



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



بررسی ویژگی های اپتیکی نانو پودر سرامیک PMN-PT

مهدی قاسمی فرد، سید محمد حسینی، احمد کمپانی

آزمایشگاه مواد و الکتروسرامیک، بخش فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

چکیده - در این پژوهش، نانو پودر سرامیک PMN-PT با روش احتراق ژل تهیه و ویژگی های اپتیکی آن مورد بررسی شدند. از پیش مواد آلی فلزی و نمکهای فلزی به عنوان مواد آغازین، استفاده شد. ساختار پودرهای به دست آمده با استفاده از روشهای XRD و TEM آنالیز و مشخصه یابی شدند. ضرایب اپتیکی از قبیل ضریب شکست، ضریب خاموشی، ثابتهای موهومی و حقیقی دی الکتریک بوسیله طیف عبوری FTIR و بکارگیری معادلات کرامرز-کرونینگ محاسبه و نیز اثر دما و تغییر ساختار پودرها بر روی ضرایب اپتیکی بررسی شدند.

کلید واژه- PMN-PT، ضریب اپتیکی، ثابت دی الکتریک، کرامرز-کرونینگ.

کد PACS - ۱۶۰.۰۱۶۰

Study of Optical Properties of PMN-PT Ceramic Nanopowders

M. Ghassemifard, S. M. Hosseini, A. Kompany
Department of Physics (Materials and Electroceramics Laboratory),
Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

Abstract- Single-phase perovskite 0.65PMN-0.35PT was achieved at low temperature by gel-combustion method. The phase composition, microstructure and optical properties of nanopowder structures based on PMN-PT were studied. PMN-PT powder with 1 mol% of excess $Pb(NO_3)_2$ was prepared by auto-combustion method from the constituent nitrates and alkoxide materials. A high yield of perovskite PMN-PT with nano-sized particles was obtained after the synthesis. And calcinated at 700°C, 750°C, 800°C and 850°C. Single-phase PMN-PT structures without any pyrochlore phase were obtained after the calcination at 850°C. With used FTIR spectra we determine refractive index (n), extinction coefficient (k), real and image dielectrics as a function of wavenumber (K).

Keywords: PMN-PT; Keramers-Kroning; Optical constant; Dielectric constant.

PACS No: 160.0160

۱- مقدمه

۸۵°C در حدود ۵ ساعت حرارت دادیم تا ژل مربوطه بدست آید. بر روی ژل حاصل چند قطره اسید نیتریک می ریزیم به طوری که عمل احتراق ژل اتفاق می افتد و در نهایت پودر سیاه رنگ حاصل می شود. این پودر را سپس در دماهای ۷۰۰°C، ۷۵۰°C، ۸۰۰°C و ۸۵۰°C کلسینه کرده و نهایتاً پودری زرد رنگ نتیجه شد. گردش کار تهیه پودر PMN-PT در شکل ۱ ارائه شده است.



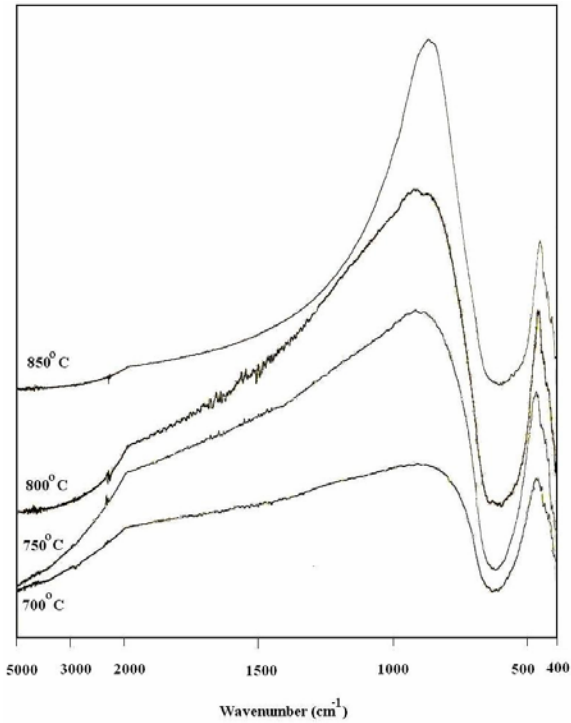
شکل ۱: گردش کار تهیه پودر PMN-PT

برای بررسی ساختاری و اندازه دانه ها در پودر از پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. طرح پراش پرتو ایکس حاصل از نمونه های پودر PMN-PT در شکل ۲ نشان داده شده است. در این شکل مشاهده می شود که با افزایش دما فاز ناخواسته پیروکلر کاهش می یابد و در دمای ۸۵۰°C مقدار این فاز به صفر می رسد.

ترکیب $Pb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ یکی از سرامیکهای پیزوالکتریک پایه سرب است که دارای ساختار پروسکایت (ABO_3) می باشد و داشتن خاصیت رلکسور (relaxor) از ویژگی آن است. PMN-PT بوسیله واکنش حالت جامد سنتی یا روش مخلوط اکسیدها ساخته می شود [1]. اما در حال حاضر از روشهای شیمیایی مانند هم رسوبی و فرایند سل ژل، برای سنتز آن بیشتر استفاده می شود [2] یکی از مزایای روش سل-ژل کاهش فاز ناخواسته پیروکلر در دمای پایین است. در سالهای اخیر، از سنتز احتراقی، به عنوان روشی سریع در تولید پودرهای سرامیکی، استفاده می شود [3]. اخیراً بررسی ویژگی های اپتیکی با استفاده از طیف سنجی FTIR و معادلات کرامرز-کرونیگ برای شناخت بهتر سرامیکها روشی معمول شده است [4]. بررسی ارتعاشات یونها و اتمها با انرژی در محدوده مادون قرمز منجر به شناخت بهتری از مواد دی الکتریک می شود. در این مقاله، طرز تهیه سرامیکهای PMN-PT، نزدیک مرز فاز مورفوتروپیک (MPB) توسط فرایند سنتز احتراقی به طور مختصر توضیح داده شده است. ضرایب اپتیکی از قبیل ضریب شکست n ، ضریب خاموشی k ، و قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک ϵ' و ϵ'' با استفاده از طیف سنجی FTIR و استفاده از معادلات کرامرز-کرونیگ اندازه گیری شدند.

۲- طرز تهیه، مشخصه یابی و نتایج

مواد اولیه مورد استفاده به منظور تهیه PMN-PT عبارت بودند از نترات سرب، استات منیزوم، آمونیوم اکزالات نایوبوم و ایزوپروپکساید تیتانیوم. ابتدا محلول هر یک از کاتیون ها تهیه شدند و سپس برای آماده سازی پیش ماده سل PMN-PT، محلولهای سرب، منیزوم، نایوبوم و تیتانیوم را با هم مخلوط می کنیم. آنگاه سل تهیه شده به محلول اسید سیتریک و اسید نیتریک با نسبت مشخص، تحت شرایط هم زدن دائمی و دمای ۶۵ تا ۷۰ درجه سانتی گراد اضافه کردیم. ضمناً pH محلول به دست آمده، با استفاده از هیدروکسید آمونیوم در ۷ ثابت نگه داشته شد. برای تبخیر تمامی آب موجود در سل آن را در دمای



شکل ۴: تصویر FTIR برای نمونه های پودری کلسینه شده در دماهای مختلف

برای محاسبه ضریب شکست مختلط به صورت تابعی از عدد موج، از رابطه زیر استفاده می کنیم:

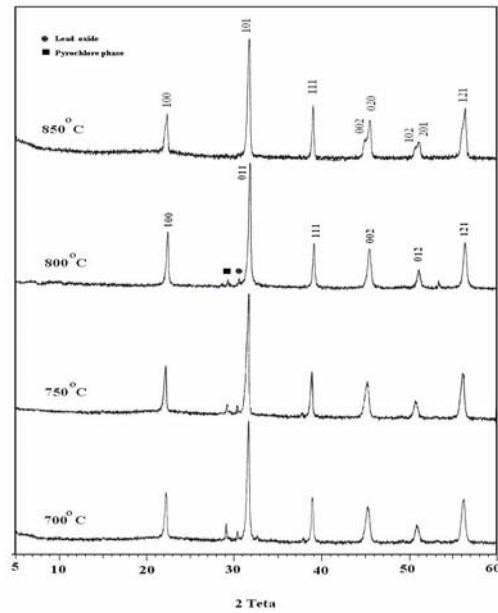
$$\tilde{n}(K) = n(K) + ik(K) \quad (1)$$

که n و k بترتیب قسمت حقیقی و موهومی ضریب شکست مختلط هستند که در واقع n همان ضریب شکست و k ضریب خاموشی نام دارد. با استفاده از معادلات زیر $n(K)$ و $k(K)$ را بدست آورد [5-9]:

$$(2)$$

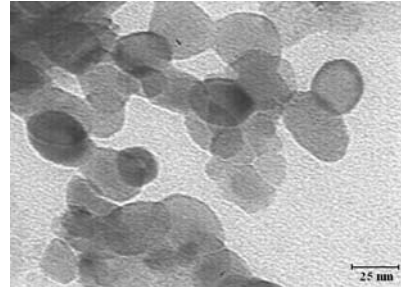
$$(3)$$

که $\phi(K)$ تغییرات فاز و $R(K)$ برحسب عدد موج K است. شکل ۵ تغییرات $R(K)$ و $\phi(K)$ را برحسب K نشان می دهد.



شکل ۲: طیف پراش اشعه ایکس

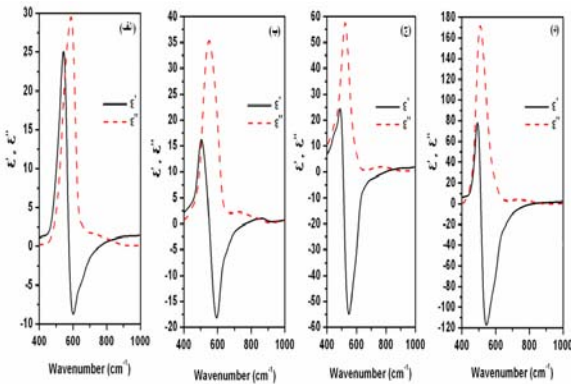
شکل ۳ تصویر TEM از نمونه های پودر PMN-PT را نشان می دهد. با توجه به این تصویر اندازه متوسط ذرات پودر حاصل در دمای 800°C تقریباً 25nm هستند.



شکل ۳: تصویر TEM نمونه پودر PMN-PT حاصل در دمای 850°C

طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای ردیابی گروه های آلی در پودر و بررسی ویژگی های اپتیکی آن مورد استفاده قرار گرفت. نمونه های پودری در گستره عدد موج $400-5000\text{cm}^{-1}$ آنالیز شدند. شکل ۴ طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه را بر روی نمونه های کلسینه شده نشان می دهد. ملاحظه می شود که دو پیوند جذبی در محدوده 400cm^{-1} و 5980cm^{-1} برای نمونه های پودر کلسینه شده در دماهای مختلف وجود دارد.

شکل ۶ منحنی تغییرات تابع دی الکتریک را به صورت تابعی از عدد موج نشان می دهد.



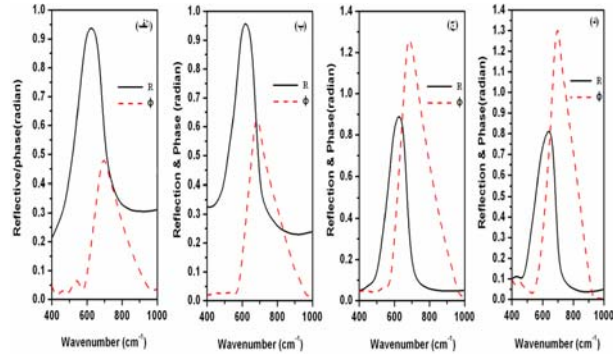
شکل ۷: منحنی تغییرات تابع دی الکتریک بر حسب عدد موج در دماهای الف) 70.0°C ، ب) 75.0°C ، د) 80.0°C و ج) 85.0°C

خلاصه ای از داده های اپتیکی حاصل از تجزیه و تحلیل روش کرامرز-کرونینگ در مقادیر برجسته عدد موج در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ ضرایب اپتیکی PMN-PT در دماهای مختلف

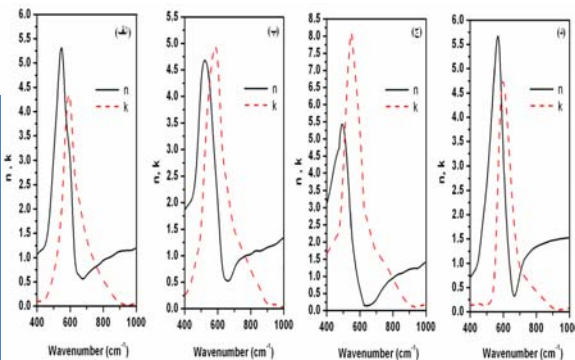
T(°C)	K(cm ⁻¹)	n	k	ε'	ε''
700	525	5.99	1.87	32.49	22.38
	550	3.45	4.09	-4.83	28.30
	575	3.42	4.70	-10.44	32.18
	600	0.69	2.48	5.645	3.46
750	500	4.54	1.24	19.110	11.31
	525	4.77	3.17	12.71	30.31
	550	4.41	4.29	1.132	37.89
	575	3.01	4.97	-15.72	29.90
800	475	6.73	4.17	27.91	56.21
	500	13.23	7.29	122.14	192.93
	525	6.34	12.41	-113.822	157.39
	550	3.61	11.64	-122.397	84.01
850	500	13.24	7.28	122.14	192.93
	525	6.34	12.41	-113.822	157.39
	550	3.61	11.64	-122.397	84.01
	575	1.79	9.59	-88.80	34.27

با توجه به جدول فوق مشاهده می شود که با افزایش دما و در نتیجه تغییر ساختار شاهد افزایش ضریب شکست و ضریب خاموشی هستیم. یکی از دلایل افزایش اتلاف یا ضریب خاموشی با افزایش دما افزایش اندازه ذرات است.



شکل ۵: منحنی تغییرات بازتاب و فاز بر حسب عدد موج برای نمونه های کلسینه شده در دماهای الف) 70.0°C ، ب) 75.0°C ، د) 80.0°C و ج) 85.0°C

مشاهده می شود که با افزایش دما شدت قله های منحنی بازتاب و فاز با هم جابجا می شوند. شکل ۶ منحنی ضریب شکست و ضریب خاموشی را بر حسب عدد موج نشان می دهد. افزایش ضریب شکست با افزایش دما محسوس است ولی ضریب خاموشی دارای افت و خیز است که این به نحوه تشکیل ساختار و پیوند بین اتمها بستگی دارد.



شکل ۶: منحنی تغییرات n و k بر حسب عدد موج برای نمونه های کلسینه شده در دماهای الف) 70.0°C ، ب) 75.0°C ، د) 80.0°C و ج) 85.0°C

با داشتن n و k می توان قسمتهای حقیقی و موهومی تابع $\epsilon''(K) = n^2(K)$

دی الکتریک را از رابطه های زیر بدست آورد:

$$\epsilon''(K) = 2n(K)k(K) \quad (۴)$$

(۵)

$$k(K) = \frac{2 \sin \phi(K) \sqrt{R(K)}}{1 + R(K) - 2 \cos \phi(K) \sqrt{R(K)}}$$

$$n(K) = \frac{1 - R(K)}{1 + R(K) - 2 \cos \phi(K) \sqrt{R(K)}}$$

- [3] Reji Thomas, Shoichi Mochizuki, Toshiyuki Mihara, Tadashi Ishida, *Perovskite crystallization of sol-gel processed (Pb,La_{0.06}Gd_{0.02})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ thin films: Dielectric, ferroelectric and optical properties*, **M.R. Soci.**, 17, 2652 (2002).
- [4] W. Nimmo, N. J. Ali, R. M. Brydson, C. Calvert, E. Hampartsoumian, D. Hind and S.J. Milne, *Formation of lead zirconate titanate powders by spray pyrolysis* **J. Am. Ceram. Soc.** 86,1474 (2003).
- [5] S. S. Ng, Z. Hassan, H. Abu Hassan, *Kramers-Kronig analysis of infrared reflectance spectra with a single resonance*, *J. Teknologi*, 44(c), 67 (2006).
- [6] M. Ghasemifard, S.M. Hoseini, A. Khorsand. Gh. Khorrami. *Microstructural and optical characterization of PZT nanopowder prepared at low temperature*, **J. physica E**, In press (2008).
- [7] Stern, F. **Solid State Phys**, 15, 327 (1963).
- [8] R.T.Graf, J.L.Koenig, and H.Ishida, *Optical constant determination of thin polymer films in the infrared*, *Applied Spectroscopy*, Vol. 39, Issue 3, 405 (1985).
- [9] R.G. Greenler, *Reflection absorption infrared spectroscopy and the structure of molecular adsorbates on metal surfaces*, **J. Chemical Physics**, 51, 381 (2000).

۳- نتیجه گیری

پودرهای PMN-PT با مقیاس نانو با استفاده از پیش مواد آلی فلزی و نمک های فلزی به روش سنتز احتراقی تهیه شد. ضمناً مشخص شد که به ازاء درصد بیشتر اسید نیتریک در حلال، اندازه ذرات کوچکتر می شود. با توجه به دادهای بدست آمده از آنالیز فرمولی ضرایب اپتیکی بدست آمده با افزایش دمای کلسینه افزایش پیدا می کنند و همچنین تغییر ساختار از تتراگونال به مونوکلینیک یا افزایش فاز پروسکایت منجر به تغییرات محسوسی روی مشخصه های اپتیکی می گردد. به عبارت دیگر هر چه به مرز مورفوتروپیک نزدیکتر می شویم ضرایب اپتیکی افزایش پیدا می کند.

مراجع

- [1] B. Noheda, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, R. Guo, S.E. Park, D.E. Cox, and G. Shirane, *Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃*. **Phy. Rev. B**, 61, 8687 (2000).
- [2] Z. G. Ye, B. Noheda, M. Dong, D. Cox, and G. Shirane. *Monoclinic phase in the relaxor-based piezoelectric/ferroelectric Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ system*, **Physical Review B**, 64, 184114, 184114 (2001).