اثر دما بر خواص اپتیکی نانو پودرسرامیک PZT تهیه شده به روش سل ژل

پاکیزه ، اسماعیل[۱] ؛ مرادی ، محمود[۲] ؛ براتی ، محمود[۲] ؛ حسینی ، سید محمد[۳]

[۱]دانشجوی دکتری فیزیک (گرایش ماده چگال) دانشگاه شیراز

[۲]استاد گروه فیزیک دانشگاه شیراز

[۳]استاد گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد

[1]Email: **Esmaeil_Pakizeh@yahoo.com**

چکیده

در این پژوهش خواص اپتیکی نانو پودر سرامیک $Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ مورد بررسی قرار گرفته است. در تهیه پودرها از روش شیمیایی سل ژل استفاده شد. پودرهای حاصل بوسیله روشهای FTIR ,TEM و XRD مشخصه یابی شده اند. پودرهای تهیه شده را در دماهای مختلف کلسینه کرده و ضرایب اپتیکی ذرات از قبیل ضریب شکست و خاموشی و تابع دی الکتریک آنها را در دماهای مختلف با هم مقایسه کردیم. اندازه ذرات پودر حدود ۲۵ nm تعیین گردید .

کلید واژه- پروسکایت، سل ژل، PZT

کد PACS – ۱۶۰/۰۱۶۰ ، ۳۰۰/۰۳۰۰

Effect of temperature on the optical properties of nanopowder PZT ceramics prepared by sol gel method

E. Pakizeh[1], M. Moradi[1], M. Barati[1] and S. M. Hosseini[2]

[1]Department of Physics , Shiraz University, Iran
[2]Department of Physics , Ferdowsi University of Mashhad, Iran

Abstract

In this paper the optical properties of $Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ ceramic nanopowder are studied. The powders were prepared by the sol–gel chemical method. FTIR, TEM, XRD and Raman spectroscopy were used for characterization of the samples. The results of TEM indicate that the particles sizes are about 25nm. The optical constants of powders in deferent temperature were determined and compared .

Keywords: perovskite, sol-gel, PZT
PACS No. 160.0160, 300.0300

۱- مقدمه

PZT با ترکیب پروسکایت (perovskite) ، با فرمول شیمیایی ABO_3 یک سرامیک فروالکتریک است که از سال ۱۹۵۰ تا امروز برروی آن تحقیق می شود [۱]. اکسیژنها در مراکز وجوه قرار گرفته اند و یونهای A در گوشه ها و یونهای B در مرکز مکعبها قرار گرفته اند. محلهای A و B بوسیله گستره زیادی ازیونها می‌تواند اشغال شود و ساختارهای فروالکتریک مختلفی بدهد. علت کاربرد فراوان

پروسکایت PZT ظرفیت بالای ذخیره بار، میدان وادارنده ضعیف و پایداری گرمایی بالا در نزدیک مرز مورفوتروپیک است. چنین موادی همچنین در ساخت خازنها و وسایل اتصال سطح کاربرد فراوانی دارند[۲]. روش معمول برای تهیه پودر PZT، روش حالت جامد است که در آن مخلوطی از اکسیدها نظیر PbO ,ZrO_2, TiO_2 استفاده می‌شود. این 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 غلبه براین مشکلات باید دمای گرمادهی را تا حد امکان پایین بیاوریم، که این منجر به همگنی بالا و کنترل بهتر روی ترکیبات سرامیک می‌شود. روشهای شیمیایی مانند، سل-ژل، احتراق ژل و هم رسوبی منجر به تشکیل ذرات ریز با همگنی بالا و تسریع در امر ساخت سرامیک‌ها می‌شود [٤و٥]. در دمای اتاق ترکیب $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ بسته به مقدار x ، دارای فازهای مختلفی ازقبیل تتراگونال (C^1_{4v})، اورترومبیک (C^8_{2v}) و رومبوهدرال (C^1_{3v},C^6_{3v}) است. در دمای بالای کوری کلیه ساختارها به فاز مکعبی (O^1_h) گذار می کنند. در این تحقیق مقدار x=۰/۰۵ انتخاب شده است که دردمای اتاق ماده دارای ساختار فاز اورترومبیک (C^8_{2v}) است. ترکیب در دمای اتاق آنتی فروالکتریک است، که با افزایش دما به ساختار رومبوهدرال فروالکتریک و با افزایش بیشتر دما به مکعبی پاراالکتریک تبدیل می شود [۱]. ما در این پژوهش PZT را در دماهای مختلف سنتز کرده و خواص اپتیکی آنها را بدست آوردیم.

۲- روش شیمیایی Sol-gel

مواد اولیه عبارت بودند ازنیترات سرب $Pb(NO_3)_2O$ نیترات زیرکونیم هیدراته $ZrO(NO_3)_2$ و ایزوپروپکساید تیتانیوم $Ti((OCH(CH_3)_2)$. ابتدا محلول هریک از کاتیونها به صورت زیر تهیه شد. نیترات سرب و نیترات زیرکونیم در آب مقطر برای تولید یون pb^{+2} وZr^{+4} حل شدند. برای تهیه کاتیون Ti^{+4} ایزوپروپکساید تیتانیوم را در محلول اسید نیتریک، اسیدسیتریک و آب اکسیژنه حل کردیم. برای تهیه پیش ماده سل PZT ، هر یک از محلولهای سرب، زیرکونیوم وتیتانیوم تهیه شده به روش فوق را با هم مخلوط می‌کنیم. برای بدست آوردن ژل، سلPZT را تحت شرایط هم‌زنی پیوسته و دمای ٦٥ تا۷۰ درجه سانتی گراد به محلول اسید سیتریک اضافه می کنیم. ضمنا pH محلول حاصل را با استفاده ازهیدروکسید آمونیوم در عدد ۷ ثابت نگه می-داریم. برای تبخیر تمامی آب موجود در سل PZT ، ماده را در دمای ۸۰°C حرارت می دهیم تا آنکه ژل بدست آید. سپس پودر سیاه رنگ PZT حاصل از واکنش گرمازایی سوختن ژل بدست می‌آید. روش فوق را احتراق ژل نیز می‌نامند. بعد از احتراق ژل پودر حاصل در دماهای ۵۰۰°C، ٦۰۰°C، ۷۰۰°C و ۸۰۰°C به منظور تهیه پودر PZT تک فاز تکلیس شد.

۳- اندازه گیری‌ها، نتایج و بحث

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) از پودرهای PZT با آهنگ گرمایی ۰/۵°C/min در شکل (۱) نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۱) ملاحظه می‌کنید نتایج حاصل نشان می‌دهد که در دمای بیش از ۵۰۰°C ساختار پروسکایت شروع به تشکیل شدن می کند و در دمای تکلیس ۸۰۰°C فاز خالص پروسکایت را مشاهده می کنیم. چیزی که در روش سنتی هرگز به آن نرسیدیم. در بقیه دماها علاوه بر فاز اصلی پروسکایت ، فاز اضافه پیرو کلر نیز ملاحظه می‌گردد. طیف های XRD ، توسط نرم افزارCelerefi، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. با استفاده از رابطه (۱) درصد فازهای تشکیل شده در دماهای مختلف را میتوان بدست آورد.

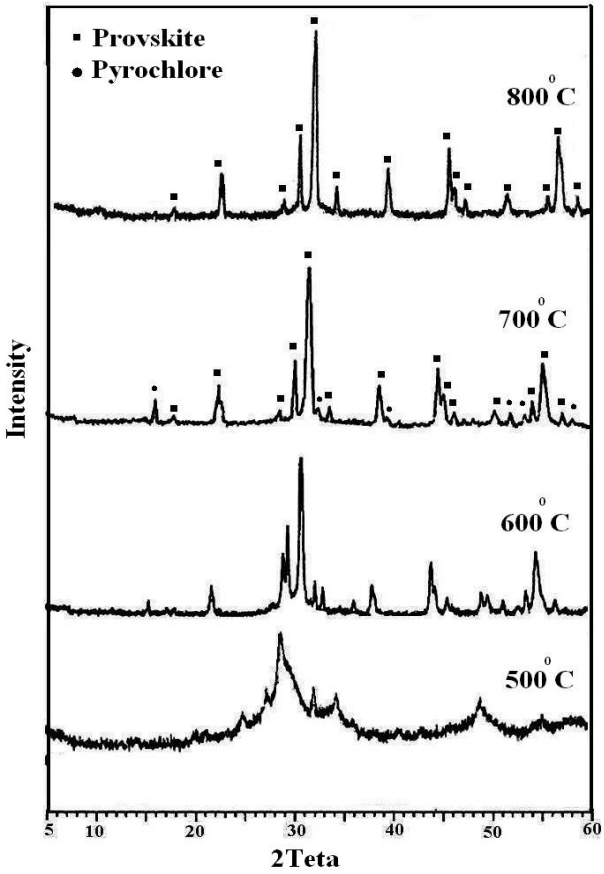
$$Perovskite = I(Pe) /[I(Pe) + I(Py)] \quad (۱)$$

طبق رابطه (۲) که به رابطه شرر معروف است میتوان اندازه متوسط ذرات را محاسبه کرد.

$$D=k\lambda/w\cos\theta \quad (۲)$$

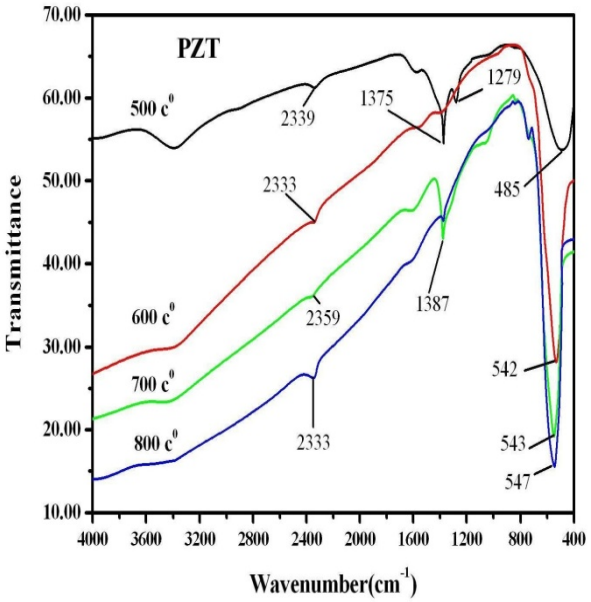
در این رابطه D، λ ، θ و w بترتیب اندازه بلورکها، طول موج تابشی CuKα (λ=۱/۵٤۰٦٦nm) ، زاویه قله‌ی براگ و پهنا در نیم ارتفاع (برحسب رادیان) هستند.

جدول ۱ درصد فازهای تشکیل شده و اندازه متوسط دانه‌ها را در دماهای مختلف نشان می دهد. با افزایش دما اندازه متوسط ذرات بزرگتر می شود، اما به علت کوچک بودن گام، تغییر اندازه نانوذرات اندک است. در دمای ۸۰۰°C اندازه ذرات به ٤۲.٤٤ نانومتر میرسد.



شکل۱- طرح پراش پرتوی‌X در دماهای تکلیس مختلف.

طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) پودرهای بلوری PZT تهیه شده به روش سل ژل را شکل (۲) نشان می دهد. نوار جذبی قوی در گستره ۷۵۰cm^{-1} تا ۵۰۰cm^{-1} مربوط به پیوند M-O-M که M یک فلز است بوده و نشان دهنده تشکیل ساختار پروسکایت می باشد[٦].

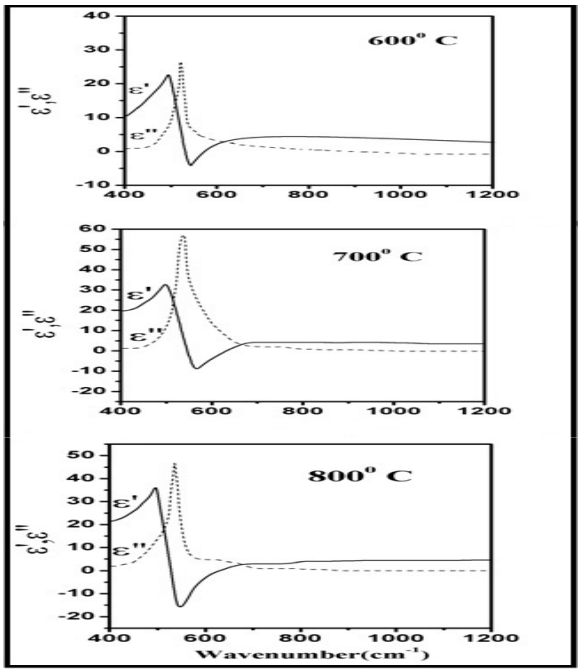


شکل ۲- تصویر FTIR پودر PZT دردماهای مختلف

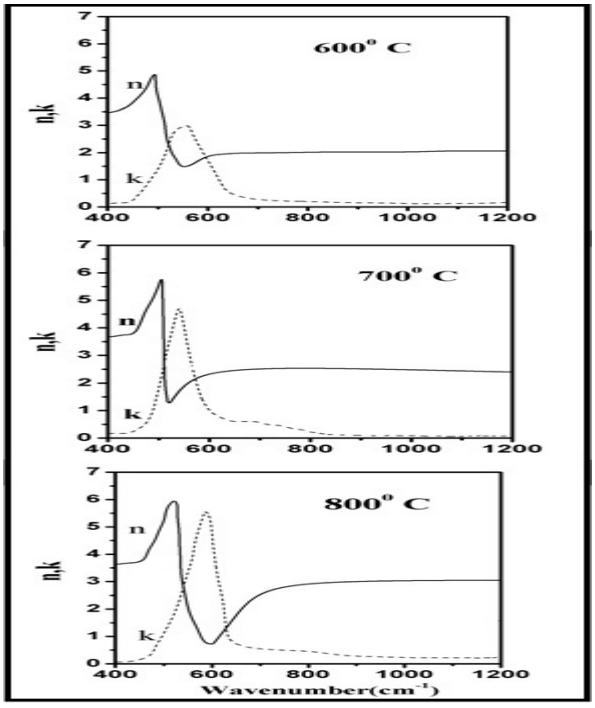
جدول۱-درصد فازهای تشکیل شده و اندازه ذرات

اندازه میانگین	درصد فاز پیروکلر	درصد فاز پروسکایت	دمای(°C) تکلیس
۱۲	۳۹	٦۱	۵۰۰
٤۰/۳۲	۹	۸۱	٦۰۰
٤۰/۳۳	۸	۹۲	۷۰۰
٤۲/٤٤	۰	۱۰۰	۸۰۰

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-کرونیگ [۷] ارزیابی شده اند. نتایج در شکلهای ۳و٤ به صورت تابعی از عدد موج نشان داده شده است.



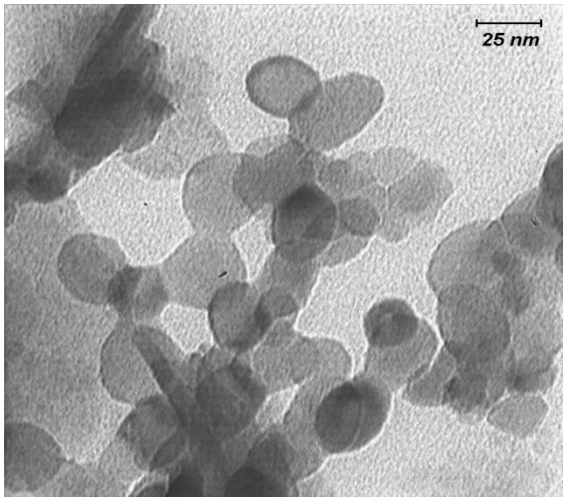
شکل۳- قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک بر حسب عدد موج



شکل ۴- ضریب شکست و ضریب خاموشی برحسب عدد موج

همان طور که در شکل(٤) مشاهده می شود ، با افزایش دما ضریب شکست ماده بیشتر می شود. علت این امر آن است که با افزایش دما اندازه ذرات بزرگتر شده و نور بیشتری را منحرف می کنند.

شکل (۵) تصویر TEM پودر PZT کلسینه شده را نشان می دهد. دانه ها تقریبا شکل کروی دارند. اندازه ذرات اولیه پودرها را می توان با استفاده از تصاویر TEM تعیین کرد. اندازه متوسط دانه های پودر PZT درحدود ۲۵ nm است.



شکل ۵- تصویر ، TEM از پودر PZT

٤-نتیجه گیری

نانو پودر های PZT با استفاده از روش شیمیایی سل ژل تهیه شدند. در دماهای مختلف پودر ها را کلسینه کرده و خواص اپتیکی آنها نظیر قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک و ضرایب شکست و خاموشی را مورد ارزیابی قرار دادیم . با افزایش دما اندازه ذرات پودر بزرگتر می شود. و همین امر سبب می شود که پخش نور بیشتر و جذب نور کمتر شود و ضریب شکست ماده افزایش یابد.

مرجع‌ها

[1] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe; "*Piezoelectric Ceramics*"; London ; New York : Academic Press, 1971

[2] X. Chen , H. Yamane and K. Kaya; "Synthesis and properties highly c.axis oriented $PbTiO_3$ Thin film prepared by MOCVD method"; *J. Phys. III France* **2**, (1992) 1439-1444

[3] J. Subchanicz and K. Wojcik; "Effect external stress on dielectric properties $PbTiO_3$ single crystal"; *Material Science and Engineeng B* **104**, (2003) 31-35

[4] R. Takayama and Y. Tomita; "Pyroelectric properties and application to infrared sensors of $PbTiO_3$, $PbLaTiO_3$ and $PbZrTiO_3$ ferroelectric thin films"; *Ferroelectrics* **118**, (1991) 325-342

[5] *N. Okada, K. Ishikawa, T. Nomura, K, Murakami, S. Fukuoka, N. Nishino, and U. Kihara; "Low-hysteresis actuator of alkoxide-prepared $Pb_{0.96}Sr_{0.04}(Zr_{0.51}Ti_{0.49})O_3$"; Jpn. J. Appl. Phys* ***30****, (1991) 2267-2270.*

[6] J . T. Last; "Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials"; *Phys. Rev.*, **105** (1957) 1740-1750

[7] L. L. Kiang; " Study on the Optical Properties of emiconductors by Kramer-Kronig Transformation"; *Chinese Journal of Physics* **14**, (1976) 93-100