ۵-۴: ساختار نوارهای انرژی ترکیب BNZ و نقاط با تقارن بالا در اولین منطقه بریلوئن. ۴۹.....
- شکل ۶-۴: چگالی الکترونی ترکیب BNT روی صفحه‌ی (۰۱۰). ۵۰.....
- شکل ۷-۴: چگالی سه بعدی ابر الکترونی برای ترکیب BNT. ۵۱.....
- شکل ۸-۴: چگالی الکترونی ترکیب BNTZ روی صفحه‌ی (۰۱۰). ۵۲.....

- شکل ۴-۹ الف: چگالی الکترونی ترکیب BNZ روی صفحه‌ی (۰۱۰)، ب: چگالی الکترونی ترکیب BNT روی صفحه‌ی (۰۱۰)..... ۵۳
- شکل ۴-۱۰: چگالی حالت‌های کلی و جزئی ترکیب BNT..... ۵۷
- شکل ۴-۱۱: چگالی حالت‌های اوربیتال‌های اتم Bi در ترکیب BNT..... ۵۸
- شکل ۴-۱۲: چگالی حالت‌های اوربیتال‌های اتم Na در ترکیب BNT..... ۵۹
- شکل ۴-۱۳: چگالی حالت‌های اوربیتال‌های اتم Ti در ترکیب BNT..... ۶۰
- شکل ۴-۱۴: چگالی حالت‌های اوربیتال‌های اتم O در ترکیب BNT..... ۶۱
- شکل ۴-۱۵: چگالی حالت‌های ترکیب BNT..... ۶۲
- شکل ۴-۱۶: چگالی حالت‌های کلی و جزئی ترکیب BNTZ..... ۶۴
- شکل ۴-۱۷: چگالی حالت‌های اوربیتال‌های اتم Bi در ترکیب BNTZ..... ۶۵
- شکل ۴-۱۸: چگالی حالت‌های اوربیتال‌های اتم Na در ترکیب BNTZ..... ۶۶
- شکل ۴-۱۹: چگالی حالت‌های اوربیتال‌های اتم Ti در ترکیب BNTZ..... ۶۷
- شکل ۴-۲۰: چگالی حالت‌های اوربیتال‌های اتم Zr در ترکیب BNTZ..... ۶۸
- شکل ۴-۲۱: چگالی حالت‌های اوربیتال‌های اتم O در ترکیب BNTZ..... ۶۹
- شکل ۴-۲۲: چگالی حالت‌های ترکیب BNTZ..... ۷۰
- شکل ۴-۲۳: چگالی حالت‌های کلی و جزئی ترکیب BNZ..... ۷۱
- شکل ۴-۲۴: چگالی حالت‌های اوربیتال‌های اتم Bi در ترکیب BNZ..... ۷۲
- شکل ۴-۲۵: چگالی حالت‌های اوربیتال‌های اتم Na در ترکیب BNZ..... ۷۳
- شکل ۴-۲۶: چگالی حالت‌های اوربیتال‌های اتم Zr در ترکیب BNZ..... ۷۴
- شکل ۴-۲۷: چگالی حالت‌های اوربیتال‌های اتم O در ترکیب BNZ..... ۷۵
- شکل ۴-۲۸: چگالی حالت‌های ترکیب BNZ..... ۷۶
- شکل ۵-۱: قسمت حقیقی تابع دی‌الکتربیک در سه راستای x ، y و z به ازای انرژی فوتون‌های فرودی ترکیب الف: BNT، ب: BNTZ، پ: BNZ..... ۸۰
- شکل ۵-۲: قسمت موهومی تابع دی‌الکتربیک در سه راستای x ، y و z به ازای انرژی فوتون‌های فرودی ترکیب الف: BNT، ب: BNTZ، پ: BNZ..... ۸۲
- شکل ۵-۳: تابع اتلاف انرژی در سه راستای x ، y و z به ازای انرژی فوتون‌های فرودی ترکیب الف: BNT، ب: BNTZ، پ: BNZ..... ۸۵
- شکل ۵-۴: قسمت حقیقی رسانندگی اپتیکی در سه راستای x ، y و z به ازای انرژی فوتون‌های

- فرودی ترکیب الف: BNT، ب: BNTZ، پ: BNZ..... ۸۷
- شکل ۵-۵: تغییرات جذب اپتیکی در سه راستای x ، y و z به ازای انرژی فوتون‌های فرودی ترکیب الف: BNT، ب: BNTZ، پ: BNZ..... ۸۹
- شکل ۶-۵: تغییرات بازتاب اپتیکی در سه راستای x ، y و z به ازای انرژی فوتون‌های فرودی ترکیب الف: BNT، ب: BNTZ، پ: BNZ..... ۹۱
- شکل ۷-۵: ضریب شکست در سه راستای x ، y و z به ازای انرژی فوتون‌های فرودی ترکیب الف: BNT، ب: BNTZ، پ: BNZ..... ۹۳
- شکل ۸-۵: ضریب خاموشی در سه راستای x ، y و z به ازای انرژی فوتون‌های فرودی ترکیب الف: BNT، ب: BNTZ، پ: BNZ..... ۹۴
- شکل ۹-۵: شدت انتقال بین نواری برای سه راستای x ، y و z به ازای انرژی فوتون‌های فرودی ترکیب الف: BNT، ب: BNTZ، پ: BNZ..... ۹۶

فصل اوّل

معرفی ترکیب‌های

$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ، $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ و

$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$

۱-۱ مقدمه

خاک رس پخته اولین محصول صنعتی است که انسان قرن‌ها قبل از میلاد مسیح به ساختن آن توفیق یافت. دلیل استفاده از خاک رس این بود که این ماده پس از پخت خواصی مثل سنگ پیدا می‌کرد و ساختن اشیاء گوناگون با آن ساده‌تر بود. دوره‌ی ما، عصر پیشرفت سرامیک‌ها است؛ چرا که این مواد به دلیل خواص گوناگون خود توان آن را دارند تا پاسخگوی پیچیده‌ترین نیازهای فنی پیشرفته‌ی امروز باشند. بدون کوشش مستمر و دقیق بشر در شناخت ساختار، خواص و روش‌های ساخت این مواد، ایجاد چنین فناوری و پیشرفت‌های خیره‌کننده امکان‌پذیر نبود. در این فصل به اختصار پیدایش سرامیک‌های سنتی و نیز تاریخچه‌ی تکامل، کشف و توسعه سرامیک‌های پیشرفته به طور مختصر بیان می‌شود [۱].

۱-۲ سرامیک

آغاز ساخت و استفاده سرامیک‌ها را در حدود ۷۰۰۰ سال قبل از میلاد می‌دانند، درحالی‌که برخی دیگر ۱۵۰۰۰ سال قبل از میلاد نیز دانسته‌اند. نام سرامیک از کلمه یونانی کراموس^۱ به معنای ماده‌ی آتش دیده، سفال یا اشیای پخته‌شده از خاک رس گرفته شده است. به عبارتی دیگر به مواد جامدی

^۱Kramoos

که بخش عمده‌ی تشکیل‌دهنده آن‌ها غیرفلزی و غیرآلی باشد، سرامیک گفته می‌شود. یک تعریف اختصاصی‌تر برای سرامیک‌ها را می‌توان چنین بیان کرد که سرامیک‌ها مواد شکننده‌ای هستند، که دارای سختی‌های متفاوت بوده و در مقابل حرارت و فرسایش مقاوم می‌باشند. سرامیک‌ها از خاک نسوز یا مواد معدنی دیگر به خصوص اکسیدهای فلزی که همراه با چند غیرفلز می‌باشند، تهیه می‌شوند. این عنصر غیرفلزی، در بیشتر موارد اکسیژن است [۱].

۱-۳ انواع سرامیک‌ها

سرامیک‌ها را از نظر کاربردهایشان می‌توان به سه گروه عمده تقسیم‌بندی کرد:

۱. سرامیک‌های سنتی مثل سفال؛

۲. سرامیک‌های الکترونیک (الکتروسرامیک‌ها)؛

۳. سرامیک‌هایی که عمدتاً دارای کاربرد پزشکی هستند مثل بیوسرامیک‌ها.

۱-۳-۱ الکتروسرامیک‌ها

در حدود دهه‌ی ۱۹۴۰ و قبل از جنگ جهانی دوم انجام تحقیقات در زمینه سرامیک‌ها رو به فزونی گذاشت. ورود الکتروسرامیک‌ها به عرصه‌ی فناوری امکان افزایش تراکم مدارهای مجتمع را فراهم کرده است. به همین دلیل الکتروسرامیک‌ها یکی از مهم‌ترین انواع سرامیک‌ها هستند که گونه‌های مختلفی بر حسب کاربرد دارند. عمده‌ترین عناصری که در این زمینه نقش اساسی دارند عبارت‌اند از: رساناها، مقاوم‌ها، خازن‌ها، دی‌الکتریک‌ها، فروالکتریک، پیزوالکتریک‌ها و فریت‌ها.

احتیاج مبرم به خازن‌های با ثابت دی‌الکتریک (k) بالا سبب شد که تورنائر و سولومن^۱ در یک کار منتشر نشده، BiTiO_3 را به عنوان یک نوع جدید خازن سرامیکی با $K > 100$ وارد کنند. در اواخر جنگ جهانی دوم انتشار مطالب در این زمینه به صورت کامل آغاز و معلوم گردید، که کار همزمان روی BiTiO_3 ، به عنوان ماده‌ای با ثابت دی‌الکتریک بالا، توسط چند کشور عمدتاً آمریکا، انگلستان و شوروی دنبال شده است. این شروعی برای سرعت گرفتن گسترش و تولید الکتروسرامیک‌ها بود. بررسی‌ها نشان داده بود، که ثابت دی‌الکتریک بالای BiTiO_3 ناشی از خاصیت فروالکتریکی آن است، که نتایج کار روی تک بلور BiTiO_3 این یافته‌ها را تأیید می‌کرد. هنگامی که گری^۲ در سال ۱۹۴۵ کشف کرد که میدان الکتریکی خارجی می‌تواند باعث چرخش حوزه‌ها در داخل دانه‌ها شود، معلوم شد که شناخت ما از طبیعت فروالکتریک BaTiO_3 صحیح بوده است. بنابراین می‌توان ماده‌ای سرامیکی داشت که بسیار شبیه تک بلور عمل کرده، خاصیت فروالکتریسته و پیزوالکتریسته را همزمان باهم داشته باشد [۱].

۱-۳-۲ پیزوالکتریک‌ها

خاصیت پیزوالکتریسته اولین بار در سال ۱۸۸۰ به وسیله‌ی برادران کوری (پیر و ژاک کوری) در طی مطالعات آن‌ها بر روی آثار فشار در بلورهای طبیعی چون کوارتز کشف شد. در سال ۱۸۸۱ واژه Piezoelectricity توسط هنکل^۳ برای نام‌گذاری این اثر پیشنهاد شد. نام پیزو از لغت یونانی Piezo به معنای فشار گرفته شده است. پس می‌توان گفت پیزوالکتریسته تولید الکتریسته در نتیجه‌ی اعمال فشار مکانیکی است. کدی^۴ پیزوالکتریسته را چنین تعریف می‌کند: " قطبش الکتریکی ایجادشده

^۱ Turnaero and Solomon

^۲ Garry

^۳ Hankel

^۴ Kady

توسط تغییر بعد مکانیکی در بلورهای متعلق به دسته‌بندی‌های مشخص که در آن‌ها قطبش با تغییر بعد متناسب بوده و با تغییر جهت آن، تغییر علامت می‌دهد." این اثر به گونه‌ای است، که اگر به بلور پیزوالکتریک تنش وارد شود در سطوح آن بار القا می‌شود. پیزوالکتریک‌ها را، به جز کوارتز، می‌توان گونه‌ای از فروالکتریک‌ها دانست. همه‌ی پیزوالکتریک‌ها، فروالکتریک هستند، اما هر فروالکتریکی خاصیت پیزوالکتریسته را دارا نیست. از جمله کاربردهای سرامیک‌های پیزوالکتریک می‌توان به شتاب‌سنج، حسگرهای پیزوالکتریک و نیروسنج‌ها اشاره کرد [۲].

برای درک بهتر این اثر یک جامد بلورین را در نظر بگیرید. این بلور دارای ترکیب شیمیایی معینی است و از یون‌هایی تشکیل شده است، که مکان‌هایی را با تکرار ویژه‌ای نسبت به یکدیگر اشغال کرده‌اند. تقارن خاصی که یاخته‌ی بسیط دارا است، مشخص‌کننده‌ی قابلیت خاصیت پیزوالکتریسته یا عدم وجود آن در بلور است. فقدان مرکز تقارن برای وجود اثر پیزوالکتریسته بسیار مهم است. اثر پیزوالکتریسته در بلورها خطی و برگشت‌پذیر می‌باشد، به طوری که اگر بلور کوارتز در یک میدان الکتریکی قرار گیرد، متراکم شده یا انبساط خواهد یافت و مقدار قطبش به مقدار فشار بستگی دارد و علامت بار ایجادشده به نوع فشار وابسته است. این اثر به دو صورت مستقیم و معکوس وجود دارد. اگر با تغییر بعد یک نمونه پیزوالکتریک بین سطوح آن اختلاف پتانسیل ایجاد شود، به آن اثر مستقیم پیزوالکتریسته گویند. اثر پیزوالکتریسته مستقیم همیشه با اثر پیزوالکتریسته معکوس همراه است. اثر پیزوالکتریسته معکوس زمانی اتفاق می‌افتد که قطعه‌ی پیزوالکتریک به ولتاژهای اعمالی با تغییر دادن ابعاد خود واکنش نشان می‌دهد. پس از یک سرامیک پیزوالکتریک می‌توان به عنوان مولد یا محرک و یا هر دو استفاده کرد. شتاب‌سنج‌ها از جمله وسایلی هستند که اساس کار آن‌ها بر اثر مستقیم پیزوالکتریک استوار است. ولی در دستگاه اولتراسونیک از اثر غیرمستقیم پیزوالکتریک برای تولید امواج فراصوت استفاده می‌شود.

۱-۴ ساختار پروسکایت^۱

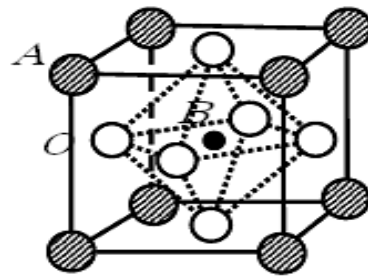
پروسکایت‌ها دسته‌ای از جامدات بلوری‌اند که خانواده‌ی بزرگی از سرامیک‌های بلوری را تشکیل می‌دهند. این ترکیب اولین بار در سال ۱۸۳۰ توسط یک معدن‌شناس روسی به نام کانت لوالکسوج وان پروسکی^۲ کشف و به یاد این معدن‌شناس مشهور، نام‌گذاری شد. پروسکایت‌ها یکی از فراوان‌ترین مواد معدنی روی زمین‌اند، که به واسطه خواص دی‌الکتریکی و مغناطیسی غیرعادی‌شان مورد توجه شیمیدانان و فیزیکدانان بسیاری قرار گرفته‌اند. اکسیدهای پروسکایت‌گونه به سبب ویژگی‌های الکتریکی منحصربه‌فرد و گذار فاز در دماهای مختلف، که می‌تواند شدیداً روی خواص شیمیایی آن‌ها تأثیر بگذارد، در علوم مختلف از جمله علم مواد، زمین‌شناسی، فیزیک و شیمی جایگاه ویژه‌ای دارند [۳و۴].

فرمول کلی این ترکیبات به صورت ABX_3 است، که اتم‌های A و B کاتیون‌های فلزی و اتم‌های X یون‌های غیرفلزی (عموماً اکسیژن) هستند (شکل ۱-۱). اندازه‌ی کاتیون A معمولاً بزرگ‌تر از یون‌های فلزی B است. تقریباً نیمی از عناصر جدول تناوبی، می‌توانند در مکان اتمی A و B قرار گیرند، درحالی‌که اکسیژن متداول‌ترین آنیونی است که می‌تواند موضع اتمی X را اشغال کند [۵].

در ساختار اکسیدهای پروسکایت گونه ABO_3 ، A و B ممکن است کاتیونی سه ظرفیتی باشد، مثل ترکیب $Bi_xNa_{1-x}TiO_3$ ساختار پروسکایت اولیه که در مواد فروالکتریک یافت شده، یک ساختار مکعبی ساده است که یون‌های A و B بار +۲ و +۴ دارند و اکسیژن یونی با دو بار منفی است. در نگاه اول، این ساختار را می‌توان به صورت شبکه مکعبی fcc تصور کرد که در آن اتم A در گوشه‌ها، اتم B در مرکز شبکه مکعبی و اتم O در مرکز وجوه قرار دارند. چنین ساختاری به ساختار پروسکایت ایده آل معروف است [۶].

^۱ Perovskite

^۲ Count Lev Aleksevich Van Perovski



شکل (۱-۱): ساختار پروسکایت.

۵-۱ برخی ترکیبات پروسکایت

۱-۵-۱ تیتانات بیسموت BiTiO_3

BiTiO_3 ترکیبی با ساختار پروسکایت است. دو سلول واحد آن، ساختار $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) را تشکیل می‌دهند، که با قرار دادن یک لایه واحد Bi_2O_3 به طور متناوب، این کار صورت می‌گیرد. این ماده دارای ویژگی فروالکتریکی است و در مقایسه با دیگر مواد سرامیکی فروالکتریک مانند $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ دمای کوری بالا $T_C = 948 \text{ K}$ دارد، در نتیجه BIT در بازه‌ی دمای وسیعی برای وسایل الکترونیکی مانند: باتری سرامیک، حسگرها، ترانسفورماتورها و پیزوالکتریک‌ها مفید است [۷].

۲-۵-۱ سدیم بیسموت تیتانات $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)

در میان ترکیب‌هایی با ساختار پروسکایت نوع ABO_3 ، چندین مورد با سیستم مبتنی بر $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) به دلیل خواص دی‌الکتریک عالی در صنعت کاربردهای بسیاری پیدا کرده‌اند. از آن‌جا که PZT های مبنی بر سرامیک‌ها به خاطر تبخیر سمی PBO در طی دماهای بالای کلوخه‌سازی، مواد آلوده‌کننده هوا و طبیعت هستند، لازم و ضروری است که در مورد موادی فاقد سرب با خواص پیزوالکتریسته تحقیق شود [۸-۹].

در سال‌های اخیر با افزایش تقاضا برای حفاظت محیط‌زیست، مواد بدون سرب بسیار مورد توجه

قرار گرفتند. اکسید تیتانیوم سدیم بیسموت $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ با علامت اختصاری BNT یکی از مواد پیزوالکتریک فاقد سرب است [۱۰ و ۱۱ و ۱۲]، که دارای ساختار پروسکایت نوع ABO_3 می باشد [۱۳]. BNT ابتدا در سال ۱۹۶۰ توسط اسمولنسکی^۱ و آگرانوسکاوا^۲ کشف شد.

در سال ۱۹۷۴ موسودا^۳ و ساکاتا^۴ گزارش کردند [۱۴] که یک فاز ضد فروالکتریک در دمای 220°C وجود دارد، که از اندازه گیری دی الکتریک با یک میدان عملی dc به دست آمده است؛ هر چند که مطالعات اپتیکی و پراش پرتو x (XRD) [۱۴ و ۱۵]، هیچ گونه تغییرات بنیادی از فازهای فروالکتریک به ضد فروالکتریک را نشان نداد. بیشینه ثابت دی الکتریک پیرامون $325 - 335^\circ\text{C}$ ظاهر می شود [۱۴ و ۱۶ و ۱۷ و ۱۸] و مقدار آن در فرکانس ۱۰ kHz، ۲۶۰۰ می باشد [۱۸]، اتلاف دی الکتریک در بالاتر از این دما به طور سریعی افزایش می یابد [۱۹]. BNT دارای قطبش نسبتاً بزرگ $P_r = 34 \mu\text{C}/\text{cm}$ است و دمای کوری بالا $T_c = 320^\circ\text{C}$ دارد [۲۰]. این ترکیب به عنوان کاندیدای خوبی برای جانشینی ترکیب PZT در نظر گرفته شده است و به طور گسترده برای کاربردهای گوناگونی مانند: مولد فراصوت، صافی و دیگر وسایل الکترونیکی مورد استفاده قرار می گیرد [۲۱ و ۲۲ و ۲۳].

شکل (۱-۲ الف) بلور BNT را نشان می دهد. ابعاد بلور ۱۰ mm در طول و ۳۰-۴۰ mm در ضخامت می باشد. رنگ بلور BNT خالص، قهوه ای مایل به زرد است [۲۴].

همان طور که گفته شد BNT یکی از مواد پیزوالکتریک فاقد سرب است، که در شکل (۱-۲ ب) اثر پیزوالکتریک در این ترکیب دیده می شود. بعد از اینکه ترکیب BNT در دمای بالاتر از دمای اتاق گرم شد، مشاهده شد در بالای سطح رنگ کناره های ترکیب BNT از قهوه ای روشن به خاکستری

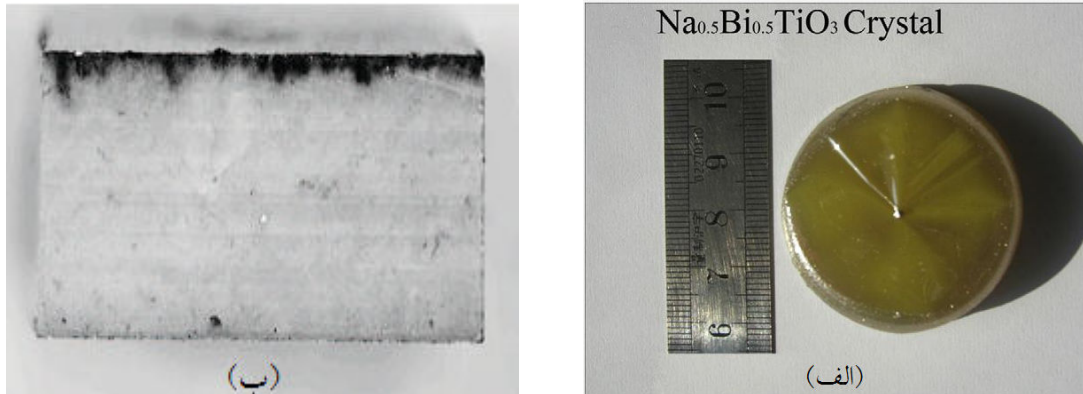
^۱ Smolenskii

^۲ Agranovskaya

^۳ Masuda

^۴ Sakata

تغییر یافت. دلیل این تغییر رنگ مشخص نیست، اما تصور می‌شود که این تغییر رنگ در نتیجه‌ی آغاز تخریب بلور رخ داده است [۲۵].



شکل (۱-۲): (الف) بلور BNT، (ب) اثر پیزوالکتریک در ترکیب BNT.

BNT دارای ساختار پروسکایت است، که از یون‌های Na^+ و Bi^{3+} اشغال شده در مکان A و یون Ti^{4+} اشغال شده در مکان B ساخته شده است. این ساختار از یک جسم هشت‌وجهی $[\text{Ti-O}_6]^{8-}$ ساخته شده است که به وسیله‌ی رأس میانی آن‌ها به هم متصل هستند (شکل (۱-۳ الف)). هر هشت سطحی $[\text{Ti-O}_6]^{8-}$ با هشت‌وجهی $[\text{Ti-O}_6]^{8-}$ ، در فواصل ۱، ۲ و ۳ رأس میانی قرار می‌گیرد (شکل (۱-۳ ب-پ)). بنابراین انرژی‌های پایداری ترکیب پی در پی در این راستا افزایش می‌یابد که علت این امر را می‌توان افزایش تقارن بلوری دانست. وجه $\{001\}$ به خاطر سرعت رشد آهسته آن برجسته به نظر می‌رسد [۲۴].