



## سنتر و بررسی خواص ساختاری و دی‌الکتریک نانو پودر $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$ و $BaTiO_3$

\*سیدعبدالمهدی آقاییان، سید محمد حسینی، محمد بهدانی و غلامحسین خرمی

گروه فیزیک (آزمایشگاه مواد و الکتروسرامیک) دانشگاه فردوسی مشهد

Email: aghayan2002@gmail.com

### چکیده

در این تحقیق، نانو پودر  $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$  و  $BaTiO_3$  به روش احتراق ژل تهیه شد. تاثیر ناخالصی Zr بر ساختار و ویژگی‌های نانو پودر BT بررسی شد. پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که نمونه‌ها، در دمای اتاق دارای ساختار تتراگونال هستند. نمودار ثابت دی‌الکتریک بر حسب دما رسم و دمای کوری برای نمونه‌های BT و BZT به ترتیب ۱۲۳ و ۱۰۳ سانتی‌گراد تعیین شد. گاف اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از نمودار طیف جذبی UV مشخص گردید و برای BT و BZT به ترتیب ۶/۰۵ و ۵/۹۸ الکترون ولت بدست آمد.

## Synthesis, structure and dielectric properties of $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$ and $BaTiO_3$ nanopowders

Mahdi Aghayan, Mohammad Hosseini, Mohammad Behdani and Hossein Khorrami  
Department of Physics (Materials and Electroceramic Laboratory) Ferdowsi University of Mashhad,

### Abstract

In this research, nanopowders of  $BaTiO_3$  and  $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$  were prepared using gel-combustion method. The effect of Zr on structure and properties of the powders were investigated. X-ray diffraction showed that the powder have single-phase tetragonal structure at the room temperature. Dielectric constant against temperature were plotted and Curie temperature were obtained 123 and 103°C for BT and BZT powders. The optical gap was measured using the absorption spectrum of the powders. For BT and BZT optical gap were obtained about 6.05 and 5.98 eV, respectively.

### ۱- مقدمه

از زمان کشف تیتانات باریم به عنوان یک ماده فروالکتریک با ثابت عایق بالا در سال ۱۹۴۳، مواد سرامیکی که بر پایه آن قرار دارد توسعه زیادی پیدا کرده است. استفاده از مواد با ثابت عایق بالا به ما این اجازه را می‌دهد تا خازنهایی با ظرفیت بالا و ابعاد کوچکتر بسازیم. ظرفیت این خازنها را می‌توان با استفاده از خازنهایی چند لایه هنوز افزایش داد [1,2]. استفاده از خازنهایی چند لایه با عایق سرامیک تیتانات باریم، ظرفیت آنها را به شدت افزایش می‌دهد. امروزه این خازنها باحجم کمتر از ۱ سانتی‌متر مکعب و ظرفیتی بالاتر از ۱ pF در دسترس است [3]. جاتشین کردن بعضی ناخالصی‌ها بجای باریم و یا تیتانیوم نیز می‌تواند ثابت عایق را نسبت به خالص آن افزایش دهد. جاتشین شدن یون  $Zr^{+4}$  بجای  $Ti^{+4}$  علاوه بر اینکه باعث پایداری بیشتر ماده می‌شود، جریان نشتی را نیز کاهش می‌دهد [4].

در دهه اخیر وبا پیشرفت نانو تکنولوژی، قطعات الکترونیکی همچون خازن‌های چند لایه (MLCs) و حافظه‌های دینامیکی (DRAM) که در آنها به طور گسترده از مواد دی‌الکتریک استفاده می‌شود، روز به روز کوچکتر می‌شوند. این امر برانگیزنده تلاش‌هایی جهت ساخت مواد دی‌الکتریک در مقیاس نانو می‌باشد [5]. در این پژوهش الکتروسرامیک  $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$  و  $BaTiO_3$  با استفاده از نانو پودر تهیه شد و تاثیر ناخالصی Zr بر خواص ساختاری و دی‌الکتریک آنها مورد بررسی قرار گرفت.



## ۲- روش ساخت

ساخت نانوپودر BZT به روش احتراق ژل را می‌توان به مراحل زیر تقسیم بندی کرد.  
مرحله ۱: تعیین مقادیر مناسب مواد اولیه- برای تهیه نانوپودر سرامیک  $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$  از رابطه واکنش شیمیایی زیر استفاده شد:

$$Ba(NO_3)_2 + 0.05 ZrO(NO_3)_2 + 0.95 Ti((OCH(CH_3)_2)_4 \rightarrow BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$$
  
همانطور که از فرمول واکنش پیداست به ازای یک مول BZT به یک مول نیترات باریم، ۰/۰۵ مول نیترات زیرکونیل هیدراته و ۰/۹۵ مول تیتانیوم ایزوپروپوکساید نیاز داریم.

مرحله ۲: تعیین مقادیر مناسب عامل‌های پلیمرساز و کمپلکس ساز- مقادیر دقیق عامل‌های پلیمرساز و کمپلکس ساز در فرایندهای شیمیایی ساخت مواد نانو از اهمیت بسیاری برخوردار است. در روش‌های انتخاب شده برای سنتز نانو پودر سرامیک BZT، از اسید سیتریک به طور همزمان به عنوان عامل پلیمرساز و کمپلکس ساز و از اسید نیتریک به عنوان پایدار کننده استفاده شده است. اگر مقادیر اسید سیتریک و اسید نیتریک از حد مجاز کمتر باشند، سبب ایجاد رسوب در مرحله‌ی محلول سازی می‌شود.  
مقادیر مناسب اسید سیتریک ۲۵/۶۴ gr و اسید نیتریک ۱/۷۲ میلی لیتر برای تهیه ۵ گرم پودر BZT انتخاب شده است.

مرحله ۳: تهیه محلول‌های اولیه- برای تهیه سل، احتیاج به محلول‌هایی از مواد اولیه داریم که محلول هر یک از کاتیون‌ها به صورت زیر تهیه می‌شود.

کاتیون‌های  $Zr^{+4}$  و  $Ba^{+2}$  را در کمترین مقدار آب حل می‌کنیم. انتخاب کمترین مقدار آب به دو دلیل است: اولاً هر چه آب در محلول کمتر باشد مدت زمان لازم حرارت دهی کمتر است که حلال از محیط خارج شود و ثانیاً تیتانیوم ایزوپروپوکساید به شدت با آب واکنش‌زاست و باعث ایجاد رسوب می‌شود.

برای حل کردن تیتانیوم ایزوپروپوکساید از مخلوط اسید سیتریک و اسید نیتریک به عنوان حلال استفاده می‌کنیم  
مرحله ۴: تهیه سل- برای تهیه سل نیاز به یک محلول پایه داریم که این محلول پایه، باز هم همان مخلوط اسیدها است. تحت شرایط هم زدن دائم و دمای  $65^{\circ}C$  تا  $70^{\circ}C$  محلول‌های اولیه را به محلول پایه اضافه می‌کنیم. pH محلول حاصل به علت اسیدهای فروان به کار رفته به شدت پایین است (کمتر از ۱). برای تهیه سل بایستی pH محلول را به ۷ (حالت خنثی) برسانیم. این کار بوسیله اضافه کردن هیدروکسید آمونیوم به محلول صورت می‌گیرد.

مرحله ۵: تهیه ژل- در این مرحله سل به طور مستقیم توسط گرم‌کن، حرارت دهی می‌شود. برای تبخیر تمامی آب موجود در سل BZT آن را در دمای  $85^{\circ}C$ ، در حین همزدن دائم، حرارت دادیم تا ژل حاصل گردد.

مرحله ۶: سوختن ژل- در این مرحله از سوختن ژل ذرات متخلخل سیاه رنگی که به آن زیروژل گفته می‌شود به صورت خاکسترهایی حاصل از سوختن باقی می‌ماند. این واکنش به شدت گرمازا است که دلیل بالا- رفتن دمای محلول است. در این مرحله دما تا  $300^{\circ}C$  الی  $400^{\circ}C$  افزایش می‌یابد

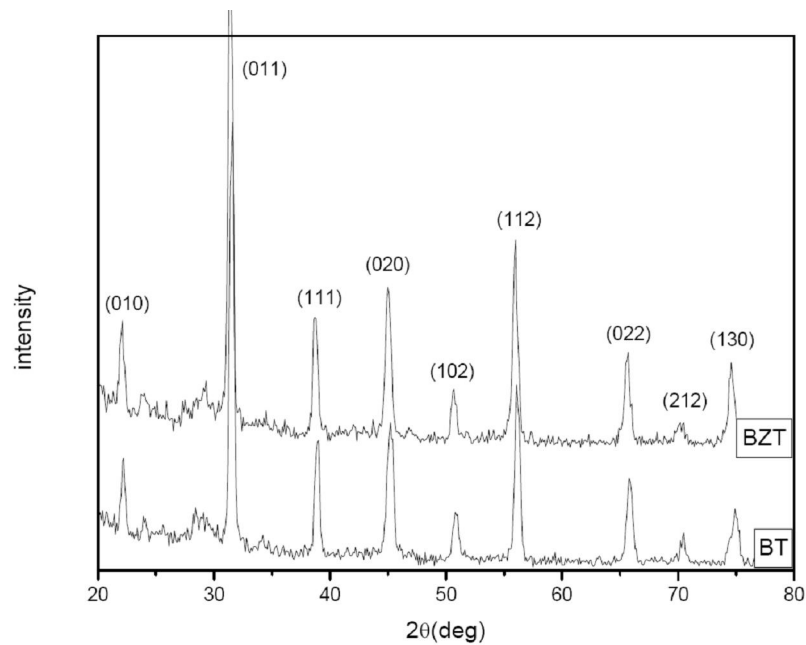
مرحله ۷: تکلیس- در این مرحله پودرهای سیاه رنگ پس از آسیاب شدن توسط هاون دستی، تحت رژیم گرمایی مناسب قرار می‌گیرند تا گروه‌های آلی باقی مانده از محیط خارج شوند. پودر حاصل بعد از تکلیس، سفید رنگ است. دمای تکلیس پودرها  $1000^{\circ}C$  می‌باشد.



### ۳- نتایج و بحث

از پودرهای حاصل پراش پرتوی ایکس  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ) در محدوده  $20-80^\circ$  درجه تهیه گردید و در شکل ۱ نشان داده شده است.

آنالیز این الگو نشان می دهد که نانو ذرات در دمای اتاق دارای ساختار تتراگونال هستند. میانگین ذرات از فرمول شرر  $D = (k\lambda) / (w \cos \theta)$  تعیین گردید. در این فرمول  $D$ ,  $\lambda$ ,  $\theta$ ,  $w$  به ترتیب اندازه بلورکها، طول موج تابشی، زاویه قله براگ و پهنا در نیم ارتفاع (بر حسب رادیان) هستند. زوایای پیکها، پهنا در نیم ارتفاع، سایز بلورکها و پارامترهای شبکه در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۱

طیف پراش اشعه ایکس BZT و BT

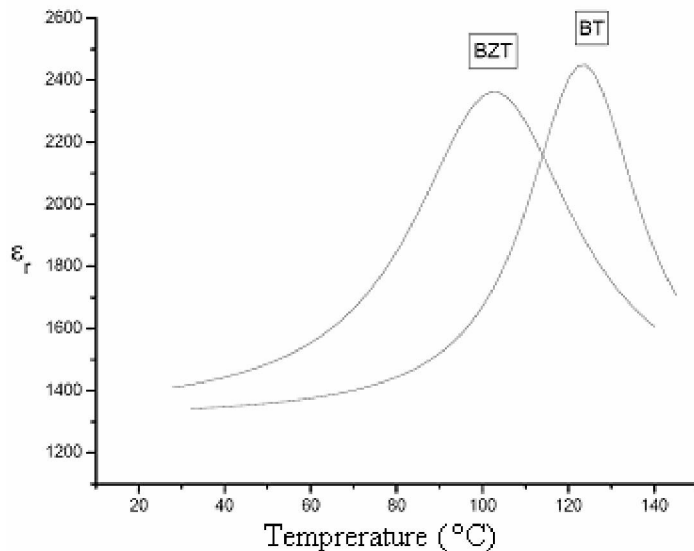
با افزودن ناخالصی Zr قله های پراش به سمت زوایای کوچکتر جابجا شده و پارامترهای شبکه نیز افزایش یافته است که به دلیل شعاع یونی بزرگتر  $\text{Zr}^{+4}$  ( $0.087\text{nm}$ ) نسبت به  $\text{Ti}^{+4}$  ( $0.068\text{nm}$ ) می باشد [8]. همچنین با وارد شدن یون  $\text{Zr}^{+4}$  به شبکه، نسبت  $c/a$  به یک نزدیکتر شده، که نشان می دهد ساختار بلوری به فاز مکعبی نزدیک شده است.



جدول ۱- پارامترهای شبکه و ساختار نانوپودرهای  $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$  و  $BaTiO_3$

سرامیک	$2\theta$ (deg.)	hkl	FWHM (deg.)	اندازه بلورکها (nm)	پارامتر شبکه ( $\text{\AA}$ )	ساختار	حجم سلول واحد <sup>۳</sup> ( $\text{\AA}$ )
$BaTiO_3$	22.1853	(010)	0.3936	24.25	a=4.0091	تتراگونال c/a=1.0032	64.61
	31.5367	(011)	0.4920	21.05	c=4.0221		
	38.8945	(111)	0.3936	28.83			
$BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$	22.0840	(010)	0.3936	24.22	a=4.0234	تتراگونال c/a=1.0029	65.33
	31.4243	(011)	0.4920	21.01	c=4.0354		
	38.7206	(111)	0.4920	23.01			

از پودر حاصل قرصهایی با قطر ۱۰ میلی‌متر و ضخامت ۲ میلی‌متر تهیه گردید. قرص‌های حاصل در دمای ۱۲۰۰ درجه به مدت ۲ ساعت تفجوشی شد. بعد از الکترو گذاری ظرفیت خازن‌ها توسط پل و تستون در فرکانس ۱ kHz اندازه گیری گردید. با استفاده از ظرفیت آنها و ابعاد خازن، ثابت دی الکتریک تعیین گردید. نتایج اندازه گیری تغییرات ثابت دی الکتریک نمونه‌ها بر حسب دما در فرکانس ۱ kHz در شکل ۲ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که ثابت دی الکتریک با افزایش دما شروع به زیاد شدن می‌نماید و به یک مقدار حد اکثر می‌رسد که دمای کوری (Tc) می‌باشد. در دمای کوری نمونه‌ها تغییر فاز داده و از فاز فروالکتریک که دارای ساختار تتراگونال می‌باشد به فاز پارالکتریک که دارای ساختار مکعبی است تبدیل می‌شوند. دمای کوری برای نمونه BT،  $123^\circ\text{C}$  و برای نمونه BZT،  $103^\circ\text{C}$  به دست آمد که با نتایج دیگران مطابقت دارد [8-12].



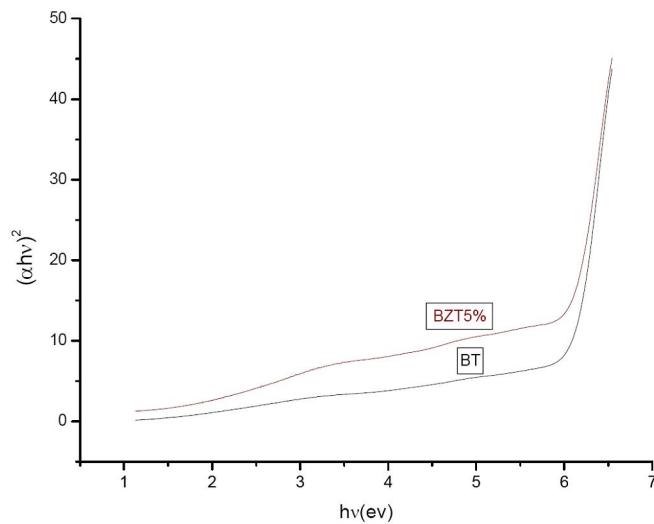
شکل ۲-  
ثابت دی الکتریک بر حسب دما در  
فرکانس ۱ kHz برای سرامیکهای  
 $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$  و  $BaTiO_3$

گاف اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از نمودار طیف جذبی UV مشخص گردید. شکل ۳ نمودار  $(ah\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  را نشان می‌دهد که از شیب آن گاف اپتیکی به دست می‌آید، که  $\alpha$  ضریب جذب،  $h$  ثابت پلانک و  $\nu$  فرکانس فوتون تابش شده است. برای نمونه‌های BT و BZT گاف اپتیکی ۰۵/۰۶ و ۰۸/۰۵ الکترون ولت بدست آمد که نشان می‌دهد با افزودن ناخالصی Zr گاف اپتیکی کاهش می‌یابد.



شکل-۳

نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای نانوپودرهای  $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$  و  $\text{BaTiO}_3$



#### ۴- نتیجه‌گیری

نانو پودرهای BT و BZT به روش احتراق ژل تهیه شد. پراش پرتو ایکس مشخص کرد افزودن ناخالصی Zr باعث زیاد شدن پارامترهای شبکه می‌شود. همچنین دمای کوری نمونه با اضافه شدن Zr کاهش می‌یابد، به طوریکه دمای کوری BT ،  $123^{\circ}\text{C}$  و برای نمونه BZT ،  $103^{\circ}\text{C}$  به دست آمد.

#### مراجع

- [1] H. J. Hagemann, D. Hennings, and R. Wernicke, "Ceramic Multilayer Capacitors", Phillips Tech. Rev., Vol. , **41**, No. 3, (1983/84) 89-98.
- [2] G. Goodman, "Ceramic Capacitor Materials", in Ceramic Materials for Electronics: Processing, Properties, and Applications, ed. R. C. Buchanan, Marcel Dekker, Inc., New York, (1986) 80-138.



- [3] J. H. Adair, D. A. Anderson, G. O. Dayton, and T. R. Shrout, "A Review of the Processing of Electronic Ceramics With an Emphasis on Multilayer Capacitor Fabrication", J. Mater. Ed., Vol. 9, No. 12, (1987)71-118.
- [4] S. J. Kuang and X. G. Tang, "Influence of Zr dopant on the dielectric properties and Curie temperatures of  $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ceramics" Scripta Materialia 61, (2009) 68–71
- [5] T.V. Anuradha and S. Ranganathan "Combustion sythesis of nanostructured barium titante" Scripta Mater. 44, (2001) 2237–2241.
- [6] C. N. Georgea and J. K. Thomasb, "Characterization, sintering and dielectric properties of nanocrystalline barium titanate synthesized through a modified combustion process" Materials Characterization, 60, (2009)32 –326.
- [7] W. Jiang and Ch. Jiang, "Structure and electrorheological properties of nanoporous  $BaTiO_3$  crystalline powders prepared by sol–gel method" J. Sol-Gel Sci. Technol (2009) 52:8–14.
- [8] N. sawangwan and J. Barre,"The effect of Zr content on electrical properties of  $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$  ceramics" Appl. Phys. A 90, (2008) 723–727.
- [9] N..Nanakorn and P. Jalupoom "Dielectric and ferroelectric properties of  $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ceramics" Ceramics International, 34, (2008) 779–782.
- [10] W. Caia, and C. Fu "Effects of grain size on domain structure and ferroelectric properties of barium zirconate titanate ceramics" J. of Alloys and Compounds, 480, (2009) 870–873.
- [11] H. Chen and Ch. Yang "Microstructure and dielectric properties of  $BaZr_xTi_{1-x}O_3$  ceramics"J. Mater Sci: Mater Electron (2008) 19:379–382.
- [12] N. Binhayeeniyi and P. Sukvisut "Physical and Electromechanical Properties of Barium Zirconium Titanate Synthesized at Low Sintering Temperature" j.matlet.(2009).10.069