

مقایسه خواص اپتیکی و ساختاری سرامیک PZT تهیه شده به دو روش سنتی و سل ژل

پاکیزه^۱، اسماعیل^۱؛ خرمی^۱، غلامحسین^۱؛ قاسمی فرد^۲، مهدی^۲؛ کمپانی^۳، احمد^۳؛ حسینی^۳، سید محمد^۳^۱دانشجوی کارشناسی ارشد فیزیک (گرایش حالت جامد) دانشگاه فردوسی مشهد^۲دانشجوی دکتری فیزیک (گرایش حالت جامد) دانشگاه فردوسی مشهد^۳گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

در این پژوهش خواص اپتیکی پودر سرامیک $Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ که با دو روش سنتی و سل ژل تهیه شده اند، مورد بررسی قرار گرفته است. پودرهای حاصل بوسیله روشهای $FTIR, TEM, XRD$ و طیف سنجی $Raman$ مشخصه یابی شدند. اندازه ذرات پودر در روش سل ژل حدود 25 nm و در روش سنتی در حدود چند میکرومتر تعیین گردیدند. نتایج نشان می دهد که پودرهای حاصل دارای ساختار فاز اورترومبیک اند. ضرایب شکست و خاموشی و تابع دی الکتریک پودرهای PZT تهیه شده به کمک روابط کرامز-کرونیک محاسبه و مقایسه شدند.

Comparison of structural and optical characterizations of PZT ceramics prepared by traditional and sol gel methods

Pakizeh*, Esmaeil; Khorrani, Gh. Hossein; Ghassemifard, Mahdi; Kompany, Ahmad; Hosseini, S. Mohammad

¹Department of Physics (Materials and Electroceramics Laboratory), Ferdowsi University of Mashhad, Iran*Email: pakizeh_dehdasht@yahoo.com

Abstract

This paper describe the synthesis of $Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ ceramic by sol gel and traditional methods. The powders were characterized using XRD, TEM, FTIR and Raman methods indicated. The particles size, using sol gel method, found to be about 25nm and in traditional method about a few micro meters. The results show that the structures of powders are orthorhombic. The optical constants of powders have been measured and compared, using FTIR transmittance spectroscopy and Kramers-Kronig analysis.

PACS No. 61.10, 78.20, 77.84, 78.30, 7800

مبدل های پیزوالکتریک و پایروالکتریک و نیز مبدل های فراصوتی نام برد [۲]. سرامیکهای PZT دارای ساختار پروسکایت اند که دارای قابلیت ذخیره بار، میدان وادارنده ضعیف و پایداری گرمایی نزدیک مرز مورفورتروپیک اند. روش معمول برای تهیه پودر PZT، روش حالت جامد است (Mixed Oxide) که در آن مخلوطی از اکسیدها PbO, ZrO_2, TiO_2 استفاده می شود. این

۱-مقدمه

نظر به کاربرد روز افزون سرامیکهای پیزواکتریک و پایروالکتریک، این مواد کاربرد گسترده ای در ساخت قطعات الکترونیکی، اپتیکی و الکترواپتیکی پیدا کرده اند [۱]. که می توان از حسگرهای مادون قرمز، قطعات حافظه ای، آشکارسازهای مادون قرمز پایروالکتریک

روش با مشکلاتی از قبیل دمای سینتر بالا، تغییرات زیاد فاز هنگام مخلوط کردن اکسیدها، عدم تناسب عنصری و ضعف میکروساختار روبرو است [۳]. برای از بین بردن این مشکل باید دمای گرمادهی تا حد امکان پایین آورده شود که این منجر به همگنی بالا و کنترل بهتر روی ترکیبات سرامیک می شود. روشهای شیمیایی مانند، سل-ژل احتراق ژل (gel-combustion) و هم رسوبی منجر به تشکیل ذرات ریز با همگنی بالا و تسریع درام ساخت سرامیک ها می شود [۶-۴]. در دمای اتاق ترکیب $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ بسته به مقدار x ، دارای فازهای مختلفی از قبیل تتراگونال (C_{4v}^1)، اورترومبیک (C_{2v}^8) و رومبوهدرال (C_{3v}^1, C_{3v}^6) است. در دمای بالای کوری کلیه ساختارها به فاز مکعبی (O_h^1) گذار می کنند. در این تحقیق مقدار $x=0/05$ انتخاب شده است که در دمای اتاق ماده دارای ساختار فاز اورترومبیک (C_{2v}^8) است. ترکیب در دمای اتاق اورترومبیک و آنتی فروالکتریک است، که با افزایش دما به ساختار رومبوهدرال فروالکتریک و با افزایش بیشتر دما به مکعبی پارالکتریک تبدیل می شود [۷].

۲- روش انجام آزمایش

۲-۱- روش سنتی یا حالت جامد (MO)

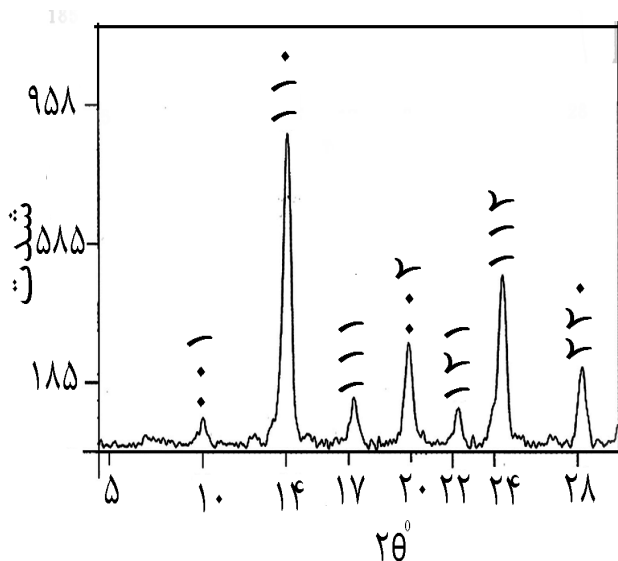
مواد آغازین عبارت بودند از اکسید سرب PbO ، اکسید تیتانیوم TiO_2 و اکسید زیرکونیم ZrO_2 . پودرهای اکسید بعد از وزن شدن به دقت با هم مخلوط و سپس با استفاده از هاون دستی آسیاب شدند. برای بدست آوردن پودری یکنواخت و همگن مقداری آب مقطر به آن اضافه گردید تا به صورت خمیری شکل درآید. به مدت یک شبانه روز با دستگاه بال میل خمیر حاصله بهم زده شدند. سپس مجددا آنرا در هاون دستی آسیاب نمودیم تا پودر برای مرحله کلسینه کردن کاملا آماده شود. در مرحله کلسینه کردن ساختار سرامیک شکل می گیرد. پودر را در دماهای $900^\circ C$ و $950^\circ C$ در جه سانتی گراد کلسینه کردیم.

۲-۲- روش شیمیایی Sol-gel

مواد اولیه در این روش عبارت بودند از نیترات سرب $Pb(NO_3)_2$ نیترات زیرکونیم هیدراته $ZrO(NO_3)_2$ و ایزوپروپوکساید تیتانیوم $Ti((OCH(CH_3)_2))$. ابتدا محلول

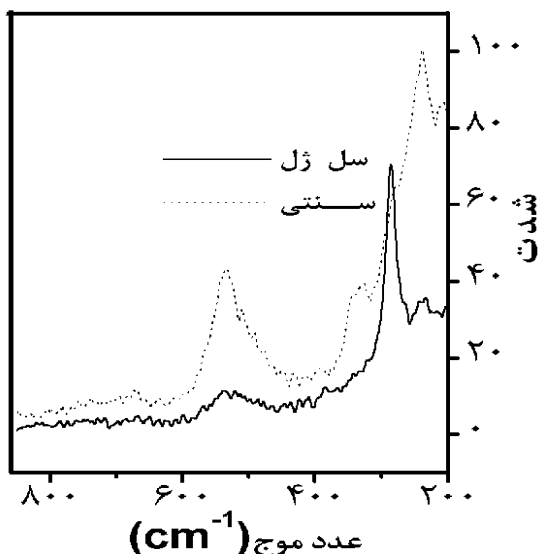
۳- اندازه گیری، نتایج و بحث

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) از پودرهای PZT با آهنگ گرمایی $0/5^\circ C/min$ در شکل ۱ نشان داده شده است.



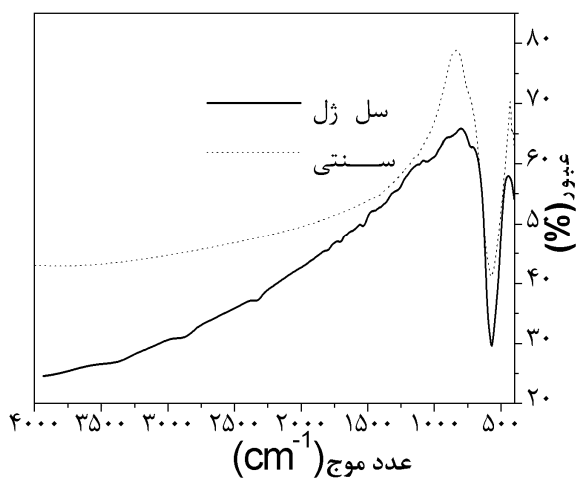
شکل ۱- طیف پراش اشعه ایکس پودرهای PZT نتایج حاصل نشان می دهد که در دمای تکلیس $850^\circ C$ پودرهای بدست آمده دارای ساختار اورترومبیک اند. طیف های XRD،

اصلی و یک پیک فرعی است و لذا روش سنتی از قطبش پذیری بالاتری نسبت به روش سل ژل برخوردار است [۹].



شکل ۳- نمودار Raman دو روش سنتی و سل ژل

شکل ۴ طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) پودرهای بلوری PZT تهیه شده به هر دو روش را نشان می دهد. یک نوار جذبی قوی در گستره 750 cm^{-1} تا 500 cm^{-1} دیده می شود که مربوط به پیوند M-O-M که یک فلز است که نشان دهنده تشکیل ساختار پروسکایت است [۱۰].

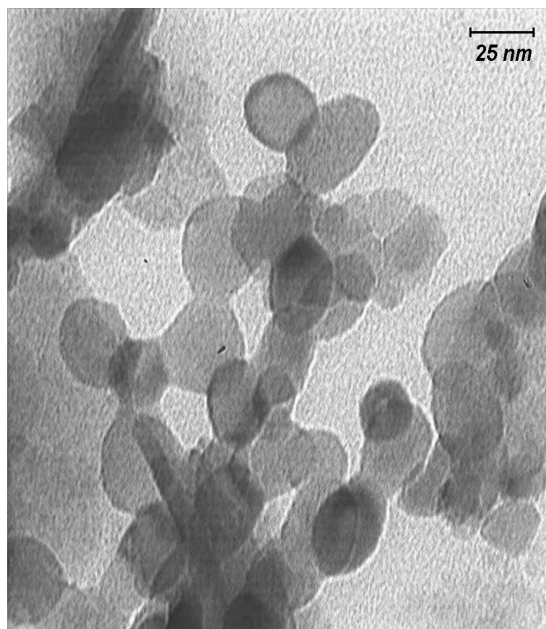


شکل ۴- تصویر IR پودر PZT

ثابت‌های اپتیکی از قبیل ضریب شکست (n) ضریب خاموشی (k) و قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک (ϵ' و ϵ'') با استفاده از طیف سنجی FTIR و استفاده از معادلات کرامرز-کرونینگ ارزیابی شده اند. نتایج در شکل‌های ۵ و ۶ به صورت تابعی از عدد موج نشان داده شده است.

توسط نرم افزار Celeref، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. مقادیر a, b, c ثابت های شبکه به ترتیب $3.41, 5.6, 4.70$ آنگستروم بدست آمده است. همچنین با استفاده از طیفهای XRD و رابطه شرر، $D = \frac{k\lambda}{w \cos \theta}$ ، اندازه متوسط ذرات محاسبه گردید. D, λ, θ و w بترتیب اندازه بلورها، طول موج تابشی ارتقا (برحسب رادیان) هستند. K ثابتی است که به مورفولوژی بورکها وابسته است و از 0.89 تا 1.39 رادیان تغییر می کند، در اینجا $K=1$ انتخاب شده است [۸]. اندازه متوسط ذرات در این دما با استفاده از رابطه شرر 1639 نانومتر بدست آمد که در توافق خوبی با نتایج حاصل از تصاویر TEM است.

شکل ۲ تصویر TEM، پودر PZT کلسینه شده را نشان می دهد. دانه ها تقریباً شکل کروی دارند. اندازه ذرات اولیه پودرها را می توان با استفاده از تصاویر TEM تعیین کرد. اندازه متوسط دانه های پودر PZT در حدود 25 nm است.



شکل ۲- تصویر TEM، از پودر PZT

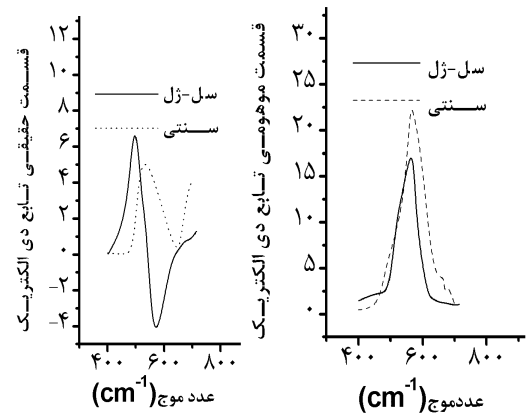
میزان قطبش پذیری پودرها به کمک طیف Raman مشخص شد. شکل ۳ طیف رامان برای هر دو روش را نشان می دهد. پیک ها میزان قطبش پذیری را برای ما مشخص می کنند. همان طور که در این شکل دیده می شود، روش سنتی دارای دو پیک اصلی و دو پیک فرعی است در حالی که روش سل ژل تنها دارای یک پیک

سپاسگزاری

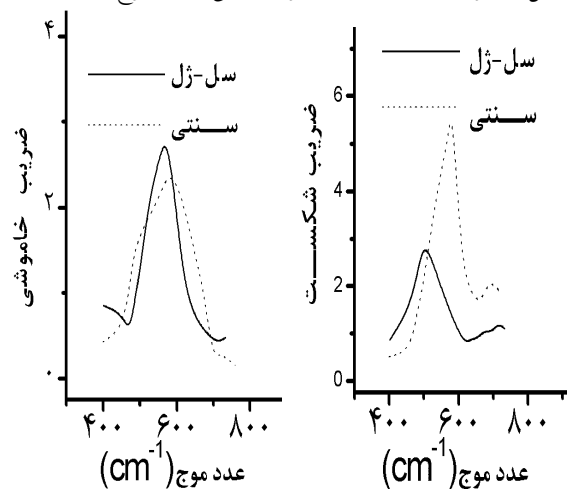
از جناب آقای دکتر طیباری در گروه شیمی دانشگاه فردوسی مشهد جهت تهیه طیفهای Raman و FT-IR تشکر و قدردانی می شود.

مرجع ها

- [1] X.Chen , H.Yamane , and K.Kaya " Synthesis and properties highly c.axis oriented PbTiO₃ Thin film prepared by MOCVD method " J.phys. (1992) 1439-1444
- [2] J.Subchanicz and K.Wojcik, "Effect external stress on dielectric properties PbTiO₃ single crystal" Material Science and Engneeng B**104**(2003) 31-35
- [3] R. Takayama, Y. Tomita, *Ferroelectrics* **118** (1991) 325.
- [4] M. Ghasemifard and S. M. Hosseini "Synthesis and characterization of PZT nanopowder by coprecipitation gel-combustion methods", 3rd Iranian student conference on nano technology, Shiraz University, Iran, 6-9 February (2008).
- [5] N. Okada, K. Ishikawa, T. Nomura, K. Murakami, S. Fukuoka, N. Nishino, and U. Kihara, "Low-hysteresis actuator of alkoxide-prepared Pb_{0.96}Sr_{0.04}(Zr_{0.51}Ti_{0.49})O₃" Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **30** (1991) 2267-2270.
- [6] N. Okada, K. Ishikawa, K. Murakami, T. Nomura, M. Hagino, N. Nishino, and U. Kihara, "Microstructure of alkoxide-prepared lead zirconate titanate actuator" Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **31** (1992) 3041-3044.
- [7] B. Jaffe, W.R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramic*, Academic Press, New York, (1971).
- [8] Nimmo, W., Ali, N. J., Brydson, R. M., Calvert, C., Hampart soumiau, E., Hind, D. et al., Formation of lead zirconate titanate powders by spray pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.* **86**(9) (2003), 1474-1480.
- [9] J. T. Last, "Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials", *Phys. Rev.*, **105**(1957)1740-1750.
- [10] J. T. Last, "Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials", *Phys. Rev.*, **105**(1957)1740-1750.



شکل ۵- نمودارهای ϵ' و ϵ'' به صورت تابعی از عدد موج



شکل ۶- نمودارهای n و k به صورت تابعی از عدد موج

۴- نتیجه گیری

پودرهای PZT با مقیاس نانو و میکرو با ساختار پروسکایت با استفاده از پیش مواد آلی فلزی و نمکهای فلزی به دو روش سل ژل و سنتی تهیه شدند. شروع تشکیل فاز PZT در دمای کلسینه پایین ۸۵۰°C رخ می دهد. اندازه ذرات پودر در حدود ۲۵ nm برای روش سل ژل تعیین گردید. اندازه دانه های پودر تهیه شده به روش سنتی در حدود چند میکرومتر است. طیف IR نشان می دهد که ساختار بلوری پودرها پروسکایت است. طیف Raman نشان می دهد که قطبش پذیری ذرات در روش سنتی بیشتر از روش سل ژل است، زیرا اندازه ذرات بزرگتر می باشد. ثابتهای اپتیکی با استفاده از معادلات کرامرز-کرونیگ تعیین شدند.