دانشکده‌ی مهندسی

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد در رشته‌ی مهندسی مواد- الکتروسرامیک

بررسی و توسعه‌ی پیزوسرامیک‌های عاری از سرب بر پایه‌ی نایوبات‌های قلیایی

به وسیله‌ی

مهدی فیض‌پور

استاد راهنما

دکتر عبدالغفار برزگر

شهریور ماه ۱۳۸۸

بسم الله الرحمن الرحيم
الحمد لله رب العالمين الرحمن الرحيم مالك يوم الدين
اهدنا الصراط المستقيم صراط الذين
انعمت عليهم غير المغضوب عليهم
ولا الضالين

به نام خدا

اظهارنامه

اینجانب *مهدی فیض‌پور* به شماره‌ی دانشجویی ۸۵۰۵۳۴ دانشجوی کارشناسی‌ارشد رشته‌ی مهندسی مواد-گرایش الکتروسرامیک دانشکده‌ی مهندسی دانشگاه شیراز، اظهار می‌نمایم که این پایان‌نامه تماماً حاصل پژوهش خودم می‌باشد و در مواردی که از منابع دیگران استفاده نموده‌ام نشانی دقیق و مشخصات کامل آن‌را در بخش مراجع آورده‌ام. همچنین اظهار می‌کنم که تحقیق و موضوع پایان‌نامه‌ام تکراری نیست و تعهد می‌نمایم که بدون مجوز دانشگاه دستاوردهای آن‌را منتشر ننموده و یا در اختیار غیر قرار ندهم. کلیه‌ی حقوق این اثر مطابق با آیین‌نامه‌ی مالکیت فکری و معنوی متعلق‌به دانشگاه شیراز می‌باشد.

مهدی فیض‌پور

به نام خدا

بررسی و توسعه‌ی پیزوسرامیک‌های عاری از سرب بر پایه‌ی نایوبات‌های قلیایی

به وسیله‌ی

مهدی فیض‌پور

پایان‌نامه

ارائه‌شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به‌عنوان بخشی از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته‌ی

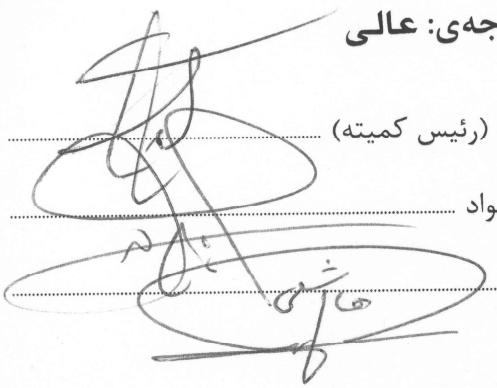
مهندسی مواد- الکتروسرامیک

از دانشگاه شیراز

شیراز

جمهوری اسلامی ایران

ارزیابی‌شده توسط کمیته‌ی پایان‌نامه با درجه‌ی: عالی



دکتر عبدالغفار برزگر، استادیار بخش مهندسی مواد (رئیس کمیته) .....

دکتر محمدحسین پایدار، دانشیار بخش مهندسی مواد .....

دکتر بابک هاشمی، استادیار بخش مهندسی مواد .....

شهریورماه ۱۳۸۸

بسم الله الرحمن الرحیم

مِنَ المُؤمِنینَ رِجالٌ صَدَقوا ما عآهَدُوالله عَلَیه
فَمِنهُم مَن قَضیٰ نَحبَهُ وَ مِنهُم مَن یَنتَظِرُ وَ ما بَدَّلوا تَبدیلاً

در میان مؤمنان، مردانی هستند که بر سر عهدی که با خدا بستند صادقانه ایستاده‌اند؛
بعضی پیمان خود را به آخر بردند و بعضی دیگر در انتظارند و هرگز تغییری در پیمان خود ندادند.

قرآن کریم، سوره‌ی مبارکه‌ی احزاب، آیه‌ی ۲۳

تقدیم به

پدر و مادر مهربان و فداکارم

که بالاترین استاد زندگی من هستند

و

تقدیم به

تمام استادان، دبیران و آموزگاران خوبم

در ۲۰ سال دوران تحصیل

سپاس‌گزاری

خداوند منّان را سپاس‌گزارم که با الطاف بی‌کران و همیشگی خود به این بنده‌ی کوچکش این توفیق را می‌دهد که نسبت بدان‌چه که تاکنون به‌من ارزانی داشته، شکرگزار او باشم. خداوندی که یاد او همواره روشنی‌بخش تاریکی‌ها و توکل بر او سپری در برابر تمامی سختی‌هاست و چه خوب گفته‌اند: **حَسبُناالله و نِعمَ الوکیل، نِعمَ المَولی و نِعمَ النَصیر**.

اکنون که به توفیق او موفق می‌شوم این پروژه را نیز با موفقیت به‌پایان برسانم بر خود فرض می‌دانم که از زحمات و تلاش‌های بی‌دریغ یکایک آن‌ها که نه‌تنها در قدم به قدم این پروژه بلکه در سرتاسر زندگی‌ام، گرمی دست یاری‌بخششان همواره احساس گرمی مضاعفی در قلب من ایجاد نموده است قدردانی خود را به زیباترین نحو ممکن ابراز دارم؛

پدر و مادر عزیزم، آنان که همواره بی هیچ چشم‌داشتی بهترین‌ها را برای من مهیّا نموده‌اند و غفلت این فرزند کوچک در سپاس‌گزاری، هرگز سبب چشم‌پوشی ایشان از آن‌چه که من «بذل وجود» می‌نامم نگشته است.

استاد عزیز و با اخلاقم جناب آقای دکتر عبدالغفار برزگر که همواره دل‌سوزانه از حمایت‌ها و راهنمایی‌های ارزشمندشان بهره‌مند بوده‌ام و اگرچه من خود را در مجموع دانشجوی شایسته‌ای برای ایشان نیافتم اما ایشان در هدایت من و به‌ثمر رسیدن این پروژه حتی از کوچک‌ترین‌ها نیز مضایقه نفرمودند. دعای خیر این شاگرد کوچک همواره بدرقه‌ی راه استاد باهمت و سخت‌کوش خود می‌باشد.

خانواده‌ی عزیزم برادران و خواهر مهربانم، آن‌ها که من به اقتضای سن خود از همان موقع که خود را شناختم شاهد محبّت‌های بی‌دریغ آن‌ها بوده‌ام و تاکنون نیز نتوانسته‌ام اقدام شایسته‌ای در جبران محبّت‌های این بزرگواران انجام دهم.

استادان گران‌قدر جناب آقایان دکتر محمدحسین پایدار و دکتر بابک هاشمی از اساتید بزرگوار بخش مهندسی مواد دانشگاه شیراز که در این پروژه از توفیق مشاوره با این عزیزان به بهترین نحو ممکن بهره‌مند بوده‌ام و در نهایت با مطالعه‌ی دقیق متن پایان‌نامه و ارائه‌ی نظرات ارزشمند خود بر غنای هرچه‌بیشتر این اثر افزودند.

پروفسور دکتر دراگان دامجانویچ[1] استاد گروه سرامیک دانشگاه ای‌پی‌اف‌ال سویس[2]. ایشان

[1] DRAGAN DAMJANOVIC
[2] EPFL: ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRAL DE LAUSANNE , SUISSE

بیش از ۲۰ سال است که در زمینه‌ی مواد پیزوالکتریک مشغول فعالیت و تحقیق هستند و تقریباً از سال ۱۹۹۸ میلادی تاکنون، پیزوسرامیک‌های عاری از سرب و به‌ویژه خانواده‌ی نایوبات‌های قلیایی همواره از مسائل مورد توجه ایشان بوده است. اینجانب چه در طول دوران تحصیل و چه در حین انجام پروژه در موارد متعددی از مشورت با ایشان و استفاده از نظرات تخصصی‌شان بهره‌مند بوده‌ام.

تمامی اساتید خوش‌قلب و زحمت‌کش بخش‌های مهندسی مواد، مهندسی برق، مهندسی مکانیک و نیز بخش فیزیک دانشگاه شیراز، به‌ویژه آقایان دکتر سیروس جوادپور، دکتر محمدحسین شریعت، دکتر رامین ابراهیمی، دکتر محمدابراهیم بحرالعلوم، دکتر مهدی جاویدی، دکتر علیرضا غروی، دکتر محمدحسن کدیور، دکتر حبیب‌الله شهری و دکتر براتی که در طول دوران تحصیل به‌طرق مختلف از محضر درسشان گرفته تا همکاری در پروژه‌ی نهایی خود و نیز مصاحبت با این عزیزان و شنیدن نظرات گران‌قدرشان بهره‌مند بوده‌ام. همچنین از جناب آقای دکتر رضا اسلاملوئیان، عضو محترم هیأت علمی دانشکده‌ی مهندسی شیمی، نفت و گاز، که قبول زحمت فرموده و نمایندگی تحصیلات تکمیلی دانشگاه را در جلسه‌ی دفاعیه پذیرفتند به‌صورت ویژه قدردانی می‌نمایم. از آقای دکتر محمدجواد عابدینی، عضو محترم هیأت علمی بخش مهندسی راه و ساختمان که به‌عنوان نماینده‌ی تحصیلات تکمیلی دانشکده‌ی مهندسی با حوصله و دقت فراوان متن پایان‌نامه را با فرمت استاندارد دانشگاه شیراز مطابقت داده و در نهایت با نظرات مفید خود به پربارترشدن آن کمک شایانی نمودند، بی‌اندازه قدردانی می‌گردد.

مسؤول محترم آزمایشگاه الکتروسرامیک سرکار خانم شریعتی که حقیقتاً هیچ‌گاه قادر نخواهیم بود محبّت‌های آشکار و نهان ایشان را در حق دانشجویان الکتروسرامیک جبران نماییم، به‌ویژه حمایت‌های ایشان در آن روزگاران سرد (سال تحصیلی ۸۷-۱۳۸۶) که در استفاده از امکانات این آزمایشگاه -که البته متعلق‌به خود ما بود- برای ما محدودیت‌های فراوانی قائل شده بودند همواره باعث دل‌گرمی بیشتر ما می‌گردید.

دوست خوبمان جناب آقای مهندس مهران سِلاحی که با اطلاعات و تجربه‌ی خوبی که درباره‌ی سنتز و زینتر مواد پیزوالکتریک داشته و در اختیار دانشجویان گروه الکتروسرامیک قرار دادند و نیز با حمایت‌ها و مشاوره‌شان در تجهیز آزمایشگاه الکتروسرامیک کمک شایانی به پیش‌برد پروژه‌های دانشجویان و نیز پروژه‌ی حاضر نمودند.

سرکار خانم‌ها دوکلام و آقایی از دفتر بخش مهندسی مواد و نیز سرکار خانم معین، کارشناس محترم آموزش بخش که در طول این سه سال تحصیل در شیراز همواره از محبّت‌هایشان، بی هیچ چشم‌داشتی، بهره‌مند بوده‌ام.

مسؤول محترم آزمایشگاه ریخته‌گری دوست خوبم آقای سمتی که نظرات فنی ایشان همواره راه‌گشای اینجانب در حل بخش عظیمی از مشکلات آزمایشگاهی و نیز در ساخت دستگاه اندازه‌گیری ثابت دی‌الکتریک- دما بوده است.

اپراتور محترم دستگاه SEM سرکار خانم کاوه، که علاوه‌بر قدردانی از حوصله‌ی فراوان‌شان در شنیدن صحبت‌های من و همچنین در گرفتن تصاویری زیبا همواره از تحلیل‌های خوب، به‌جا و کارشناسی ایشان از دنیای درونی آن‌چه ساخته بودم بهره‌مند بوده‌ام.

مسؤولین محترم آزمایشگاه مکانیکی جناب آقایان مهندس صلح‌پور و دهقانیان و همین‌طور سرکار خانم‌ها مهندس پایدار و منصف و نیز خانم دکتر محزون و قلندری که هر یک به‌نوعی در پیش‌برد این پروژه یاری‌گر اینجانب بوده‌اند.

ریاست محترم پژوهشکده‌ی نانوفنآوری دانشگاه شیراز جناب آقای دکتر محمدحسین شیخی و نیز مسؤولین محترم دستگاه اندازه‌گیری سایز ذرات (تست PSA) جناب آقای مهندس تحویلی و سرکار خانم سی‌سختی که همکاری فوق‌العاده‌ای در پیش‌برد این پروژه و به‌ویژه در آغاز آن (زمستان ۱۳۸۶) داشتند.

مسؤولین محترم آزمایشگاه‌های تصفیه‌ی آب و شیمی‌فیزیک دانشکده‌ی مهندسی شیمی، نفت و گاز، سرکار خانم‌ها خسروانی‌پور و نداف و همچنین سرکار خانم مهندس کیانی که همواره با گشاده‌رویی آماده‌ی پاسخ‌گویی به سوالات و برآورده‌نمودن احتیاجات آزمایشگاهی من بودند و نه‌تنها از هیچ کمکی دریغ نورزیدند که سطح همکاری‌شان همیشه فراتر از انتظار من بوده است.

مسؤول محترم آزمایشگاه پروژه‌ی بخش مهندسی برق جناب آقای مهندس رحمانیان که با همکاری شایسته‌ی خود در کنار دانش فنی و تجربه‌ی بالایشان در نصب و راه‌اندازی تجهیزات الکترونیکی کمک شایانی در به‌پایان‌رساندن پروژه‌ی دستگاه اندازه‌گیری ثابت دی‌الکتریک- دما نمودند.

مسؤول محترم آزمایشگاه XRD بخش فیزیک جناب آقای مهندس پی‌تام که هرگز نخواهم توانست همکاری ارزشمندشان در انجام تست‌های XRD را جبران نمایم، به‌ویژه آن‌که بیشتر این تست‌ها در ایام تعطیلات دانشگاه در تابستان ۱۳۸۷ انجام پذیرفت.

دوستان خوب خوابگاهی و شیرازی‌ام که هر یک به‌نوبه‌ی خود با فراهم آوردن جوّی سالم و بانشاط باعث شدند تا خاطرات با آن‌ها بودن تحصیل در شیراز را به یکی از بهترین دوران زندگی من مبدل سازد.

. . . و همه‌ی آن‌ها که به‌هرنحوی در انجام این پروژه یاری‌بخش من بوده‌اند.

از تمامی این عزیزان از صمیم قلب، خالصانه و خاضعانه قدردانی می‌نمایم و برای یکایک ایشان آرزوی سلامتی، موفقیت روزافزون و آینده‌ای نیک و درخشان دارم.

در پایان، صمیمانه‌ترین سلام‌ها، بالاترین خشوع‌ها، خوب‌ترین نیکی‌ها، برترین امیدها، زیباترین تقدیرها و شایسته‌ترین تقدیم‌ها را به او که با خوش‌فکری بی‌نظیر خود توانست **شمع** الکتروسرامیک را در دل‌های تاریکمان برافروزد تقدیم می‌نمایم.

مهدی فیض‌پور

چکیـــده

بررسی و توسعه‌ی پیزوسرامیک‌های عاری از سرب بر پایه‌ی نایوبات‌های قلیایی

به وسیله‌ی

مهدی فیض‌پور

در این پژوهش، فرآیند سنتز پودر و زینتر سرامیک نایوبات پتاسیم- سدیم KNN [$(K,Na)NbO_3$] به‌عنوان مهم‌ترین خانواده از ترکیبات کاندید جهت جای‌گزینی PZT مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی‌های اسپکتروسکوپی XRD ، DTA/TGA و FTIR از پودرهای سنتزشده نشان می‌دهد با کلسیناسیون ثانویه‌ی پودرها در دمای $1050^{\circ}C$ امکان دستیابی‌به پودر تک‌فاز، همگن و پایدار KNN فراهم می‌گردد. به‌منظور بهبود فرآیند کلسیناسیون، فرآیندهای کلسیناسیون بهبودیافته و تک‌مرحله‌ای پیشنهاد گردید. نتایج نشان می‌دهد مدل پیشنهادی برای کلسیناسیون تک‌مرحله‌ای در سنتز پودر تک‌فاز و همگن KNN بسیار موفق بوده است. سرامیک پیزوالکتریک عاری از سرب نایوبات پتاسیم- سدیم با استفاده از روش واکنش حالت‌جامد ساخته شد و خواص فیزیکی و الکتریکی آن اندازه‌گیری گردید. دانسیته‌ی نمونه‌ها بین ۹۴/۵ – ۹۳/۶ ٪ دانسیته‌ی تئوری اندازه‌گیری گردید. نتایج نشان می‌دهد ثابت دی‌الکتریک نسبی و ضریب بار پیزوالکتریک سرامیک KNN زینترشده در دمای بهینه‌ی زینتر ($1120^{\circ}C$)، که پودر آن از طریق فرآیند کلسیناسیون بهبودیافته سنتز شده است، بالاترین مقدار را در بین مدل‌های مختلف کلسیناسیون داشته و به‌ترتیب برابر ۵۲۰ و 117pC/N می‌باشد. کم‌ترین میزان فاکتور تلفات نیز در نمونه‌ی سنتزشده از فرآیند کلسیناسیون تک‌مرحله‌ای با ۳/۱ ٪ اندازه‌گیری گردید. تأثیر دوپ‌کردن برخی اکسیدها نظیر WO_3 و MoO_3 بر تشکیل فاز، ریزساختار و خواص الکتریکی سرامیک KNN نیز مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد علی‌رغم این‌که با افزودن این اکسیدها در درصدهای مولی مختلف از ۰/۲۵ تا ۵ ٪ ، همواره فاز پروسکایت KNN به‌عنوان تنها فاز تشکیل‌شده در نمونه‌های سرامیکی بوده است اما هیچ‌کدام از این دوپنت‌ها تأثیر قابل‌ملاحظه‌ای در بهبود دانسیته‌ی نمونه‌ها نداشته است. خواص الکتریکی این نمونه‌ها نیز نسبت‌به نمونه‌های بدون افزودنی بهتر نشده است. در واقع با افزایش درصد مولی دوپنت‌ها و جلوگیری از رشد دانه‌ها، حرکت دیواره‌های سامان فروالکتریکی در این ترکیبات دشوار شده و این امر منجربه تضعیف خواص پیزوالکتریسیته در آن‌ها گشته است.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل ۱ - مقدمه ۱

۱-۱. ورود به بحث ۱

۱-۲. بیان ضرورت مسأله ۴

۱-۳. اهداف تحقیق ۶

۱-۴. مبانی علمی تحقیق ۸

۱-۵. ساختار پایان‌نامه ۱۰

فصل ۲ - مروری بر ادبیات موضوع ۱۲

۲-۱. مروری بر گذشته، حال و آینده‌ی مواد پیزوالکتریک ۱۲

۲-۲. ساختار کریستالی مواد پیزوالکتریک ۱۶

۲-۲-۱. بررسی گروه‌های نقطه‌ای ۱۶

۲-۲-۲. خاصیت فروالکتریسیته ۲۰

۲-۲-۳. ساختار پروسکایت ۲۲

۲-۲-۳-۱. چیدمان اتم‌ها در ساختار پروسکایت ۲۲

۲-۲-۳-۲. فاکتور تغییرات در ساختار پروسکایت ۲۴

۲-۲-۴. ساختار تنگستن- برنز ۲۶

۲-۲-۵. ترکیبات اوری‌ویلیوس ۲۸

۲-۲-۶. ساختار ایلمنیت ۳۰

۲-۳. ساختار کریستالی و دیاگرام فازی نایوبات پتاسیم- سدیم ۳۲

۲-۴. سنتز پودر ۳۵
۲-۴-۱. نایوبات پتاسیم ۳۶
۲-۴-۲. نایوبات سدیم ۳۸
۲-۴-۳. نایوبات پتاسیم- سدیم ۴۰
۲-۵. زینتر و ریزساختار سرامیک نایوبات پتاسیم- سدیم ۴۳
۲-۶. تیتانات بیسموت- سدیم ۴۵
۲-۷. مروری بر پیشرفت‌های اخیر در توسعه‌ی پیزوسرامیک‌های عاری از سرب ۴۷
۲-۷-۲. بررسی تأثیر افزودن $LiNbO_3$ ۴۹
۲-۷-۳. بررسی تأثیر افزودن $LiTaO_3$ ۵۱
۲-۷-۴. بررسی تأثیر افزودن $LiSbO_3$ ۵۲
۲-۸. خلاصه ۵۳
فصل۳ - روش تحقیق ۵۵
۳-۱. ارائه‌ی فرمولاسیون ۵۵
۳-۲. انتخاب مواد اولیه ۵۶
۳-۳. حرکت به‌سمت فرمولاسیون نهایی ۵۷
۳-۳-۱. فرمولاسیون الف ۵۷
۳-۳-۲. فرمولاسیون‌های ب و ج ۵۹
۳-۴. فرمولاسیون نهایی ۶۰
۳-۵. آماده‌سازی نهایی پودرها ۶۴
۳-۶. کلسیناسیون پودرها ۶۵
۳-۷. افزودن بایندر به پودرها و شکل‌دهی آن‌ها ۶۶
۳-۸. چسب‌سوزی ۶۸
۳-۹. زینتر نمونه‌ها ۶۹
۳-۱۰. پولیش نمونه‌ها ۷۱
۳-۱۱. الکترودگذاری و قطبی‌نمودن نمونه‌ها ۷۲
۳-۱۲. آزمایشات ۷۳

۳-۱۲-۱. بررسی سایز، مورفولوژی و توزیع اندازه‌ی ذرات ۷۴
۳-۱۲-۲. پراش اشعه‌ی x ۷۵
۳-۱۲-۳. میکروسکوپ الکترونی روبشی ۷۶
۳-۱۲-۴. آنالیز حرارتی ۷۷
۳-۱۲-۵. طیف‌سنجی مادون‌قرمز ۷۷
۳-۱۲-۶. اندازه‌گیری دانسیته ۷۸
۳-۱۲-۷. اندازه‌گیری ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها ۷۹
۳-۱۲-۸. اندازه‌گیری ضریب بار پیزوالکتریسیته ۸۰

فصل۴ - نتایج و تفسیر آن‌ها ۸۲

۴-۱. بررسی نتایج به‌دست‌آمده از تست آنالیز اندازه‌ی ذرات ۸۲
۴-۲. بررسی نتایج به‌دست‌آمده از پراش اشعه‌ی x پودر KNN سنتزشده ۸۵
۴-۳. بررسی رفتار حرارتی مخلوط استوکیومتری پودر مواد اولیه ۹۱
۴-۴. بررسی نتایج به‌دست‌آمده از طیف‌سنجی مادون‌قرمز پودرهای استوکیومتری اولیه و کلسینه‌شده ۹۲
۴-۵. معرفی فرآیندهای کلسیناسیون بهبودیافته و تک‌مرحله‌ای ۹۷
۴-۶. بررسی نتایج به‌دست‌آمده از زینتر نمونه‌های سرامیکی ۱۰۲
۴-۶-۱. بررسی دانسیته‌ی نمونه‌های زینترشده ۱۰۲
۴-۶-۱-۱. دانسیته‌ی نمونه‌های سرامیک KNN زینترشده ۱۰۳
۴-۶-۱-۲. دانسیته‌ی نمونه‌های دوپ‌شده با درصدهای متفاوتی از WO_3 ..... ۱۰۵
۴-۶-۱-۳. دانسیته‌ی نمونه‌های دوپ‌شده با درصدهای متفاوتی از MoO_3 ..... ۱۰۸
۴-۶-۱-۴. دانسیته‌ی نمونه‌های دوپ‌شده با درصدهای متفاوتی از WO_3 ، MoO_3 و TiO_2 ..... ۱۱۰
۴-۶-۲. بررسی نتایج به‌دست‌آمده از پراش اشعه‌ی x نمونه‌های زینترشده ۱۱۰
۴-۶-۲-۱. الگوی پراش اشعه‌ی x سرامیک KNN دوپ‌نشده ۱۱۰
۴-۶-۲-۲. الگوی پراش اشعه‌ی x سرامیک KNN دوپ‌شده با درصدهای متفاوتی از WO_3 .... ۱۱۳
۴-۶-۲-۳. الگوی پراش اشعه‌ی x سرامیک KNN دوپ‌شده با درصدهای متفاوتی از MoO_3... ۱۱۴
۴-۶-۳. بررسی مشاهدات ریزساختاری از نمونه‌های زینترشده ۱۱۵
۴-۶-۳-۱. تصاویر گرفته‌شده از سطح مقطع شکست سرامیک KNN دوپ‌نشده ۱۱۵

۴-۶-۳-۲. تصاویر گرفته‌شده از سطح مقطع شکست سرامیک KNN دوپ‌شده با درصدهای متفاوتی از WO_3 ..... ۱۱۷
۴-۶-۳-۳. تصاویر گرفته‌شده از سطح مقطع شکست سرامیک KNN دوپ‌شده با درصدهای متفاوتی از MoO_3..... ۱۱۹
۴-۶-۴. بررسی خواص الکتریکی نمونه‌های سرامیکی زینترشده ۱۲۰
۴-۶-۴-۱. خواص الکتریکی سرامیک KNN دوپ‌نشده ۱۲۰
۴-۶-۴-۲. خواص الکتریکی سرامیک KNN دوپ‌شده با WO_3..... ۱۲۴
۴-۶-۴-۳. خواص الکتریکی سرامیک KNN دوپ‌شده با MoO_3 .....۱۲۶
۴-۶-۴-۴. خواص الکتریکی سرامیک KNN دوپ‌شده با درصدهای مختلفی از WO_3 ، MoO_3 و TiO_2 ..... ۱۲۷
۴-۶-۴-۵. بررسی خواص الکتریکی نمونه‌های دوپ‌شده در زمان‌های بیشتر زینتر ۱۲۸
فصل۵ - جمع‌بندی و پیشنهادها ۱۳۳
۵-۱. جمع‌بندی..... ۱۳۳
۵-۱-۱. بخش اول: سنتز پودر ۱۳۴
۵-۱-۲. بخش دوم: زینتر نمونه‌ها ۱۳۵
۵-۱-۳. بخش سوم: بررسی‌های فازی و ریزساختاری.....۱۳۶
۵-۱-۴. بخش چهارم: خواص الکتریکی..... ۱۳۷
۵-۲. نتیجه‌گیری ۱۳۸
۵-۳. پیشنهادات برای مطالعات آتی ۱۳۸
منابع و مراجع ۱۳۹
پیوست‌ها ۱۵۰

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول۱-۱. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی برخی کاتیون‌های موجود در ساختار پروسکایت KNN ۱۰
جدول۲-۱. خواص الکترومکانیکی برخی سرامیک‌ها و تک‌کریستال‌های پیزوالکتریک ۱۵
جدول۲-۲. هفت سیستم بلوی و ۳۲ گروه نقطه‌ای ۱۶
جدول۲-۳. یازده گروه نقطه‌ای دارای مرکز تقارن (عدم ارائه‌ی خاصیت پیزوالکتریسیته) . ۱۷
جدول۲-۴. بیست گروه نقطه‌ای دارای خاصیت پیزوالکتریسیته ۱۸
جدول۲-۵. ده گروه نقطه‌ای دارای خاصیت پایروالکتریسیته ۲۰
جدول۲-۶. فاکتور تغییرات برخی ترکیبات خانواده‌ی پروسکایت ۲۵
جدول۲-۷. خواص الکترومکانیکی سرامیک KNN زینترشده با/بدون کمک‌زینتر و روش‌های شکل‌دهی متفاوت ۴۴
جدول۲-۸. مقایسه‌ی خواص پیزوالکتریسیته‌ی دو ترکیب LF4T و PZT4 ..... ۴۸
جدول۲-۹. مقایسه‌ی خواص الکترومکانیکی برخی پیزوسرامیک‌های عاری از سرب با یکدیگر و با PZT..... ۵۴
جدول۳-۱. مواد اولیه‌ی مورد استفاده در این تحقیق به‌همراه برخی ویژگی‌های فیزیکی آن‌ها ۵۷
جدول۳-۲. وزن نهایی هر یک از مواد اولیه جهت سنتز p–KNN و KNN دوپ‌شده با WO_3 ..... ۶۱
جدول۳-۳. وزن نهایی هر یک از مواداولیه جهت سنتز KNN دوپ‌شده با MoO_3 ..... ۶۲
جدول۳-۴. وزن نهایی هر یک از مواد اولیه جهت سنتز KNN دوپ‌شده با WO_3 ، MoO_3 و TiO_2 ..... ۶۳
جدول۴-۱. دانسیته‌ی نمونه‌های مختلف سرامیک KNN سنتزشده با استفاده از فرآیندهای مختلف کلسیناسیون در دماهای زینتر متفاوت..... ۱۰۳

جدول۴-۲. دانسیته‌ی نمونه‌های سرامیکی دوپ‌شده با درصدهای مولی (x) متفاوتی از WO_3 ..... ۱۰۵
جدول۴-۳. دانسیته‌ی تئوری محاسبه‌شده برای درصدهای مولی متفاوتی از دوپنت WO_3 ۱۰۸
جدول۴-۴. دانسیته‌ی نمونه‌های سرامیکی دوپ‌شده با درصدهای مولی (x) متفاوتی از MoO_3 ..... ۱۰۹
جدول۴-۵. دانسیته‌ی تئوری محاسبه‌شده برای درصدهای مولی متفاوتی از دوپنت MoO_3 ..... ۱۰۹
جدول۴-۶. بهترین خواص الکتریکی به‌دست‌آمده از نمونه‌های KNN زینترشده از پودر حاصل از هر یک از فرآیندهای کلسیناسیون ۱۲۱
جدول۴-۷. نتایج گزارش‌شده توسط زو و همکارانش در ساخت سرامیک نایوبات سدیم-پتاسیم (NKN) با / بدون کمک‌زینتر ۱۲۳
جدول۴-۸. خواص الکتریکی اندازه‌گیری‌شده برای نمونه‌های دوپ‌شده با درصدهای مولی مختلفی از WO_3 براساس فرمولاسیون $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}W_x)O_{3+x/2}$..... ۱۲۵
جدول۴-۹. خواص الکتریکی اندازه‌گیری‌شده برای نمونه‌های دوپ‌شده با درصدهای مولی مختلفی از MoO_3 براساس فرمولاسیون $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Mo_x)O_{3+x/2}$..... ۱۲۷
جدول۴-۱۰. دانسیته و خواص الکتریکی سرامیک‌های KNN خالص و دوپ‌شده در زمان‌های مختلف زینتر، ۲ ، ۴ و ۸ ساعت، زینترشده در دمای بهینه‌ی زینتر ۱۲۹

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل۱-۱. دیاگرام فازی تعادلی سیستم $PbZrO_3$–$PbTiO_3$ ۲
شکل۱-۲. وابستگی ضرایب بار پیزوالکتریسیته (d_{33} و d_{31}) و ضریب کوپلینگ محوری (k_r) سرامیک پیزوالکتریک PZT به ترکیب شیمیایی در دمای محیط ۳
شکل۱-۳. دیاگرام فاز $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ در مجاورت مرز چندفازی (MPB) ۳
شکل۲-۱. نمایش پنج گروه نقطه‌ای در سیستم مکعبی ۱۸
شکل۲-۲. دیاگرام ون که نشان می‌دهد چگونه مواد فروالکتریک در تقسیم‌بندی‌های سایر مواد قرار می‌گیرند ۲۱
شکل۲-۳. ساختار کریستالی پروسکایت - دیدگاه اول ۲۳
شکل۲-۴. ساختار کریستالی پروسکایت - دیدگاه دوم ۲۴
شکل۲-۵. ساختار عمومی تنگستن- برنز ۲۷
شکل۲-۶. تصویر شماتیکی از نصف سلول واحد ساختار کریستالی یک ترکیب اوری‌ویلیوس با m=۳ ..... ۲۹
شکل۲-۷. ساختار کریستالی $LiNbO_3$ ۳۱
شکل۲-۸. دیاگرام فازی دوتایی $KNbO_3$–$NaNbO_3$ ۳۴
شکل۲-۹. دیاگرام فازی دوتایی K_2O–Nb_2O_5 ..... ۳۷
شکل۲-۱۰. وابستگی دمایی ثابت دی‌الکتریک در BNT خالص حین گرم‌کردن ۴۶
شکل۲-۱۱. دیاگرام فاز ترکیب BNT–$BaTiO_3$ ۴۶
شکل۲-۱۲. وجود MPB در درصدهای خاصی از Li و Ta در ترکیبات LF1 ، LF2 و LF3 .. ۴۸
شکل۲-۱۳. مقایسه‌ی d_{33} چند پیزوالکتریک عاری از سرب با خانواده‌ی ترکیبات PZT و LF ۴۹

شکل۲-۱۴. وابستگی **الف)** ثابت دی‌الکتریک نسبی-دما و درصد تلفات-دما و **ب)** خواص پیزوالکتریسیته به‌عنوان تابعی از x در ترکیب $(1-x)KNN - xLiNbO_3$ ۵۰
شکل۲-۱۵. وابستگی ثابت دی‌الکتریک ترکیب $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}(Nb,Ta)O_3$ - 0.4 mole % CuO به دما ۵۲
شکل۲-۱۶. اثر افزودن $LiSbO_3$ در کاهش دمای کیوری و دمای استحاله‌ی اورتورمبیک به تتراگونال در ترکیب $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - xLiSbO_3$ ۵۳
شکل۲-۱۷. مقایسه‌ی ضریب d_{33} و k_p سرامیک‌های پیزوالکتریک با/بدون سرب با دمای کیوری آن‌ها ۵۴
شکل۳-۱. نمایی از دستگاه جارمیل استفاده شده در این تحقیق ۶۵
شکل۳-۲. تصویر پودرهای یک و دوبار کلسینه‌شده در دمای ۸۵۰°C با استفاده از فرآیند کلسیناسیون متداول ۶۶
شکل۳-۳. منحنی حرارتی چسب‌سوزی نمونه‌ها ۶۸
شکل۳-۴. تصویری از قرارگیری نمونه‌ها درون کوره به‌منظور انجام فرآیند چسب‌سوزی ... ۶۹
شکل۳-۵. تصویری از کوره‌ی استفاده‌شده در این تحقیق به‌منظور زینتر نمونه‌ها ۷۰
شکل۳-۶. نگه‌دارنده جهت پولیش قرص‌های سرامیکی ساخته‌شده ۷۱
شکل۳-۷. نمایی از فرآیند قطبی‌کردن نمونه‌ای به‌ضخامت ۱/۱mm~ ۷۳
شکل۳-۸. نمایی از نرم‌افزار ***X'Pert HighScore*** جهت بررسی الگوهای پراش اشعه‌ی x..... ۷۵
شکل۳-۹. نمایی از نرم‌افزار تخصصی ***Image Tool*** به‌منظور محاسبه‌ی درصد تخلخل ریزساختارها ۷۶
شکل۳-۱۰. امکانات لازم برای اندازه‌گیری دانسیته به‌روش ارشمیدس با استفاده از ترازوی دیجیتالی ۷۹
شکل۳-۱۱. نمایی از دستگاه LCR متر استفاده‌شده در این تحقیق ۸۰
شکل۳-۱۲. تصویری از دستگاه d_{33}- متر استفاده‌شده در این تحقیق ۸۰
شکل۳-۱۳. شمایی از تجهیزات استفاده‌شده در این تحقیق به‌منظور بررسی نحوه‌ی وابستگی ثابت دی‌الکتریک به دما ۸۱
شکل۴-۱. تست PSA از پودر دو ساعت آسیاب‌کاری سایشی شده‌ی Na_2CO_3..... ۸۳
شکل۴-۲. تست PSA از پودر دو ساعت آسیاب‌کاری سایشی شده‌ی K_2CO_3..... ۸۳
شکل۴-۳. تست PSA از پودر دو ساعت آسیاب‌کاری سایشی شده‌ی Nb_2O_5..... ۸۴
شکل۴-۴. تست PSA از پودر چهار ساعت آسیاب‌کاری سایشی شده‌ی Nb_2O_5 ..... ۸۴

شکل۴-۵. تست PSA از پودر دوبار کلسینه و سه ساعت آسیاب‌کاری سایشی شده‌ی KNN ۸۵
شکل۴-۶. تصویر SEM از پودر KNN دوبار کلسینه‌شده در دمای ۸۵۰°C و سه ساعت آسیاب‌کاری سایشی شده ۸۵
شکل۴-۷. الگوی پراش اشعه‌ی x پودر KNN یک و دوبار کلسینه‌شده در دمای ۸۰۰°C ... ۸۶
شکل۴-۸. الگوی پراش اشعه‌ی x پودر KNN یک‌بار کلسینه‌شده در دمای ۸۵۰°C ۸۷
شکل۴-۹. الگوی پراش اشعه‌ی x پودر KNN دوبار کلسینه‌شده در دمای ۸۵۰°C ۸۷
شکل۴-۱۰. الگوی پراش اشعه‌ی x پودر KNN دوبار کلسینه‌شده در دمای ۹۵۰°C ۸۸
شکل۴-۱۱. الگوی پراش اشعه‌ی x پودر KNN دوبار کلسینه‌شده در دمای ۱۰۵۰°C ۸۸
شکل۴-۱۲. الگوی پراش اشعه‌ی x فاز $KNbO_3$ (PDF # 32 – 0822) ۸۹
شکل۴-۱۳. تصویر شماتیکی از مدل کلسیناسیون دو مرحله‌ای ارائه‌شده توسط ناگاتا و همکارانش برای سنتز پودر $KNbO_3$..... ۹۰
شکل۴-۱۴. رفتار حرارتی پودر استوکیومتری مواد اولیه‌ی Na_2CO_3 ، K_2CO_3 و Nb_2O_5 جهت سنتز فاز KNN ۹۲
شکل۴-۱۵. آنالیز FTIR از پودر استوکیومتری مخلوط مواد اولیه‌ی Na_2CO_3 ، K_2CO_3 و Nb_2O_5..... ۹۳
شکل۴-۱۶. آنالیز FTIR از پودر KNN یک بار کلسینه‌شده در دمای ۸۵۰°C..... ۹۴
شکل۴-۱۷. آنالیز FTIR از پودر KNN دوبار کلسینه‌شده در دمای ۸۵۰°C..... ۹۴
شکل۴-۱۸. آنالیز FTIR از پودر KNN دوبار کلسینه‌شده در دمای ۹۵۰°C..... ۹۵
شکل۴-۱۹. آنالیز FTIR از پودر KNN دوبار کلسینه‌شده در دمای ۱۰۵۰°C ۹۵
شکل۴-۲۰. آنالیز FTIR انجام‌شده از تمام پودرها در بازه‌ی طول‌موج $1000-400\ cm^{-1}$..... ۹۶
شکل۴-۲۱. الگوی پراش اشعه‌ی x پودر KNN به‌دست‌آمده از مرحله‌ی اول فرآیند کلسیناسیون بهبودیافته در دمای ۸۵۰°C..... ۹۹
شکل۴-۲۲. الگوی پراش اشعه‌ی x پودر KNN به‌دست‌آمده از مرحله‌ی دوم فرآیند کلسیناسیون بهبودیافته در دمای ۱۰۵۰°C..... ۹۹
شکل۴-۲۳. رژیم حرارتی استفاده‌شده در فرآیند کلسیناسیون تک‌مرحله‌ای ۱۰۰
شکل۴-۲۴. الگوی پراش اشعه‌ی x پودر KNN به‌دست آمده از فرآیند کلسیناسیون تک‌مرحله‌ای ۱۰۰
شکل۴-۲۵. آنالیز FTIR از پودر KNN سنتزشده از فرآیند کلسیناسیون تک‌مرحله‌ای در دمای ۱۰۵۰°C ۱۰۱

شکل۴-۲۶. نمودار دانسیته‌ی اندازه‌گیری‌شده و دانسیته‌ی نسبی سرامیک KNN زینترشده در دماهای مختلف با استفاده از پودر سنتزشده از فرآیند کلسیناسیون متداول ۱۰۴
شکل۴-۲۷. نمودار تغییر دمای بهینه‌ی زینتر نمونه‌ها بر حسب افزایش درصد دوپنت WO_3 ..... ۱۰۶
شکل۴-۲۸. الگوی پراش اشعه‌ی x سرامیک KNN خالص (دوپ‌نشده) زینترشده در دمای ۱۱۲۰°C ۱۱۱
شکل۴-۲۹. الگوی پراش اشعه‌ی x فاز $KNbO_3$ در سه ساختار اورتورمبیک، تتراگونال و مکعبی ۱۱۲
شکل۴-۳۰. الگوهای پراش اشعه‌ی x سرامیک KNN خالص و دوپ‌شده با درصدهای مولی متفاوتی از WO_3 ..... ۱۱۳
شکل۴-۳۱. الگوهای پراش اشعه‌ی x سرامیک KNN خالص و دوپ‌شده با درصدهای مولی متفاوتی از MoO_3 ..... ۱۱۴
شکل۴-۳۲. تصویر سطح مقطع شکست سرامیک KNN بدون افزودنی زینترشده در دمای ۱۱۲۰°C ۱۱۶
شکل۴-۳۳. تصویر سطح مقطع شکست سرامیک $KNN - 0.5\ mol\ \%\ SrCO_3$ ۱۱۷
الف) سرامیک زینترشده در شرایط بهینه‌ی زینتر **ب)** رشد افراطی دانه‌ها ۱۱۷
شکل۴-۳۴. سطح مقطع شکست سرامیک KNN دوپ‌نشده و دوپ‌شده با درصدهای مولی متفاوتی از WO_3 زینترشده در دمای بهینه‌ی زینتر ۱۱۸
شکل۴-۳۵. سطح مقطع شکست سرامیک KNN دوپ‌نشده و دوپ‌شده با درصدهای مولی متفاوتی از MoO_3 زینترشده در دمای بهینه‌ی زینتر ۱۱۹
شکل۴-۳۶. منحنی هیسترزیس پلاریزاسیون- میدان الکتریکی برای سرامیک KNN سنتزشده با استفاده از فرآیند کلسیناسیون متداول زینترشده در دمای بهینه‌ی زینتر..... ۱۲۲
شکل۴-۳۷. وابستگی ثابت دی‌الکتریک نسبی و فاکتور تلفات سرامیک p–KNN به دما . ۱۲۳
شکل۴-۳۸. وابستگی ضرایب بار پیزوالکتریسیته به‌اندازه‌ی دانه در ترکیب $Pb_{0.98}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.92}Nb_{0.004}O_3$ ۱۲۵
شکل۴-۳۹. وابستگی ضریب d_{31} ترکیب $Pb_{0.98}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.92}Nb_{0.004}O_3$ به متوسط اندازه‌ی دانه در دماهای مختلف، ۳۰۰ ، ۱۰۰ و ۱۵K ۱۲۶
شکل۴-۴۰. نمودار تغییرات دانسیته‌ی نسبی برخی سرامیک‌های دوپ‌شده با زمان زینتر ۱۳۰
شکل۴-۴۱. نمودار تغییرات فاکتور تلفات برخی سرامیک‌های دوپ‌شده با زمان زینتر ۱۳۱
شکل۴-۴۲. نمودار تغییرات ضریب بار پیزوالکتریسیته‌ی برخی سرامیک‌های دوپ‌شده با زمان زینتر ۱۳۱