



پانزدهمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران  
همراه با  
نخستین کنفرانس مهندسی فوتونیک ایران، دانشگاه اصفهان  
۸-۱۰ بهمن ماه ۱۳۸۷  
15<sup>th</sup> Iranian Conference on Optics and Photonics and  
1<sup>st</sup> Iranian Conference on Photonics Engineering  
University of Isfahan, 27-29 January 2009.



## مشخصه‌یابی نوری و ساختاری نانو پودر PZT سنتز شده با دو روش احتراق ژل و هم رسوبی

غلامحسین خرمی، مهدی قاسمی فرد، سید محمد حسینی، احمد کمپانی

گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

چکیده - در این مقاله تهیه نانو پودر سرامیک  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  با دو روش احتراق ژل و هم‌رسوبی با استفاده از پیش ماده‌های فلزات آلی و نمک‌های فلزی به‌عنوان مواد شروع‌کننده، مورد بررسی قرار گرفته است. پودرهای حاصل به وسیله ی روش های  $FTIR$ ،  $SEM$ ،  $XRD$  مشخصه‌یابی شده است. وجود ساختار تک فاز پروسکایت  $PZT$  در دمای کلسینه  $650^\circ C$  با دو روش فوق مورد تایید قرار گرفته است. اندازه ذرات پودر در حدود  $70nm$  تعیین گردید و نتایج نشان می‌دهد پودرهای حاصل دارای ساختار فاز منوکلینیک است. ضرایب شکست و خاموشی و تابع دی‌الکتریک پودرهای  $PZT$  تهیه شده به کمک روابط کرامز-کرونیک محاسبه شد.

کلید واژه- احتراق ژل، کرامز-کرونیک، هم‌رسوبی،  $PZT$

کد PACS - ۱۶۵.۰۱۶۵۰

## Optical and Structure Characterization of PZT Nanopowder Synthesis by Coprecipitation and Gel-Combustion Techniques

Gh. H. Khorrami, M. Ghassemifard, S. M. Hosseini, A. Kompany

Department of Physics (Materials and Electroceramics Laboratory), Ferdowsi University of Mashhad, Iran

*Abstract- This paper describe the synthesis of  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  ceramic nanopowder by coprecipitation and gel-combustion routes. Metal organic and salts precursors as starting materials were used. Single phase perovskite structure of PZT was formed at temperature of  $650^\circ C$  after calcinations by coprecipitation and gel-combustion routes. The results of powders characterized using FTIR, SEM and XRD methods indicated that the particles sizes found to be about 70nm. The optical constants of nanopowders have been evaluated using FTIR transmittance spectroscopy and Kramers-Kronig analysis.*

*Keywords: Coprecipitation, Gel-combustion, PZT*

PACS No: 165.0165

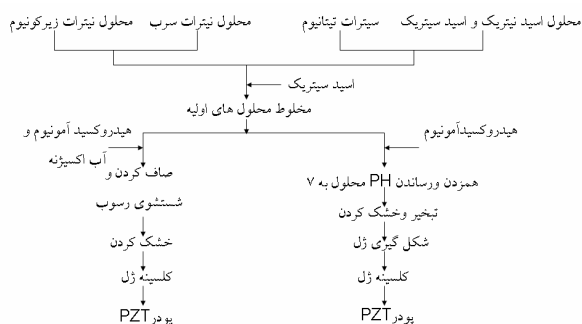
## ۱- مقدمه

سرامیکهای  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  به علت داشتن خواص عالی دی‌الکتریک، پیروالکتریک، پیزوالکتریک و الکترو نوری کاربردهای بسیاری در وسایل الکترونیکی از جمله حافظه‌های غیر فرار (FRAM)، مبدلهای تراسونیک، آشکارسازهای مادون قرمز، شاتر نوری، مدوله کننده ها، موجبرها و غیره دارند [۱-۴]. پاسخ الکترومکانیکی این سرامیکها در نزدیکی  $x=0.5$  - ناحیه‌ی بین فاز تتراگونال و رومبوهدرال - که به مرز مورفوتروپیک معروف است، حد اکثر می‌شود. ساخت پودرهای PZT به روش سنتی - مخلوط اکسیدها (MO) - بدلیل دمای کلسینگی بالا مشکلاتی از قبیل عدم توانایی در کنترل تعادل شیمیایی، افت و خیز ترکیب و ناکاملیهای میکروساختار وجود دارد [۵-۶]. بنابراین تا جایی که ممکن است باید تولید پودر PZT در دمای تکلیس پایین صورت گیرد. روشهای شیمیایی زیادی برای رفع این مشکلات از جمله روش هدروترمال، همروسوبی، سل-ژل به کار رفته است [۷-۹]. مطالعات ساختاری اخیر در ترکیب  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  به - ازا  $x=0.52$  در مجاورت مرز مورفوتروپیک وجود فاز منوکلینیک را نشان داده است [۱۰-۱۱]. در این مقاله، روش سنتز نانو پودر PZT در نزدیکی مرز فاز مورفوتروپیک (MPB)، بوسیله فرایندهای احتراق ژل و همروسوبی گزارش شده است. پودرهای حاصل پس از تکلیس در دماهای  $550^\circ C$ ،  $600^\circ C$  و  $650^\circ C$  با استفاده از روشهای FTIR، SEM، XRD مورد بررسی ساختاری و نوری قرار گرفت. روش مورد استفاده در این مقاله بدلیل سادگی روش، همگنی بالا، اندازه نانوی پودر، دمای پایین و تشکیل ساختار تک‌فاز پروسکایت دارای مزایای خاصی برای تولید پودرهای PZT است.

## ۲- روش تهیه

پیش ماده های مورد استفاده برای ساخت عبارتند از نیترات سرب، نیترات زیرکونیل هیدراته و ایزوپروپکساید تیتانیوم. محلول هر یک از کاتیون‌ها به صورت زیر تهیه شد. نیترات سرب II و نیترات زیرکونیل در آب مقطر برای تولید یون  $Pb^{+2}$  و  $Zr^{+4}$  حل شد. برای تهیه کاتیون  $Ti^{+4}$  ایزوپروپکساید تیتانیوم (IV) را در محلول اسید نیتریک؛

اسید سیتریک و آب اکسیژنه حل کردیم. برای تهیه پیش ماده سل PZT، هر یک از محلول‌های سرب، زیرکونیوم و تیتانیوم تهیه شده به روش فوق را با هم مخلوط می‌کنیم. نمودار شکل ۱ فرایند تولید پودر PZT را نشان می‌دهد. در روش احتراق ژل، سل PZT به محلول اسید سیتریک تحت شرایط هم زدن دائم و دمای  $70^\circ C - 65^\circ C$  اضافه می‌شود. ضمناً pH محلول حاصل را با استفاده از هیدروکسید آمونیوم در ۷ ثابت نگه می‌داریم.



شکل ۱: روش تهیه پودر PZT

برای تبخیر تمامی آب موجود در سل PZT آن را در دمای  $85^\circ C$  حرارت می‌دهیم تا ژل بدست آید. سپس پودر سیاه رنگ PZT از واکنش گرمای ناشی از سوختن ژل به خاطر ریختن اسید نیتریک روی آن - بدست می‌آید. بعد از احتراق ژل، پودر حاصل در دمای  $550^\circ C$ ،  $600^\circ C$  و  $650^\circ C$  در شرایط اتمسفر به مدت یک ساعت جهت تهیه پودر PZT تک فاز کلسینه شد. در روش هم رسوبی، مقداری آب اکسیژنه به سل PZT - برای بهبود روش هم رسوبی - اضافه شد. با اضافه کردن محلول آمونیوم به مخلوط محلول‌های پیش ماده، pH محیط را تا ۹ افزایش داده تا رسوب‌های فلزی پروکسو-هیدروکساید تشکیل شود. رسوب حاصل فیلتر شد و سپس توسط آب مقطر شستشو داده شد تا مواد ناخواسته تشکیل شده از واکنشهای شیمیایی از بین برود. این رسوب در دمای  $60^\circ C$  به مدت ۱۰ ساعت خشک شد. اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای مانیتور کردن گروه‌های آلی در پودر PZT مورد استفاده قرار گرفت. پودرهای کلسینه شده بوسیله FTIR در گستره  $400 - 3000\text{ cm}^{-1}$  آنالیز شد. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و تصویر برداری بوسیله میکروسکوپ روبش الکترونی (SEM) از

نتایج حاصل از XRD به طور کامل در جدول ۱ و ۲ آمده است. همانطور که ملاحظه می شود فاز منوکلینیک در دمای  $650^{\circ}\text{C}$  در هر دو روش دیده می شود.

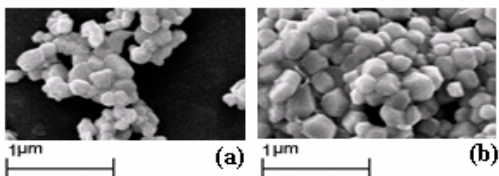
جدول ۱: نتایج XRD روش همروسوبی

دمای کلسینه ( $^{\circ}\text{C}$ )	$2\theta$ (deg)	(khl)	فاز	پارامتر شبکه ( $\text{\AA}$ )	حجم سلول واحد ( $\text{\AA}^3$ )
۵۵۰	۳۱٫۲۱ ۴۹٫۳۴	۱۰۱ ۲۰۱	تتراگونال	$a=4,0304$ $c=3,9984$	۶۴٫۹۵
۶۰۰	۳۱٫۳۶ ۴۹٫۳۴	۱۱۰ ۰۲۰	تتراگونال	$a=4,0302$ $c=3,9775$	۶۴٫۶۰۴
۶۵۰	۳۰٫۲۸ ۴۴٫۹۵	۱۱۰ ۰۰۲	تتراگونال	$a=3,7722$ $c=3,9449$	۵۶٫۲۲۵
	۴۵٫۰۵ ۴۶٫۶۵	۲۰۰ ۰۱۱	منوکلینیک	$a=5,2510$ $b=5,0114$ $c=5,0110$	۱۴۵٫۱۱۹

جدول ۲: نتایج XRD روش احتراق ژل

دمای کلسینه ( $^{\circ}\text{C}$ )	$2\theta$ (deg)	(khl)	فاز	پارامتر شبکه ( $\text{\AA}$ )	حجم سلول واحد ( $\text{\AA}^3$ )
۵۵۰	۳۱٫۱۲ ۴۴٫۹۵ ۵۰٫۹	۱۰۱ ۱۲۰ ۲۰۱	تتراگونال	$a=4,0997$ $c=3,9708$	۶۴٫۷۴۱
۶۰۰	۳۱٫۲۴ ۵۰٫۳۴	۱۰۱ ۲۰۱	تتراگونال	$a=4,0505$ $c=3,9444$	۶۴٫۲۸۹
۶۵۰	۳۲٫۰۱ ۴۵٫۱۰ ۴۶٫۶۵	۱۰۱ ۰۲۰ ۰۰۲	تتراگونال	$a=4,0181$ $c=3,8920$	۶۲٫۸۴۲
	۴۵٫۰۵ ۴۶٫۶۵	۲۰۰ ۰۰۲	منوکلینیک	$a=4,0215$ $b=4,1882$ $c=3,9812$	۶۵٫۵۴۱
	۳۱٫۱۰ ۴۹٫۶۹	۱۰۱ ۰۱۲	رمبوهدرال	$a=4,0999$ $ac=1,04$	۶۸٫۹۱۵

شکل ۴ تصاویر SEM از نمونه‌های پودر PZT تهیه شده با هر دوش را با نشان می‌دهد. دانه‌ها شکل چند وجهی دارند، یعنی بعضی دارای سطح تیز هستند در حالی که بعضی دیگر گرد هستند. اندازه ذرات اولیه پودرها را می‌توان با استفاده از تصاویر SEM تعیین کرد. اندازه قطر اولیه پودر PZT تقریباً  $70\text{--}80\text{ nm}$  هستند.



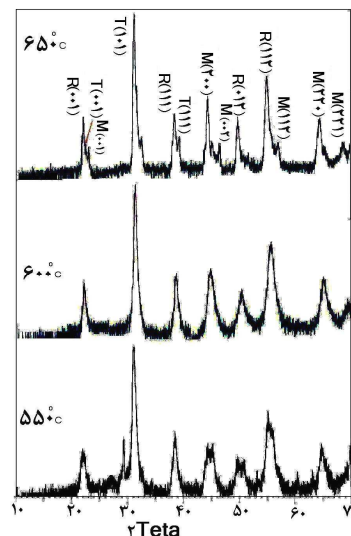
شکل ۴: تصاویر SEM از پودر PZT (a) هم رسوبی (b) احتراق ژل

شکل ۵ طیف حاصل از اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR) پودرهای PZT را نشان می‌دهد. یک باند

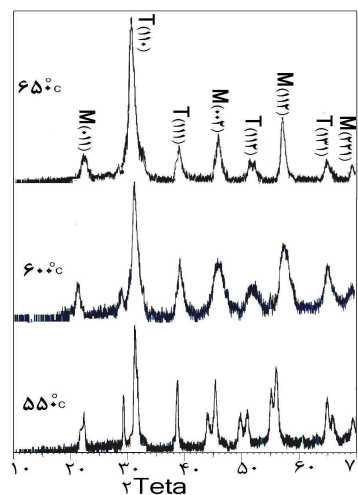
پودرها PZT نیز صورت گرفت. تشکیل فاز پروسکایت پودر PZT با استفاده از اشعه ایکس  $\text{CuK}\alpha$  در محدوده  $0$  تا  $60$  درجه مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳- اندازه‌گیری‌ها

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) از پودرهای PZT (با آهنگ گرمایی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  از دمای اتاق تا دمای  $550^{\circ}\text{C}$ ،  $600^{\circ}\text{C}$  و  $650^{\circ}\text{C}$  (به مدت یک ساعت) با روش احتراق ژل در شکل ۲ و روش همروسوبی در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج حاصل از هر دو روش نشان می‌دهد که در دمای تکلیس  $650^{\circ}\text{C}$  پودرهای حاصل در فاز مورفوتروپیک بوده و دارای ساختار تتراگونال، منوکلینیک و رموهدرال می‌باشد.



شکل ۲: طیف پراش اشعه ایکس PZT روش احتراق ژل



شکل ۳: طیف پراش اشعه ایکس PZT در روش همروسوبی

### ۵- نتیجه

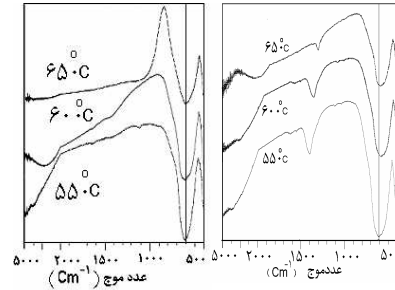
پودرهای PZT با مقیاس نانو با ساختار پروسکایت با استفاده از پیش مواد آلی فلزی و نمک‌های فلزی به روش سنتز هم‌رسوبی و احتراق ژل تهیه شد. اندازه ذرات پودر در حدود ۷۰-۸۰ nm تعیین گردید. طیف IR برای هر دو روش نشان می‌دهد که ساختار پروسکایت تشکیل شده است. ثابت‌های نوری با استفاده از معادلات کرامرز-کرونینگ تعیین گردید. روش ساخت بر ثابت‌های نوری تاثیر می‌گذارد.

سپاسگزاری- از جناب آقای دکتر طیاری در گروه شیمی دانشگاه فردوسی مشهد جهت تهیه طیف‌های IR تشکر و قدردانی می‌شود.

### مراجع

- [1] K. Kim, S. Lee, *Integration of lead zirconium titanate thin films for high density ferroelectric random access memory*, **J. Appl. Phys.** 100, 604 (2006).
- [2] K. Yamashita, L. Chansomphou, H. Murakami, M. Okuyama, *Ultrasonic microarray sensors using piezoelectric thin films and resonant frequency tuning*, **Sensors Actuators**, A 114, 147 (2004).
- [3] J. F. Scott, L. Kammerdimer, M. Parris, S. Trayner, V. Ottenbacher, A. Shawabke, W. F. Oliver, *Switching kinetics of lead zirconate titanate submicron thin-film memories*, **J. Appl. Phys.** 64, 787 (1988).
- [4] A. Wu, P. M. Vilarinho, I. M. Miranda Salvado, J. L. Baptista, *Sol-Gel Preparation of Lead Zirconate Titanate Powders and Ceramics: Effect of Alkoxide Stabilizers and Lead Precursors*, **J. Amer. Ceram. Soc.** 83, 1379 (2000).
- [5] J. Xue, D. Wan, S. E. Lee, J. Wang, *Optical Properties of Gold-Dispersed Barium Titanate Thin Films Prepared by Sol-Gel Processing*, **J. Amer. Ceram. Soc.** 82, 1676 (1999).
- [6] C. Galassi, E. Roncari, E. Capiani, F. Craciun, *Processing and characterization of high Qm ferroelectric ceramics*, **J. Eur. Ceram. Soc.** 19, 1237 (1999).
- [7] T. R. N. Kutty, R. Balachandran, *Direct precipitation of lead zirconate titanate by hydrothermal method*, **Mater. Res. Bull.** 19, 1479 (1984).
- [8] B. Guiffard, M. Troccaz, *Low temperature synthesis of stoichiometric and homogeneous lead zirconate titanate powder by oxalate and hydroxide coprecipitation*, **Mater Res. Bull.** 33(12), 759 (1998).
- [9] N. Okada, K. Ishikawa, T. Nomura, K. Murakami, S. Fukuoka, N. Nishino, U. Kihara, **Jap. J. Appl. Phys.** 30, 2267 (1991).
- [10] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, and S. E. Park, *A monoclinic ferroelectric phase in the  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  solid solution*, **Appl. Phys. Lett.** 74, 2059 (1999).
- [11] B. Noheda, J. A. Gonzalo, A. C. Caballero, C. Moure, D. E. Cox, G. Shirane, *New features of the morphotropic phase boundary in the  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  system*, **Ferroelectrics**, 237 (2000).
- [12] J. T. Last, *Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials*, **Phys. Rev.** 105, 1740 (1957).

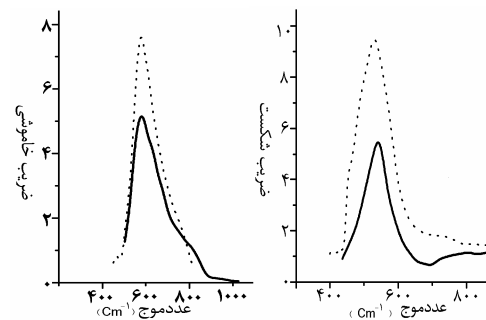
جذبی قوی در گستره ای از  $750 \text{ cm}^{-1}$  تا  $500 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود که مربوط به پیوند  $B-O_6$  ( $B=Zr, Ti$ ) است و نشان دهنده تشکیل ساختار پروسکایت است [۱۲].



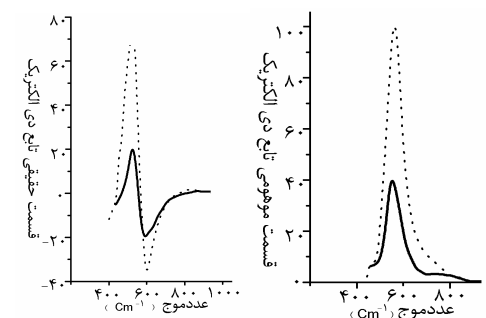
شکل ۵: نمودارهای IR (شکل سمت راست و چپ به ترتیب مربوط به روش هم‌رسوبی و احتراق ژل)

### ۴- تعیین ضرایب اپتیکی

ثابت‌های نوری از قبیل ضریب شکست ( $n$ ) ضریب خاموشی ( $k$ ) و قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک  $\epsilon'$  و  $\epsilon''$  با استفاده از طیف سنجی FTIR استفاده از معادلات کرامرز-کرونینگ ارزیابی شده است. این ضرایب برای پودرهای تکلیس شده در  $650^\circ\text{C}$  محاسبه شده است و نتایج حاصل در شکل‌های ۶ و ۷ به صورت تابعی از عدد موج نشان داده شده است.



شکل ۶: نمودارهای ضریب شکست و خاموشی (نقطه چین و خط به ترتیب مربوط به روش احتراق ژل و هم‌رسوبی)



شکل ۷: نمودارهای قسمت موهومی و حقیقی تابع دی الکتریک (نقطه چین و خط به ترتیب مربوط به روش احتراق ژل و هم‌رسوبی)