

## سنتز و بررسی اثر دمای کلسینه بر خواص ساختاری و فروالکتريک نانوپودر $Ba(Zr,Ti)O_3$

آقایان ، سیدعبدالمهدی<sup>۱</sup>؛ بهدانی، محمد<sup>۱</sup>؛ حسینی ، سید محمد<sup>۱</sup>؛ خرمی، حسین<sup>۱</sup>؛

<sup>۱</sup>گروه فیزیک (آزمایشگاه مواد و الکتروسرامیک) دانشگاه فردوسی مشهد

### چکیده

در این تحقیق، نانوپودر  $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$  به روش احتراق ژل تهیه شد. به منظور بررسی اثر دمای کلسینه، پودرهای سیاه رنگ ناشی از سوختن ژل را، در دماهای ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه کردیم. پراش پرتو ایکس مشخص کرد در دمای کلسینه ۱۰۰۰ درجه، نانوپودر  $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$  دارای تک فاز پروسکایت است. همچنین نمودار ثابت دی‌الکتريک بر حسب دما و حلقه پسماند در دماهای مختلف رسم و دمای کوری نمونه تعیین شد.

## Synthesis and effect of calcination temperature on structure and ferroelectric properties of $Ba(Zr,Ti)O_3$ nanopowder

Aghayan, S.A.Mahdi<sup>1</sup>; Behdani, Mohammad<sup>1</sup>; Hosseini, S.Mohammad<sup>1</sup>; Khorrami, Hossein<sup>1</sup>

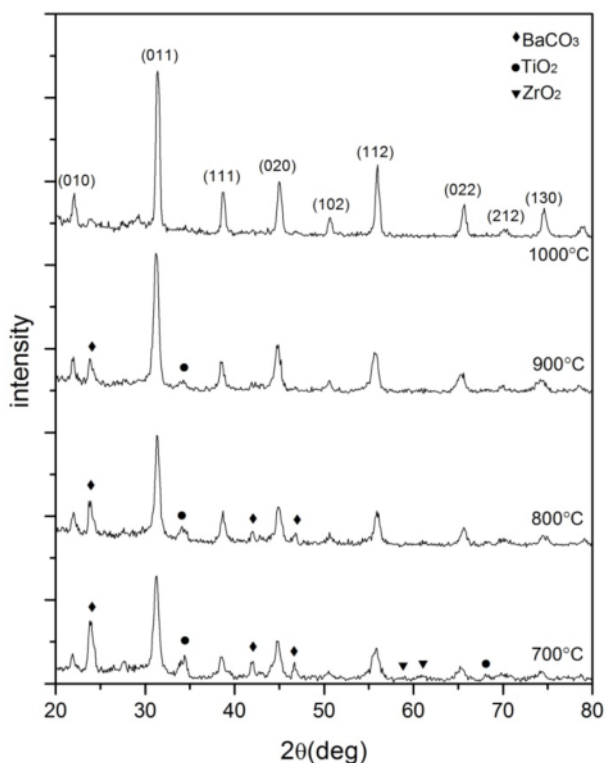
<sup>1</sup> Department of Physics (Materials and Electroceramic Laboratory) Ferdowsi University of Mashhad

### Abstract

In this research,  $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$  nanopowders were prepared using gel-combustion method. The effect of calcination temperature on structural of the powders were investigated. X-ray diffraction showed that the powder have single-phase perovskite at the calcination temperature of  $1000^{\circ}C$ . Dielectric constant against temperature and hysteresis loop in different temperature were plotted and Curie temperature were obtained.

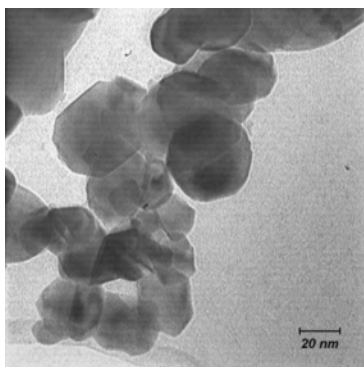
PACS No. 77.84.Cg

**مقدمه**  
از زمان کشف باریم تیتانات ( $BaTiO_3$ ) به عنوان یک ماده فروالکتريک با ثابت دی‌الکتريک بالا در سال ۱۹۴۳، مواد سرامیکی که بر پایه آن قرار دارد توسعه زیادی پیدا کرده است. استفاده از مواد با ثابت دی‌الکتريک بالا به ما این اجازه را می‌دهد تا خازن‌هایی با ظرفیت بالا و ابعاد کوچکتر بسازیم. استفاده از خازن‌های چند لایه با عایق سرامیک باریم تیتانات، ظرفیت آن‌ها را به شدت افزایش می‌دهد [۱ و ۲]. امروزه این خازن‌ها با حجم کمتر از ۱۱ سانتی متر مکعب و ظرفیتی بالاتر از ۱ pF در دسترس است [۳]. دمای کوری در باریم تیتانات خالص بین ۱۲۰ تا ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد که در این دما ماده از فروالکتريک به پارا الکتريک تغییر فاز می‌دهد. با افزودن ناخالصی‌ها مانند Sr و Ba به باریم تیتانات می‌توان دمای کوری را به منظور کاربردهای گوناگون تغییر داد. اخیراً در ساخت خازن‌های سرامیکی، استفاده از  $Ba(Zr,Ti)O_3$  بجای باریم تیتانات مورد توجه زیادی قرار گرفته است. یون  $Zr^{4+}$  (0.087nm) از نظر شیمیایی از یون  $Ti^{4+}$  (0.068nm) پایدارتر بوده و دارای شعاع یونی بیشتر است. بنابراین جانشین شدن یون‌های  $Zr^{4+}$  بجای  $Ti^{4+}$  باعث انبساط شبکه بلوری شده و رسانش از طریق پرش الکترون (electron hopping) بین یون‌های  $Ti^{4+}$  و  $Ti^{3+}$  کاهش می‌یابد [۴ و ۱]. در دهه اخیر و با پیشرفت نانو تکنولوژی، قطعات الکترونیکی همچون خازن‌های چند لایه (MLCs) و حافظه‌های دینامیکی (DRAM) که در آن‌ها به طور گسترده از مواد دی‌الکتريک استفاده می‌شود، روزبه روز کوچکتر می‌شوند. این امر برانگیزنده تلاش‌هایی جهت ساخت مواد دی‌الکتريک در مقیاس نانو می‌باشد [۵]. در این پژوهش الکتروسرامیک  $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$  با استفاده از نانوپودر تهیه شد و تاثیر دمای کلسینه بر خواص ساختاری مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۱: طیف پراش اشعه X نمونه BZT در دماهای کلسینه متفاوت

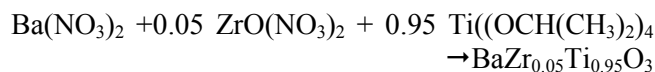
از نانو پودرهای حاصل تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد تهیه شد که در شکل ۲ نشان داده شده است. اندازه متوسط ذرات از روی تصویر تقریباً ۲۵ نانو متر به دست آمد.



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانو پودر BZT 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.

## شرح آزمایش

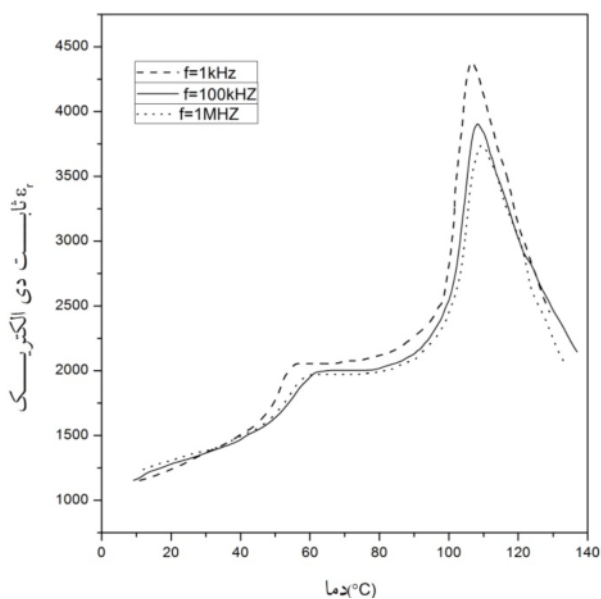
برای تهیه نانو پودر  $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$  از رابطه واکنش شیمیایی زیر استفاده شد:



همانطور که از فرمول واکنش پیداست به ازای یک مول BZT به یک مول نیترات باریوم، ۰/۰۵ مول نیترات زیرکونیل هیدراته و ۰/۹۵ مول تیتانیوم ایزوپروپوکساید نیاز داریم. از اسید سیتریک به طور همزمان به عنوان عامل پلیمرساز و کمپلکس ساز و از اسید نیتریک به عنوان پایدار کننده استفاده شده است. کاتیونهای  $Ba^{+2}$  و  $Zr^{+4}$  را در کمترین مقدار آب حل می کنیم. برای حل کردن تیتانیوم ایزوپروپوکساید از مخلوط اسید سیتریک و اسید نیتریک به عنوان حلال استفاده می کنیم. 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  $60^\circ C$  محلولهای اولیه را به محلول پایه اضافه می کنیم. pH محلول حاصل به علت اسیدهای فروان به کار رفته به شدت پایین است که بوسیله اضافه کردن هیدروکسید آمونیوم pH محلول را به ۷ می رسانیم. 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. از سوختن ژل ذرات متخلخل سیاه رنگی که به آن زیروژل گفته می شود باقی می ماند. این واکنش به شدت گرمازا است که دلیل بالارفتن دمای محلول است. پودرهای سیاه رنگ را پس از آسیاب شدن توسط هاون دستی، در دماهای ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه کردیم.

## اندازه گیری ها، نتایج و بحث

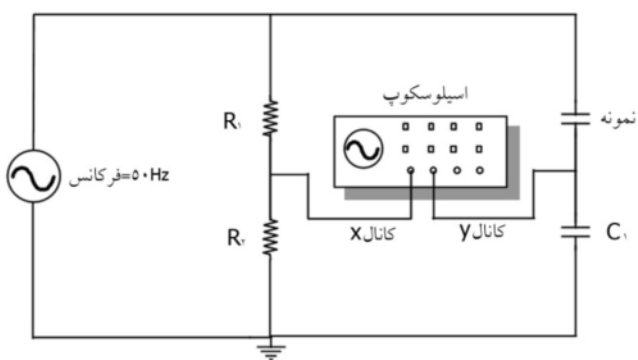
از پودرهای حاصل پراش پرتوی ایکس ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) (Philips, X'pert CuK $\alpha$ ) در محدوده  $20-80^\circ$  درجه تهیه گردید و در شکل ۱ نشان داده شده اند. در دمای  $700^\circ C$  علاوه بر فاز اصلی BZT فازهای ناخالصی  $BaCO_3$ ،  $ZrO_2$  و  $TiO_2$  نیز وجود دارند. با افزایش دمای کلسینه شدت پیکهای ناخالصی کاهش و شدت پیکهای BZT افزایش یافته است. در نهایت در دمای  $1000^\circ C$  نمونه دارای تک فاز پروسکایت می باشد.



شکل ۳: نمودار ثابت دی الکتریک بر حسب دما در فرکانس‌های ۱ kHz، ۱۰۰ kHz، ۱ MHz

#### حلقه پسماند

برای تشکیل حلقه پسماند از مدار شکل ۴ استفاده کردیم. بدین ترتیب که اسیلوسکوپ را در وضعیت X-Y قرار داده و با انتخاب مناسب  $R_1$  و  $R_2$  و  $C_1$  حلقه پسماند در صفحه اسیلوسکوپ مشاهده می‌شود [۱۴-۱۳].



شکل ۴: مدار جهت نمایش حلقه پسماند

حلقه پسماند نمونه در دماهای مختلف در شکل ۵ آورده شده است که نشان می‌دهد با افزایش دما سطح زیر منحنی کم می‌شود و در دمای کوری به سمت صفر میل می‌کند. همچنین میدان وادارنده و قطبش باقی‌مانده نیز با افزایش دما کاهش می‌یابند و در دمای کوری صفر می‌شوند که مقادیر آن‌ها در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۱: پارامترهای شبکه و ساختار نانو پودر BZT

ساختار و پارامتر شبکه (Å)	اندازه بلورک‌ها (nm)	FWHM (deg)	hkl	2θ (deg)
تتراگونال	۲۴	۰/۳۹۳۶	(۰۱۰)	۲۲/۰۸۴
a=۴/۰۲۳۴	۲۱	۰/۴۹۲۰	(۰۱۱)	۳۱/۴۲۴
c=۴/۰۳۵۴	۲۳	۰/۴۹۲۰	(۱۱۱)	۳۸/۷۲۰

#### اندازه گیری ثابت دی الکتریک

از پودر حاصل قرص‌هایی با قطر ۱۰ میلی‌متر و ضخامت ۲ میلی‌متر تهیه گردید. قرص‌های حاصل در دمای  $1300^\circ\text{C}$  به مدت ۶ ساعت سینتر شد. بعد از الکتروذ گذاری ظرفیت خازن‌ها اندازه گیری گردید. به این ترتیب که در یک شاخه پل نمونه قرار داده شد و در شاخه دیگر یک جعبه خازن با دقت بالا و گستره تغییرات از مرتبه pF، و یک مقاومت متغییر قرار داشتند. با تغییر خازن و مقاومت متغییر پل در حالت موازنه قرار گرفته، ظرفیت و مقاومت نمونه تعیین شد [۱۴]. حال با استفاده از ظرفیت و ابعاد نمونه، ضریب گذردهی الکتریکی مطابق رابطه  $C = \epsilon A/d$  تعیین گردید. که در آن C ظرفیت نمونه (فاراد)،  $\epsilon$  ضریب گذردهی الکتریکی (فاراد بر متر F/m)، A سطح نمونه (مترمربع  $\text{m}^2$ ) و d ضخامت نمونه (متر m) می‌باشد. با داشتن  $\epsilon$  و ضریب گذردهی الکتریکی خلا ( $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}$ ) ثابت دی الکتریک نمونه طبق رابطه  $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$  محاسبه شد.

نتایج اندازه گیری تغییرات ثابت دی الکتریک نمونه بر حسب دما در شکل ۳ 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 ( $T_c$ ) 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 BZT،  $107^\circ\text{C}$  به دست آمد که با نتایج دیگران مطابقت دارد [۸-۱۲]. همانطور که در شکل مشخص است با افزایش فرکانس، قله منحنی جابجایی کوچکی به سمت دماهای بزرگتر دارد که نشان می‌دهد نمونه دارای خاصیت ریلکسور (Relaxor) می‌باشد.

پسماند نمونه در دماهای مختلف رسم شد و مشخص شد در دمای کوری به یک خط راست تبدیل می‌شود.

### مرجع‌ها

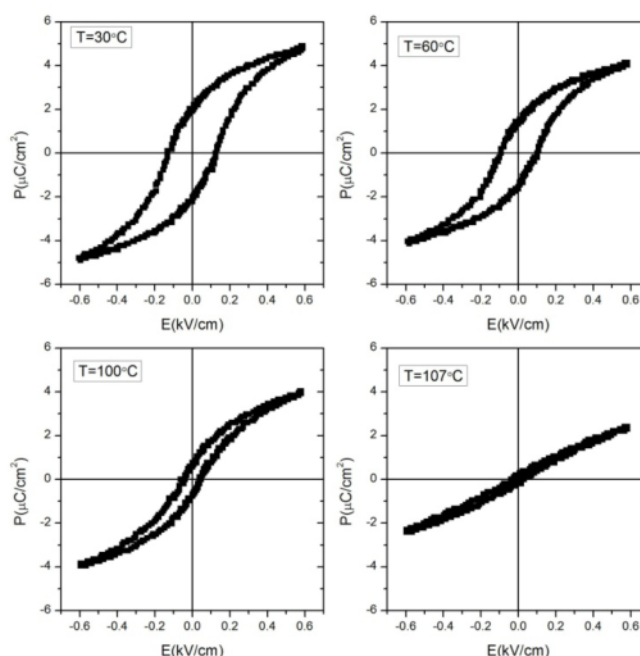
- [۱] H. J. Hagemann, D. Hennings, and R. Wernicke, "Ceramic Multilayer Capacitors", Phillips Tech. Rev., Vol. 41, No. 3, (1983/84) 89-98.
- [۲] G. Goodman, "Ceramic Capacitor Materials", in Ceramic Materials for Electronics: Processing, Properties, and Applications, ed. R. C. Buchanan, Marcel Dekker, Inc., New York, (1986) 80-138.
- [۳] 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.
- [۴] 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
- [۵] T.V. Anuradha and S. Ranganathan "Combustion synthesis of nanostructured barium titanate", Scripta Mater. 44, (2001) 2237-2241.
- [۶] 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.
- [۷] 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 52 (2009) 8-14.
- [۸] 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.
- [۹] N. Nanakorn and P. Jalupoom "Dielectric and ferroelectric properties of  $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ceramics", Ceramics International, 34, (2008) 779-782.
- [۱۰] 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.
- [۱۱] H. Chen and Ch. Yang "Microstructure and dielectric properties of  $BaZr_xTi_{1-x}O_3$  ceramics", J. Mater Sci: Mater Electron, 19 (2008) 379-382.
- [۱۲] N. Binhayeeniyi and P. Sukvisut "Physical and Electromechanical Properties of Barium Zirconium Titanate Synthesized at Low Sintering Temperature", Materials Letters 64 (2010) 305-308
- [۱۳] M. Stewart, M. G. Cain, and D. A. Hall, "Ferroelectric Hysteresis Measurement & Analysis", NPL Report CMMT(A) 152, (1999) 3-5.

[۱۴] بهدانی، محمد؛ «اندازه‌گیری پارامترهای سرامیک پیزوالکتریک» پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۳۶۹؛ صفحه ۱۶۱.

جدول ۲: میدان وادارنده و قطبش باقی‌مانده در دماهای مختلف

دما (°C)	$E_c$ (kV/cm)	$P_r$ ( $\mu C/cm^2$ )
۳۰	۰/۱۲۸	۲/۰۳
۶۰	۰/۱۰۴	۱/۴۳
۱۰۰	۰/۰۴۳	۰/۶۶
۱۰۷	۰	۰

با افزایش دما ساختار ماده از فاز تراگونال به سمت مکعبی میل می‌کند، بنابراین اندازه گشتاور دو قطبی‌ها رفته رفته کم شده و در دمای کوری صفر می‌شود، در نتیجه حلقه پسماند به یک خط راست تبدیل می‌شود [۱۳].



شکل ۵: حلقه پسماند نمونه BZT در دماهای مختلف

### نتیجه‌گیری

نانو ذرات  $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$  به روش سل-ژل احتراقی سنتز شد. پراش پرتو ایکس نشان داد در دمای کلسینه  $1000^\circ C$  نمونه دارای تک فاز پروسکایت است. نمودار ثابت دی‌الکتریک بر حسب دما برای قرص‌های سیتر شده در دمای  $1300^\circ C$  رسم شد و دمای کوری نمونه  $107^\circ C$  به دست آمد که با افزایش فرکانس به سمت دماهای بزرگتر جابجایی کوچکی پیدا می‌کند. حلقه