

بررسی اثر آلاینده ۲/۵٪ مولی سرب بر رفتار الکترونگش پیزوسرامیک عاری از سرب (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃

راضیه حیاتی*^۱، محمد علی بهره ور^۲، تورج عبادزاده^۳
(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۲۵، ش.ص: ۱۱۴-۱۰۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۲/۰۲)

چکیده

در این پژوهش رفتار الکترونگش سرامیک‌های بدون سرب (BCCe_xZT) [(Ba_{0.85}Ca_{0.15})_{1-x}Ce_{x/2}](Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ که با استفاده از روش سنتز حالت جامد تهیه شدند، بررسی شد. این سرامیک‌ها در محدوده دمایی ۱۳۵۰-۱۴۵۰°C به مدت ۴ ساعت تف جوشی شدند و نقش آلاینده سرب بر رفتار الکترونگش آن‌ها مطالعه شد. فازهای بلوری و ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از روش‌های پراش اشعه X (XRD) و میکروسکوب الکترونی (SEM) مطالعه شدند و از اندازه‌گیری منحنی‌های هیستریزیس کرنش-میدان و قطبش-میدان در دماهای مختلف برای محاسبه ضرایب الکترونگش استفاده شد. وابستگی دمایی قطبش و کرنش القایی از میدان نشان داد که ضرایب الکترونگش به دست آمده از هر دو نوع قطبش و کرنش تک قطبی و دو قطبی تقریباً با هم برابر است و با توجه به این که دمای کوری ترکیب BCCE_{0.025}ZT در نزدیکی دمای محیط واقع شده است، در کل محدوده دمایی ۲۰°C-۱۱۰ در حدود ۹۰ تا ۱۰۰٪ از قطبش و کرنش القایی به اثر الکترونگش نسبت داده می‌شود. بر اساس نتایج به دست آمده، نمونه BCZT حاوی ۲/۵٪ مولی سرب که در دمای ۱۴۵۰°C تف جوشی شد بزرگ‌ترین ضرایب الکترونگش $Q_{33} = 0.063 \text{ m}^4/\text{C}^2$ و $M_{33} = 3/4 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ را دارا بود که از مقادیر گزارش شده برای انواع ترکیب‌های BZT-50BCT در سایر مقالات بزرگ‌تر بوده و این ترکیب را قابل رقابت با انواع ترکیب‌های بر پایه سرب می‌نماید.

واژه‌های کلیدی: سرامیک بدون سرب BZT-50BCT، CeO₂، فروالکترونیک، الکترونگش.

۱- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران
۲- دانشیار و عضو هیات علمی پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج
۳- استاد و عضو هیات علمی پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج
* - نویسنده مسئول مقاله: r.hayati@yu.ac.ir

پیشگفتار

در سال‌های اخیر، ترکیب‌های بر پایه تیتانات زیرکونات سرب ($(\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3, \text{PZT})$) به دلیل خواص پیزوالکتریک و الکترومکانیکی عالی بیش‌ترین کاربرد را در میان مواد پیزوالکتریک داشته‌اند. به علت سمی بودن سرب و نگرانی‌های زیست محیطی، تلاش‌های گسترده‌ای برای یافتن ترکیب‌های بدون سرب با خواص الکتریکی مشابه انجام گرفته است [۱]. علی‌رغم این‌که تیتانات باریم ($\text{BaTiO}_3, \text{BT}$) اولین ترکیب پیزوالکتریک بدون سرب است که در سال‌های ۴۳-۱۹۴۰ معرفی شد [۲]، در سال‌های اخیر بیش‌ترین حجم مطالعات به خانواده‌های نایوبات‌های قلیایی سدیم-پتاسیم ($(\text{K,Na})\text{NbO}_3$) و تیتانات بیسموت-سدیم ($(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$) اختصاص یافته است. با این‌که این دو گروه از خواص پیزوالکتریک بهتری نسبت به تیتانات باریم برخوردار می‌باشند، همچنان در مقایسه با ترکیب‌های بر پایه PZT خواص پیزوالکتریک ضعیف‌تری از خود نشان می‌دهند [۳].

محلول جامد $(\text{Ba,Zr})\text{TiO}_3-x(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ (xBZT-) از خانواده تیتانات باریم، ترکیب نوپایی است که با داشتن خواص پیزوالکتریک معادل با PZT به یک رقیب جدی برای پیزوالکتریک‌های پایه سرب تبدیل شده است. در سال ۲۰۰۹، لیو و رن^۱ با دست‌یابی به خواص دی‌الکتریک، پیزوالکتریک و فروالکتریک قابل توجه برای ترکیب $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$ ، موج جدیدی در توسعه پژوهش در این خانواده از ترکیب‌های بدون سرب ایجاد کردند [۴]. بعضی از محققین معتقدند که ضرایب الکتروتنگش بزرگ و رفتار پیزوالکتریک ذاتی عامل افزایش خواص پیزوالکتریک در سرامیک‌های BCZT می‌باشد [۵]؛ این در حالی است که گروهی دیگر بخش غیر ذاتی اثر پیزوالکتریک و عواملی چون نرم‌شدگی الاستیک، قطبش پسماند بزرگ و انرژی ناهمسانگردی کوچک در اطراف ناحیه مرزی چند فازی را دلیل این رفتار می‌دانند [۶]. الکتروتنگش^۲ یک پدیده الکترومکانیکی بنیادی در مواد عایق یا دی‌الکتریک‌ها می‌باشد و به صورت کرنش القایی

(S) در اثر اعمال میدان الکتریکی (E) یا قطبش (P) که متناسب با مجذور میدان یا قطبش است تعریف می‌شود:

$$^2E \cdot M = PQ = S \quad (1)$$

که در این رابطه Q و M ضرایب الکتروتنگش هستند [۷]. با داشتن مقدار ضریب Q_{33} می‌توان ضریب میدانی الکتروتنگش M_{33} را با استفاده از رابطه $M_{33} = Q_{33}\epsilon_{33}^2$ محاسبه کرد که در این رابطه ϵ_{33} ثابت دی‌الکتریک (گذردهی نسبی) در دمای محیط است و نباید با گذردهی مطلق که توسط رابطه زیر با ثابت دی‌الکتریک و گذردهی فضای آزاد ارتباط دارد، اشتباه گرفته شود.

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2)$$

در مواد فروالکتریک با ساختار پروسکایت، اثر پیزوالکتریک وابسته به رفتار الکتروتنگش، قطبش خودبه‌خود و پاسخ دی‌الکتریک ماده است. بر این اساس بخش ذاتی ضریب پیزوالکتریک d_{33} به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$d_{33} = 2P_S \epsilon_{33} Q_{33} \quad (3)$$

که در این رابطه، d_{33} ضریب بار پیزوالکتریک، P_S قطبش خودبه‌خودی، ϵ_{33} ثابت دی‌الکتریک و Q_{33} ضریب الکتروتنگش می‌باشد [۵]. طبق گفته جاف^۳، کدی^۴ در کتاب قدیمی پیزوالکتریسیته، به روشنی تفاوت بین الکتروتنگش و اثر پیزوالکتریک را بیان کرده است. در الکتروتنگش تغییر طول ایجاد شده در اثر اعمال میدان الکتریکی مستقل از علامت میدان بوده و در مقابل در پیزوالکتریسیته، تغییر ابعاد در ناحیه الاستیک (میدان‌های الکتریکی خیلی کوچک‌تر از میدان پسماندزدا E_C) رابطه خطی با میدان دارد و با تغییر جهت میدان جهت تغییر طول نیز عوض می‌شود [۸]. کرنش القایی با میدان در میدان‌های بزرگ‌تر از میدان پسماندزدا و در محدوده دمایی فروالکتریک نیز مستقل از علامت میدان و در نتیجه ماهیتاً از نوع الکتروتنگشی می‌باشد [۹].

4 -Cady

1- Liu & Ren

2 Electrostriction

3 -Jaffee

به شرکت Alfa-Aesar بودند، عبارتند از: کربنات باریم (۹۹٪/۸)، کربنات کلسیم (۹۹/۵٪)، اکسید تیتانیوم (۹۹٪/۶)، اکسید زیرکونیوم (۹۹/۵٪) و اکسید سرب (۹۹٪/۹). مواد اولیه مطابق فرمول بندی $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})_1$ $(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ با مقدار $x=5$ ، معادل ۲/۵٪ مولی سرپا که از این پس تحت عنوان $\text{BCCe}_{0.025}\text{ZT}$ از آن نام برده می‌شود، توزین شدند. مخلوط سازی و خردایش توسط آسیاب سیاره‌ای درون ظروف استوانه‌ای پلی اتیلنی با استفاده از گلوله‌های زیرکونیایی و در محیط اتانول به مدت ۵ ساعت انجام شد. سپس محتویات ظروف در خشک کن با دمای 90°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و فرایند کلسیناسیون در دمای 1250°C به مدت ۳ ساعت انجام گردید. یک مرحله خردایش مجدد بر روی پودرهای حاصل از کلسیناسیون انجام شد. سپس پودرهای سنتز شده با اعمال فشار اولیه به صورت قرص‌هایی با قطر ۱۰ mm و ضخامت حدود ۱/۵ mm شکل‌دهی شدند و با استفاده از دستگاه اعمال فشار ایزواستاتیک سرد (CIP 100 E, Paul-Otto Weber GmbH, Remshalden, Germany) فشار نهایی 300 MPa بر نمونه‌ها اعمال شد. نمونه‌ها در بوته‌های زیرکونیایی در پوشیده در محدوده دمایی 1350°C - 1450°C به مدت ۴ ساعت تف جوشی شدند.

نمونه‌هایی با ضخامت نهایی ۱ mm تهیه و چگالی آن‌ها با استفاده از روش ارشمیدس اندازه گیری شد. شناسایی ساختار بلوری فازهای موجود با استفاده از تکنیک پراش اشعه X (D8 Advance, Bruker Inc., Germany) با تابش $\text{Cu } \alpha$ ، گام‌های 0.2° و زمان نگهداری ۱ ثانیه انجام و به کمک نرم افزار X-pert high score فازهای موجود و ساختار بلوری آن‌ها ارزیابی شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM; Model MIRA3 XMU, TESCAN, Czech Republic) سطوح پولیش شده نمونه‌های موجود مورد بررسی قرار گرفت. به منظور اندازه گیری خواص الکتریکی، سطوح نمونه‌ها با استفاده از خمیر نقره (Silver paste, Gwent group of companies, Gwent, United Kingdom) الکتروگذار و برای حصول

ثابت دی الکتریک سرامیک‌های BCZT قابل مقایسه با انواع PZT نرم می‌باشد؛ اما مقدار قطبش خودبه خودی در این دسته از فروالکتریک‌ها کم‌تر از مقادیر گزارش شده برای انواع PZT می‌باشد $(20\ \mu\text{C}/\text{cm}^2)$ برای BZT-50BCT در مقایسه با $35\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ برای ترکیب PZT نوع (P5H). لی^۱ و همکاران یکی از دلایل ضرایب پیزوالکتریک بزرگ ترکیب BCZT (که قابل مقایسه با انواع PZT نرم می‌باشد) را ضرایب الکتروتنگش قابل ملاحظه آن برشمردند که از انواع ترکیب‌های PZT بیش‌تر می‌باشد [۵].

ضریب الکتروتنگش بزرگ ترکیب‌های BZT-xBCT ضرورت بررسی کاربردهای الکتروتنگشی این ماده را بیان می‌کند. طبق بررسی‌های انجام شده، تاکنون مطالعات اندکی بر روی رفتار الکتروتنگش ترکیب‌های BZT-xBCT گزارش شده است. فای^۲ و همکاران رفتار الکتروتنگش را در سرامیک‌های $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{TiO}_3$ بررسی و بیش‌ترین ضریب Q را برای $x=0.25$ گزارش کردند [۱۰]. لی و همکاران نیز اثر الکتروتنگش را در ترکیب BZT-50BCT آلاینده شده با مقادیر ۱ و ۲٪ اتمی Fe^{3+} بررسی کردند. طبق نتایج آن‌ها، اضافه کردن Fe_2O_3 تأثیری بر افزایش ضریب Q در دمای محیط نداشت؛ اما ثابت دی الکتریک بزرگ این ترکیب‌ها در نزدیکی دمای کوری، منجر به ضرایب الکتروتنگش M_{33} بزرگ برای BZT-50BCT آلاینده شده با Fe^{3+} شد [۵].

در این تحقیق، سرامیک‌های $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})_1$ $(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ $x\text{Ce}_{x/2}$ در محدوده دمایی 1350°C - 1450°C تف جوشی شدند و تأثیر آلاینده سرپا (۲/۵٪ مولی) بر رفتار فروالکتریک و ضرایب الکتروتنگش این سرامیک‌ها بررسی شد. وابستگی دمایی ضرایب الکتروتنگش نیز در محدوده دمایی 100°C - 22°C بررسی گردید و سهم کرنش پیزوالکتریک به طور کمی از الکتروتنگش جدا شد.

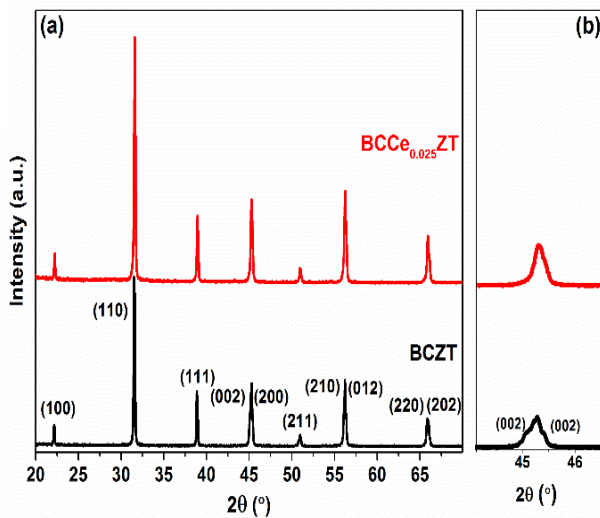
مواد و روش‌ها

ترکیب BCZT با استفاده از روش متداول سنتز حالت جامد تهیه شد. مواد اولیه مورد استفاده که همگی متعلق

2-Fai

1-Li

مکعبی مشاهده می‌شود که این امر نشان دهنده تغییر ساختار بلوری و انحراف کم‌تر ساختار در این نمونه می‌باشد. بررسی‌های اولیه با روش پالایش ریتولد (Rietveld Refinement) با استفاده از پرونده‌های اطلاعات بلورشناسی^۲ مربوط به فازهای مختلف ترکیب تیتانات باریم (مکعبی (۱۵۰۷۷۵۷)، تتراگونال (۱۵۲۲۱۲۸) و اورتورمبیک (۹۰۱۴۴۹۲)) و در محدوده $\theta = 20-60^\circ$ انجام شد.



شکل ۱. (a) الگوی پراش اشعه‌ی X نمونه‌های BCZT خالص و $BCCe_{0.025}ZT$ که در دمای $1350^\circ C$ تف جوشی شدند، (b) پیک گسترده شده زوایای $47^\circ - 44^\circ$

نتایج به دست آمده حاکی از آن بود که در نمونه BCZT خالص ترکیبی از دو فاز اورتورمبیک و تتراگونال وجود دارد؛ اما نمونه $BCCe_{0.025}ZT$ از فاز تتراگونال با تتراگونالیت تقریباً ۱ تشکیل شده است که یک فاز شبه مکعبی محسوب می‌شود.

اطمینان از اتصال اهمیک در دمای $400^\circ C$ به مدت ۱ ساعت حرارت دهی شدند. تغییرات قطبش و کرنش با میدان الکتریکی توسط مدار ساینر-تاور^۱ اصلاح شده و مجهز به یک سنسور جابجایی نوری (Model D63, Philtec Inc., Annapolis, USA) با استفاده از سیگنال‌های مثلثی یک قطبی و دو قطبی 3 kV/mm و در فرکانس ۱ هرتز بررسی گردید و تغییرات دمایی منحنی‌های P-E و S-E با استفاده از دستگاه تجاری ارزیابی خواص پیزوالکتریک (aix-ACCT, Germany) اندازه‌گیری شد. تغییرات نفوذپذیری با دما با استفاده از دستگاه امپدانس آنالایزر (Precision LCR Meter 4192A, Hewlett-Packard, California, USA) مجهز به یک کوره باکسی دقیق (LE 4/11/R6, Nabertherm GmbH, Lilienthal, Germany) در محدوده دمایی و فرکانسی به ترتیب $200-22^\circ C$ و $1\text{ Hz} - 10^6$ اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش اشعه X نمونه‌های BCZT خالص و $BCCe_{0.025}ZT$ (حاوی ۲/۵٪ مولی سرب) در دمای تف جوشی $1350^\circ C$ را نشان می‌دهد. هر دو نمونه از فاز پروسکایت BCZT تشکیل شدند و هیچ فاز ثانویه‌ای در الگوی پراش مشاهده نشد. در نتیجه می‌توان استنباط کرد که حلالیت Ce در ترکیب BCZT بیش از ۲/۵٪ مولی می‌باشد. طبق مقالات، حد حلالیت Ce در ترکیب BT به مکان جانشینی سرب وابسته می‌باشد. حد حلالیت Ce^{2+}/Ce^{4+} در ترکیب $(Ba_{1-x}Ce_x)TiO_3$ با جانشینی سرب در مکان A ساختار، حدود ۸-۷٪ مولی گزارش شده است، در حالی که بیشینه حلالیت سرب در ترکیب $Ba(Ce_yTi_{1-y})O_3$ با جانشینی سرب در مکان B ساختار، حدود ۳۰٪ مولی می‌باشد [۱۱، ۱۲]. همان طور که در تصاویر شکل b-۱ مشاهده می‌شود، در الگوهای پراش گسترده زوایای $47^\circ - 44^\circ$ نمونه BCZT خالص شکافت پیک‌ها که نشان دهنده هم پوشانی چندین پیک و وجود رفتار فروالکتریک در ماده می‌باشد، قابل ملاحظه است؛ اما در نمونه حاوی ۲/۵ درصد مولی سرب تنها تک پیک مربوط به فاز شبه

² -CIF (Crystallographic Information File)

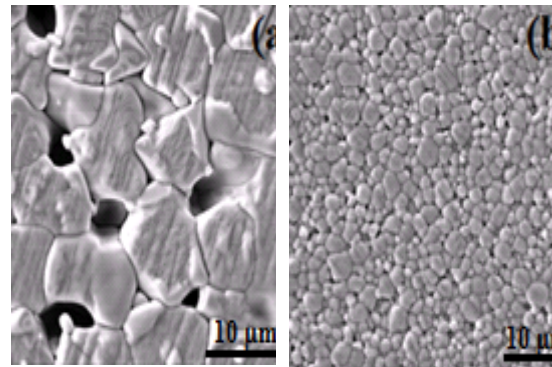
¹ - Sawyer Tower

جوشی ۱۳۵۰، ۱۴۰۰ و ۱۴۵۰°C در بازه فرکانس ۱MHz-۱۰۰Hz را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، دمای کوری به نزدیکی دمای محیط انتقال یافته و در این بازه دمایی اثری از سایر گذارهای فازی مشاهده نمی‌شود.

بیشینه مقدار نفوذپذیری اگرچه از ترکیب BCZT خالص کم‌تر است؛ ولی چون دمای کوری در دمای محیط واقع شده است، ثابت دی الکتریک این ماده در دمای محیط بسیار بیش‌تر از BCZT خالص می‌باشد. طبق گفته هائو^۱ و همکاران [۱۵] کاهش دمای کوری به تنش بیش‌تر در نمونه‌های ریزدانه نسبت داده می‌شود که در اثر استحاله فازی از فاز پارالکتریک به فروالکتریک به وجود می‌آید. تغییرات دمای کوری عمدتاً به تحولات ساختاری و اعوجاج شبکه بلوری پروسکایت مربوط می‌باشد و هر عاملی که نسبت c/a در ساختار تتراگونال را کاهش دهد، باعث کم شدن دمای کوری می‌شود و افزایش تتراگونالیت به افزایش دمای کوری همراه می‌باشد. این تغییرات در تتراگونالیت به آلییدن یون‌های غیر هم ظرفیت و یا با ریز شدن قابل ملاحظه اندازه دانه‌ها ایجاد می‌شود. با افزایش دمای تف جوشی بیشینه مقدار ثابت دی الکتریک در هر سه دما تقریباً برابر می‌باشد؛ ولی مقدار ε در دمای اتاق با افزایش دمای تف جوشی افزایش یافت و در نمونه تف جوشی شده در دمای ۱۴۰۰°C به بیشینه رسید. به علاوه، وابستگی فرکانسی قابل ملاحظه و درجه واهلشگری حدود ۱۰°C وجود رفتار واهلشگری در این ترکیبها را تایید می‌کند. این رفتار به خوبی با نتایج گزارش شده برای ترکیب‌های $Ba(Ce_xTi_{1-x})O_3$ هم‌خوانی دارد [۱۶، ۱۷]. رابطه کوری- وایس اصلاح شده که توسط اوچینو و نامورا^۲ [۱۸] برای بیان رفتار نفوذی یک فروالکتریک نرمال یا واهلشگر پیشنهاد شده است، به صورت زیر است:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T-T_m)^{\gamma}}{C_1} \quad T > T_m \quad (4)$$

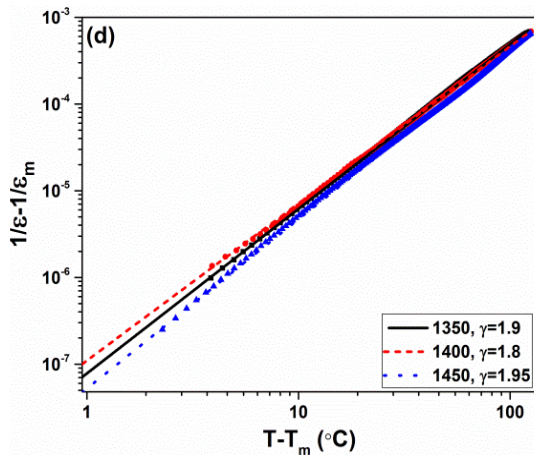
که در این رابطه T_m و C به ترتیب دمای بیشینه نفوذپذیری و ثابت کوری-وایس می‌باشند. در حالی که $\gamma=1$ بیانگر یک



شکل ۲- تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه‌های BCZT خالص و $BCC_{0.025}ZT$ تف جوشی شده در دمای ۱۳۵۰°C به مدت ۴ ساعت

شکل ۲ تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه‌های BCZT خالص و $BCC_{0.025}ZT$ را با هم مقایسه می‌کند. این تصاویر از سطوح پولیش و سونش حرارتی شده این نمونه‌ها تهیه شده است. همان طور که مشاهده می‌شود با آلییدن ۲/۵٪ مولی سریا، (شکل (b)) ساختار نسبت به BCZT خالص (شکل (a)) متراکم‌تر شده و ریزساختار در مقایسه با BCZT خالص دانه ریز شده است. میانگین اندازه دانه از $1.4 \mu m$ برای BCZT خالص به حدود $1.5 \mu m$ در نمونه $BCC_{0.025}ZT$ کاهش یافت. در سرامیک‌های بر پایه تیتانات باریم، اندازه دانه و ریزساختار شدیداً به ماهیت آلاینده‌ها و غلظت آن‌ها وابسته می‌باشد. آلاینده‌های دهنده، باعث ایجاد جاهای خالی کاتیونی می‌شوند و بر اساس نتایج هوانگ و همکاران [۱۳] مقادیر کم آلاینده‌های دهنده، باعث افزایش اندازه دانه شده و در غلظت‌های بیش‌تر ناخالص دهنده، بواسطه مکانیزم جبران بار بوسیله جاهای خالی، اندازه دانه کاهش می‌یابد. در این تحقیق نیز افزودن مقدار قابل توجه سریا ضمن تغییر ساختار بلوری، باعث ریزدانه شدن ساختار BCZT شده است. چگالی نمونه‌ها با افزودن سریا افزایش یافت و از مقدار $5/32 g/cm^3$ برای BCZT خالص به مقدار $5/52 g/cm^3$ برای $BCC_{0.025}ZT$ رسید [۱۴].

شکل ۳ نمودارهای تغییرات نفوذپذیری دی الکتریک با دما برای نمونه‌های $BCC_{0.025}ZT$ در دماهای تف



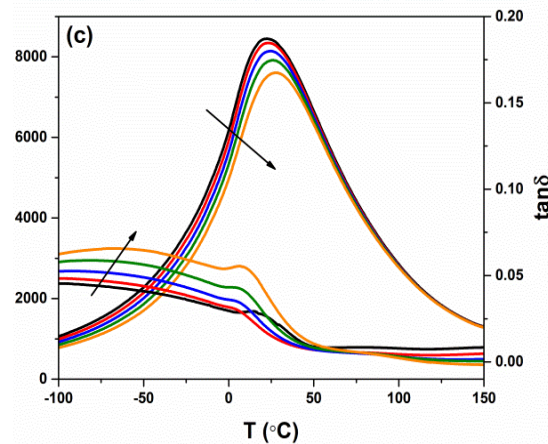
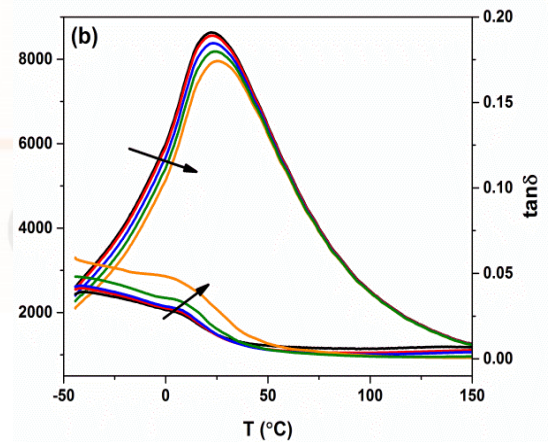
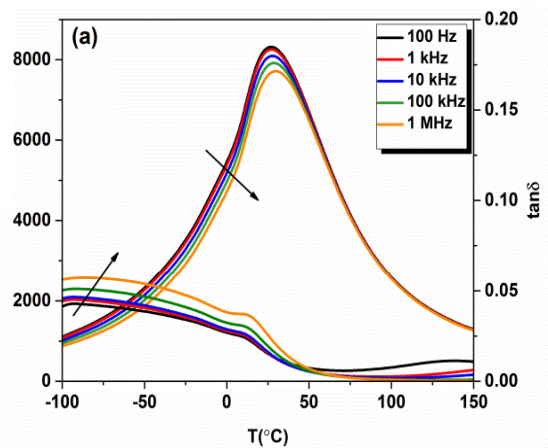
شکل ۳- نمودارهای تغییرات نفوذپذیری دی الکتریک با دما برای نمونه‌ی $BCCe_{0.025}ZT$ در دماهای تف جوشی مختلف، (a) $1350^\circ C$ ، (b) $1400^\circ C$ و (c) $1450^\circ C$ و نمودار (d) تغییرات $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ بر حسب $\ln(T - T_m)$ برای نمونه‌های $BCCe_{0.025}ZT$. داخل شکل مقادیر γ که با استفاده از شیب خطوط بدست آمده اند نشان داده شده اند (جهت پیکان‌ها در اشکال (a) تا (c) افزایش فرکانس را نشان می‌دهد).

مقدار عددی به دست آمده برای توان بحرانی γ در بازه‌ی $1/8 - 1/95$ می‌باشد که به خوبی با رفتار واهلشگری نمودارهای $\epsilon - T$ هم‌خوانی دارد. رفتار واهلشگری نمونه‌ی $BCCe_{0.025}ZT$ در دمای $1450^\circ C$ مشابه رفتار ترکیب $Ba(Ti_{0.8}Ce_{0.2})O_3$ با مقدار 20% مولی سریم و مقادیر $\gamma = 2$ و درجه‌ی واهلشگری 10° ΔT_{rel} می‌باشد [۱۶]. گروه دیگری نیز مقدار $\gamma = 1/95$ برای ترکیب $Ba(Ti_{0.8}Ce_{0.2})O_3$ گزارش کردند [۱۷].

نمودارهای شکل ۴ (a-c) تغییرات قطبش و کرنش با میدان الکتریکی برای نمونه‌های آلاینده شده با $2/5\%$ مولی CeO_2 را نشان می‌دهند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، این نمونه‌ها از هیستریزس قطبش و کرنش کوچکی (خواص فروالکتریک ضعیف‌تر از BCZT خالص) برخوردارند و همین حلقه‌های باریک، آن‌ها را برای کاربرد الکتروتنگش مستعد می‌سازد.

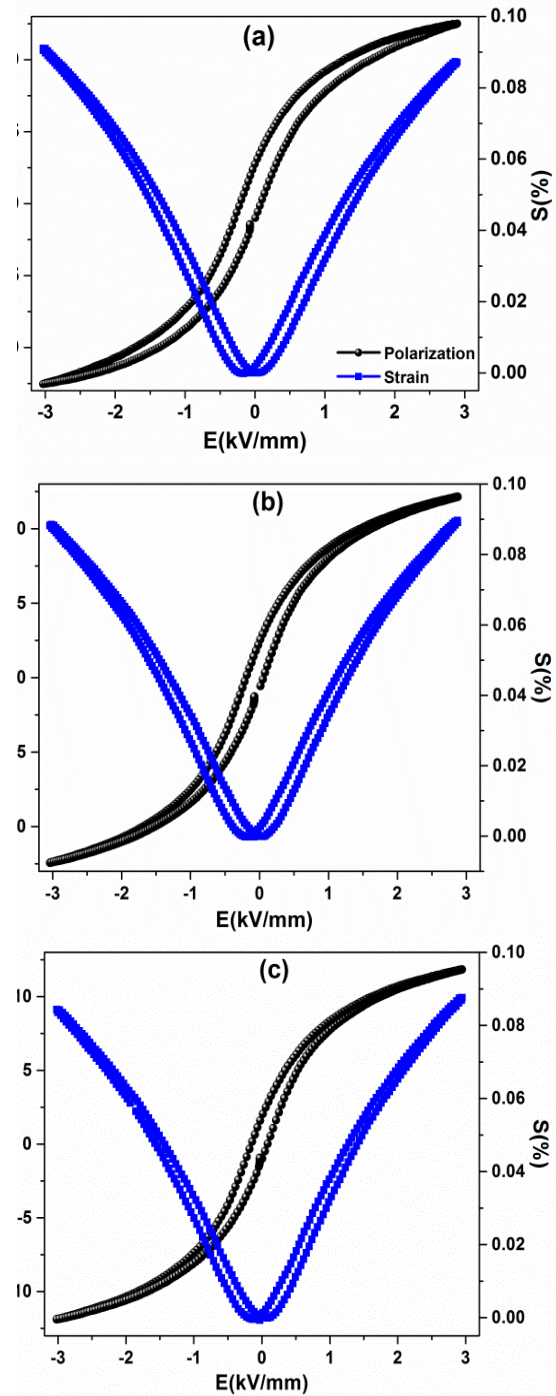
گذار فازی تیز است که از قانون کوری-وایس تبعیت می‌کند، برای یک گذار فازی بسیار نفوذی با انحراف زیاد از قانون کوری-وایس، $\gamma = 2$ است.

شکل ۳-d نمودارهای تغییرات لگاریتم $(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ بر حسب لگاریتم $(T - T_m)$ برای نمونه‌های $BCCe_{0.025}ZT$ در دماهای تف جوشی مختلف را نشان می‌دهد.



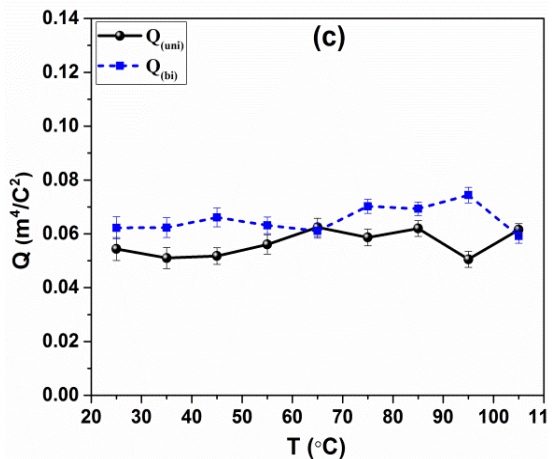
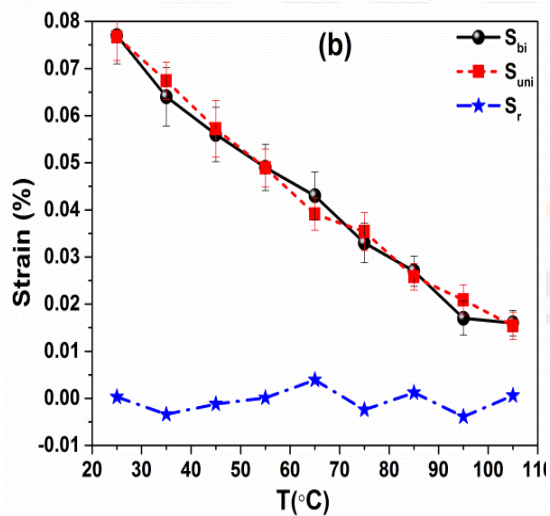
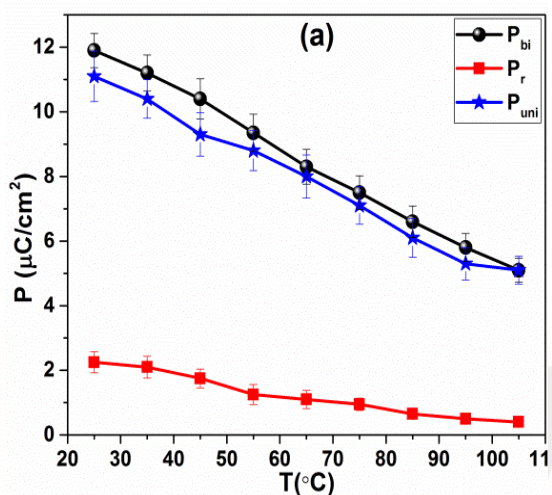
نمونه‌های $BCCe_{0.025}ZT$ ریزدانه به علت داشتن حجم زیادی از مناطق مرزدانه‌ای که از نظر خواص فروالکتریک غیر فعال هستند، خواص فروالکتریک و پیزوالکتریک ضعیف‌تری از خود نشان می‌دهند. طبق نتایج به دست آمده از الگوهای XRD، یون‌های سریم وارد شبکه BCZT می‌شوند و به علت تفاوت شعاع یونی و ظرفیت یون Ce^{4+} با کاتیون‌های مکان A و B، در مقادیر زیاد سریم نظم بلند برد فروالکتریک تحت تاثیر قرار می‌گیرد. این بی نظمی ناشی از جانشینی یون‌ها، منجر به کاهش تقارن شبکه بلوری و اعوجاج کم‌تر ساختار در مقایسه با BCZT خالص می‌شود. تغییرات ساختاری حاصل شده، باعث ایجاد رفتار نفوذی و واهلشگری می‌شود که در مبحث خواص دی الکتریک به طور کامل به آن اشاره شد. به‌علاوه در نمونه‌های ریزدانه به علت حضور سامان‌های 180° و عدم وجود دیواره‌های 90° انرژی سیستم افزایش یافته است و تنش‌های ناشی از آن، باعث تضعیف خواص فروالکتریک این نمونه‌ها می‌شود [۱۵، ۱۹]. ژائو^۱ و همکاران قطبش باقی مانده‌ی کوچک‌تر ترکیب BCZT با افزایش مقدار Zr را به عوامل مختلفی از جمله کاهش جابجایی جهت‌دار یون‌های Ti^{4+} در مرکز هشت وجهی‌های اکسیژن با وارد شدن یون‌های Zr^{4+} و تغییرات ساختاری در شبکه پروسکایت BCZT نسبت دادند [۱۰]. با این حال، مطالعات ساختاری بیشتری برای بررسی دقیق‌تر اعوجاج‌های شبکه $BCCeZT$ لازم می‌باشد.

در این پژوهش، ضریب الکتروتنگش Q با داشتن مقادیر کرنش (S) و قطبش (P) از فرمول $S=QP^2$ و ضریب میدانی الکتروتنگش (M_{33}) با استفاده از رابطه $M_{33}=Q_{33}E_{33}^2$ محاسبه گردید. بنابراین اگر ماده‌ای ضریب Q و مقدار ثابت دی الکتریک بزرگی در دمای محیط داشته باشد، ضریب الکتروتنگش M آن بزرگ خواهد بود. دی الکتریک‌هایی که دمای کوری آن‌ها در نزدیکی دمای محیط واقع شده است، ثوابت دی الکتریک بزرگی در دمای اتاق خواهند داشت و کاندیدای خوبی برای کاربردهای الکتروتنگش خواهند بود. برای محاسبه ضریب الکتروتنگش از منحنی‌های S-P یا

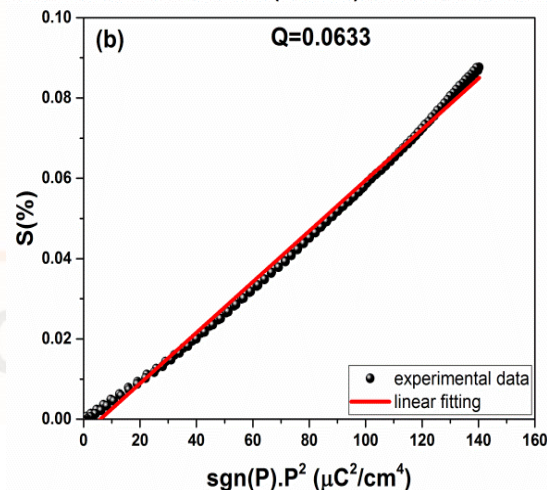
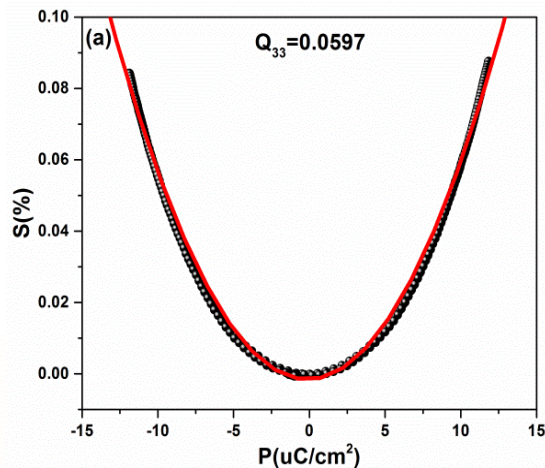


شکل ۴- نمودارهای تغییرات قطبش و کرنش با میدان الکتریکی برای نمونه‌ی $BCCe_{0.025}ZT$ در دماهای تف جوشی مختلف، (a) $1350^\circ C$ ، (b) $1400^\circ C$ و (c) $1450^\circ C$

الکتروتنگش نمونه $BCCe_{0.025}ZT$ تف جوشی شده در دمای $1450^{\circ}C$ در محدوده دمایی $25-105^{\circ}C$ بررسی شده است. همان گونه که در شکل ۶ (a) مشاهده می شود، مقادیر قطبش تک قطبی و دو قطبی و پسماند در کل محدوده دمایی با افزایش دما، کاهش می یابد.



S-P² استفاده می شود. همان گونه که در شکل ۵ مشاهده می شود، در حالت اول بعد از قرار دادن داده های تجربی در تابع درجه ۲، ضریب درجه ۲ معادل با ضریب الکتروتنگش است و در حالتی که از توان دوم P استفاده شود، شیب خط رسم شده برابر با ضریب الکتروتنگش است.

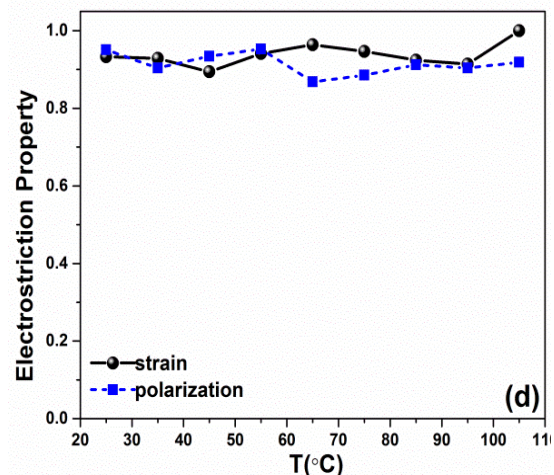


شکل ۵- نمودارهای تغییرات کرنش با قطبش مربوط به نمونه $BCCe_{0.025}ZT$ در دمای تف جوشی $1450^{\circ}C$ از این نمودارها برای محاسبه ضریب الکتروتنگش Q استفاده شده است

برای به دست آوردن بازه دمایی مناسب برای کاربرد الکتروتنگش لازم است اندازه گیری های خواص فروالکتریک در بازه دمایی گذارهای فروالکتریک-پاراالکتریک انجام شود و برای درک بهتر رفتار الکتروتنگش، سهم کرنش القایی پیزوالکتریک از الکتروتنگش جدا شود. در شکل ۶ رفتار

است. بر خلاف نمونه‌های BCZT خالص [۱۴]، در این نمونه ضرایب الکتروتنگش به دست آمده از هر دو نوع قطبش و کرنش تقریباً با هم برابر است و در کل محدوده دمایی اندازه‌گیری نیز از نوسانات کمی برخوردار هستند.

با توجه به این که در دماهای بالاتر از T_c مقادیر قطبش و کرنش پسماند ناچیز می‌باشد، پارامترهای کرنش و قطبش در دو حالت تک‌قطبی و دوقطبی تقریباً از مقادیر یکسانی برخوردار می‌باشند. طبق گفته‌ی پارک^۱ و همکاران [۲۱]، پس از اعمال میدان، قطبش القایی از میدان الکتریکی نشان دهنده میزان جابه‌جایی اتم‌های مکان B ساختار پروسکایت ABO_3 از حالت تعادلی‌شان می‌باشد و کرنش القایی از میدان میزان اعوجاج شبکه بلوری تحت میدان الکتریکی اعمالی را نشان می‌دهد. با کاهش دما از دمای کوری، به علت کوچک‌تر شدن فضای در اختیار اتم B، طول ممان دوقطبی کاهش یافته، به ازای مقدار ثابت بار الکتریکی مقدار بردار قطبش P_{uni} کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، برای حفظ قطبش به ازای واحد میدان الکتریکی، کرنش ناشی از میدان (S_{uni}) بزرگ‌تر می‌شود [۲۱]. به همین دلیل انتظار داریم با کاهش دما از دمای کوری، مقدار ضریب Q_{uni} افزایش یابد. شکل ۶ (d) سهم الکتروتنگش در قطبش و کرنش القایی از میدان را در کل محدوده دمایی نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در کل محدوده دمایی در حدود ۹۰ تا ۱۰۰٪ از قطبش و کرنش القایی به اثر الکتروتنگش نسبت داده می‌شود. با توجه به این که ترکیب $BCCe_{0.025}ZT$ از رفتار واهلشگری نیز برخوردار می‌باشد، در فروالکتریک‌های واهلشگر به علت حضور مناطق نانویی قطبی (PNRها)، قطبش کل در نزدیکی دمای برنز^۲ (دمایی که در آن در یک ماده فروالکتریک که قبلاً در حالت پارا الکتریک بوده است، مناطق نانویی قطبی ایجاد می‌شود) صفر می‌باشد؛ اما پارامترهایی که با توان دوم قطبش در ارتباط هستند، از جمله الکتروتنگش، از مقدار قابل توجهی برخوردارند. مقادیر ضرایب الکتروتنگش محاسبه شده برای نمونه‌های $BCCe_{0.025}ZT$ در دماهای تف جوشی مختلف در جدول ۱ نشان داده شده است.



شکل ۶- نمودارهای مربوط به رفتار الکتروتنگش نمونه‌ی $BCCe_{0.025}ZT$ تف جوشی شده در دمای $1450^{\circ}C$ ،
(a) تغییرات قطبش تک قطبی، دو قطبی و پسماند،
(b) تغییرات کرنش تک قطبی، دوقطبی و پسماند،
(c) ضرایب الکتروتنگش محاسبه شده از قطبش و کرنش تک قطبی و دوقطبی و (d) سهم الکتروتنگش محاسبه شده با استفاده از مقادیر قطبش و کرنش در محدوده‌ی دمایی $105-25^{\circ}C$

با توجه به این که دمای کوری این ترکیب در دمای محیط قرار دارد، تمام اندازه‌گیری‌ها در ناحیه پارا الکتریک انجام شده است و حتی در دماهای بالاتر از دمای کوری نیز مقدار P_r صفر نمی‌باشد. گفته می‌شود که تنها در میدان‌های الکتریکی کوچک‌تر از E_c مقدار P_r صفر می‌شود [۲۰] و چون این اندازه‌گیری‌ها در میدان‌های $3kV/mm$ انجام شده است، حتی در دماهای بیش‌تر از T_c نیز مقدار P_r صفر نشده است. چنان‌چه در شکل ۶ (b) مشاهده می‌شود، مقادیر کرنش تک قطبی و دو قطبی بسیار به هم نزدیک می‌باشند و با افزایش دما هر دو پارامتر کاهش می‌یابد. مقدار کرنش پسماند نیز در کل بازه دمایی تقریباً صفر می‌باشد و این امر نشان‌دهنده این است که در این بازه دمایی سهم اثر پیزوالکتریک در ایجاد کرنش تقریباً صفر می‌باشد و تمام کرنش ناشی از اثر الکتروتنگش است. در شکل ۶ (c)، مقادیر ضرایب الکتروتنگش به دست آمده از کرنش و قطبش تک‌قطبی و دوقطبی در کل محدوده دمایی مقایسه شده

² - Burns Temperature (T_b)

¹ - Park

جدول ۱- اطلاعات مربوط به ضرایب الکتروتنگش دمای اتاق نمونه‌های $BCCe_{0.025}ZT$ تف جوشی شده در دماهای مختلف

دمای تف جوشی (°C)	Q_{33} (m^4/C^2)	ϵ_{33}/ϵ_0	$M_{33} (\times 10^{-16})$ (m^4/V^2)
۱۳۵۰	0.056 ± 0.09	8100 ± 150	۲/۹
۱۴۰۰	0.058 ± 0.11	8400 ± 220	۳/۲
۱۴۵۰	0.063 ± 0.1	8344 ± 175	۳/۴

حاصل شد که بیش از دو برابر مقدار به دست آمده توسط لی و همکاران برای BCZT آلاینده با ۲٪ اتمی Fe^{3+} می‌باشد ($10 \times 10^{-16} - 16 \times 10^{-16} m^4/V^2$). طبق مطالعات انجام شده، در فروالکتريک‌های واهلشگر ضریب Q با افزایش نظم کاتیون‌های مکان B افزایش می‌یابد [۲۶]؛ اما از آن‌جا که اطلاعات زیادی درباره میزان نظم کاتیون‌های مکان B در ترکیب‌های BCZT در مقایسه با سایر فروالکتريک‌های پروسکایت وجود ندارد، دلیل افزایش خواص الکتروتنگش را نمی‌توان لزوماً به افزایش نظم کاتیون‌های مکان B ساختار پروسکایت در این ترکیب‌ها نسبت داد.

ضرایب الکتروتنگش Q به دست آمده برای نمونه تف جوشی شده در دمای $1450^\circ C$ از سایر مقالات بیش‌تر است [۵]. [۲۲-۲۵]؛ اما افزایش ضریب M چشم‌گیرتر می‌باشد. این افزایش خواص به کاهش دمای کوری و مجاورت آن با دمای اتاق مربوط می‌باشد. طبق گزارش لی و همکاران، مقدار ضریب Q برای ترکیب BCZT $0.045 m^4/C^2$ می‌باشد و در این تحقیق ضریب $0.063 m^4/C^2$ برای ترکیب $BCCe_{0.025}ZT$ به دست آمد. با توجه به این‌که دمای کوری این ترکیب در دمای محیط واقع شده است ($T_c = 24^\circ C$) و مقدار ثابت دی الکتريک در این دما حدود ۹۰۰۰ بدست آمده، ضریب M_{33} به بزرگی $3/4 \times 10^{-16} m^4/V^2$

ترکیب	Q_{33} (m^4/C^2)	ϵ_{33}/ϵ_0	$M_{33} (\times 10^{-16})$ (m^4/V^2)	مرجع
BCZT (50/50)	0.046	۲۹۰۰	۰/۳	این کار
$BCCe_{0.025}ZT$	0.063	۸۳۴۴	۳/۴	این کار
BCZT (50/50)	0.045	۳۰۰۰	۰/۳۲	[5]
2 at% Fe - BCZT	0.039	۷۰۰۰	۱/۵	[5]
BCZT+Bi1	0.043	۲۹۹۲	۰/۳۴	[22]
KNN-0.15 STO	0.034	۳۳۳۰	۰/۳۳	[25]
Doped BNBT6	-0.024	۱۰۰۰	~ 0.19	[23]
Doped BNBT7	0.02	~	-	[24]

جدول ۲- مقایسه ضرایب الکتروتنگش اندازه گیری شده در دمای اتاق مربوط به ترکیب $BCCe_{0.025}ZT$ با سایر ترکیب‌های پیزوالکتريک

فروالکتريک واهلشگر بوده و دمای کوری این ترکیب تا نزدیکی دمای اتاق کاهش یافته است. این ترکیب با دارا بودن ضرایب الکتروتنگش $Q_{33}=0.063 \text{ m}^4/\text{C}^2$ و $M_{33}=3/4 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ که از بسیاری از ترکیب‌های مشابه بالاتر می‌باشد، گزینه خوبی برای جایگزینی ترکیب‌های پایه سرب می‌باشد. به علاوه، با بررسی وابستگی دمایی کرنش و قطبش القایی از میدان مشخص شد که بیش از ۹۰٪ از سهم کرنش القایی مربوط به اثر الکتروتنگش بوده و در محدوده دمایی $105-25^\circ\text{C}$ ضرایب الکتروتنگش تقریباً مستقل از دما می‌باشند.

تصدیق

این پروژه تحقیقاتی بخشی از تز دکترا تحت عنوان "اصلاح ترکیب پیزوسرامیک بدون سرب $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ به منظور تسهیل فرایند تف جوشی و بهبود خواص الکتريکی" می‌باشد و به طور مشترک در پژوهشگاه مواد و انرژی کرج (با شماره گرنت ۴۸۱۳۹۲۰۵۳) و دانشگاه صنعتی دارم اشتات^۱ آلمان (در پروژه SFB 595) انجام شده است.

References:

- [1] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E. M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, "Perspective on the development of lead-free piezoceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, pp. 1153-1177, 2009.
- [2] L. E. Cross and R. E. Newnham, "History of Ferroelectrics," in *Ceramics and civilization: High-technology ceramics-Past, present and future* vol. III, W. D. Kingery, Ed., ed. USA: The American Ceramic Society Inc., 1986.
- [3] J. Rödel, K. G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, and D. Damjanovic, "Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, pp. 1659-1681, 2015.
- [4] W. Liu and X. Ren, "Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics," *Physical Review Letters*, vol. 103, p. 257602, 2009.
- [5] F. Li, L. Jin, and R. Guo, "High electrostrictive coefficient Q_{33} in lead-free $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ -

بنابراین مطالعات بیشتری برای بررسی منشأ الکتروتنگش در این مواد مورد نیاز می‌باشد. با توجه به این که ضرایب الکتروتنگش ترکیب PZT در بازه $0.0-0.18/0.25 \text{ m}^4/\text{C}^2$ گزارش شده است [۵] و ضرایب الکتروتنگش به دست آمده برای ترکیب $\text{BCCe}_{0.025}\text{ZT}$ از سایر پیزوسرامیک‌های سرب‌دار و بدون سرب بزرگ‌تر می‌باشد، این نمونه می‌تواند کاندیدای مناسبی برای کاربردهای الکتروتنگش باشد.

نتیجه گیری

در این پژوهش پیزوسرامیک‌های بدون سرب $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})_{1-x}\text{Ce}_{x/2}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ (BCCe_xZT) با استفاده از روش متداول سرامیک‌ها سنتز شدند. اثر آلاینده سرپا بر ریزساختار، خواص فروالکتريک و رفتار الکتروتنگش این سرامیک‌ها مطالعه شد. بررسی ساختار فازها با استفاده از آنالیز پراش اشعه X، وجود فاز پروسکایت خالص بدون هیچ گونه فاز ثانویه را تایید کرد. با بررسی وابستگی دمایی قطبش و کرنش القایی از میدان و محاسبه ضرایب الکتروتنگش، سهم کرنش پیزوالکتريک از کرنش القایی از الکتروتنگش جدا شد. بر اساس نتایج بدست آمده، ترکیب $\text{BCCe}_{0.025}\text{ZT}$ تف جوشی شده در دمای 1450°C یک

^۱- Technische Universität Darmstadt

- $x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics," *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 232903, 2014.
- [6] M. Acosta, N. Novak, G. A. Rossetti, and J. Rödel, "Mechanisms of electromechanical response in $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramics," *Applied Physics Letters*, vol. 107, p. 142906, 2015.
- [7] F. Li, L. Jin, Z. Xu, and S. Zhang, "Electrostrictive effect in ferroelectrics: An alternative approach to improve piezoelectricity," *Applied Physics Reviews*, vol. 1, p. 011103, 2014.
- [8] W. R. C. Bernard Jaffe, Hans Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. London & New York: Academic Press, 1971.
- [9] C. Ang and Z. Yu, "High, Purely Electrostrictive Strain in Lead-Free Dielectrics," *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 103-106, 2006.
- [10] F. Xiao, W. Ma, Q. Sun, Z. Huan, J. Li, and C. Tang, "The electrostrictive effect and dielectric properties of lead-free $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{TiO}_3$ ceramics," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, pp. 1-6, 2013/03/21 2013.
- [11] H. Jin Hyun and H. Young Ho, "Dielectric Properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{TiO}_3$," in *Japanese Journal of Applied Physics* vol. 39, ed, 2000, p. 2701.
- [12] D. Makovec, Z. Samardžija, and D. Kolar, "Solid Solubility of Cerium in BaTiO_3 ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 123, pp. 30-38, 1996.
- [13] H. J. Hyun and H. Y. Ho, "Electrical Properties of Cerium-Doped BaTiO_3 ," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, pp. 1750-1754, 2001.
- [14] Raziye Hayati, Mohammad Ali Bahrevar, Yadolah Ganjkanlou, Virginia Rojas, and J. Koruza, "Electromechanical properties of Ce-doped $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ lead-free piezoceramics," *Advanced Ceramics*, 2019.
- [15] Jigong Hao, Wangfeng Bai, Wei Li, and J. Zhai, "Correlation between the microstructure and electrical properties in high-performance $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, pp. 1998-2006, 2012.
- [16] A. Chen, J. Zhi, and Y. Zhi, "Ferroelectric relaxor $\text{Ba}(\text{Ti,Ce})\text{O}_3$," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 8901, 2002.
- [17] L. P. Curecheriu, M. Deluca, Z. V. Mocanu, M. V. Pop, V. Nica, N. Horchidan, et al., "Investigation of the ferroelectric-relaxor crossover in Ce-doped BaTiO_3 ceramics by impedance spectroscopy and Raman study," *Phase Transitions*, vol. 86, pp. 703-714, 2013.
- [18] K. Uchino and S. Nomura, "Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals," *Ferroelectrics*, vol. 44, pp. 55-61, 1982.
- [19] I. Coondoo, N. Panwar, H. Amarin, M. Alguero, and A. L. Kholkin, "Synthesis and characterization of lead-free $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramic," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, pp. 214107-6, 2013.
- [20] C. A. Randall, N. Kim, J.-P. Kucera, W. Cao, and T. R. Shrout, "Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics," *Journal of the American*

- Ceramic Society, vol. 81, pp. 677-688, 1998.
- [21] J.-H. Park, B.-K. Kim, and S. J. Park, "Electrostrictive Coefficients of $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.1PbTiO_3 Relaxor Ferroelectric Ceramics in the Ferroelectricity-Dominated Temperature Range," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, pp. 430-434, 1996.
- [22] R. Hayati, M. A. Bahrevar, T. Ebadzadeh, V. Rojas, N. Novak, and J. Koruza, "Effects of Bi_2O_3 additive on sintering process and dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ lead-free piezoceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, pp. 3391-3400, 2016.
- [23] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, W. Li, P. Fu, J. Du, et al., "Structure evolution and electrostrictive properties in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ - M_2O_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$) lead-free piezoceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, pp. 4003-4014, 2016.
- [24] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, W. Li, P. Fu, J. Du, et al., "Large electrostrictive effect and strong photoluminescence in rare-earth modified lead-free $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based piezoelectric ceramics," *Scripta Materialia*, vol. 122, pp. 10-13, 9// 2016.
- [25] V. Bobnar, B. Malič, J. Holc, M. Kosec, R. Steinhausen, and H. Beige, "Electrostrictive effect in lead-free relaxor $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ - SrTiO_3 ceramic system," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 024113, 2005.
- [26] K. Uchino, S. Nomura, L. E. Cross, R. E. Newnham, and S. J. Jang, "Electrostrictive effect in perovskites and its transducer applications" *Journal of Material Science*, vol. 16, p. 569, 1981.

iMat
Conference 2014