

سنتز و مشخصه یابی اپتیکی و ساختاری نانو پودر PZT بوسیله روش احتراق ژل

خرمی ، غلامحسین^۱؛ قاسمی فرد ، مهدی^۲؛ پاکیزه، اسماعیل^۱؛ حسینی ، سید محمد^۳؛ کمپانی ، احمد^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 مقاله تهیه نانو پودر سرامیک $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ با روش احتراق ژل با استفاده از پیش ماده های فلزات آلی و نمکهای فلزی به عنوان مواد شروع کننده، مورد بررسی قرار گرفته است. پودرهای حاصل بوسیله روشهای $FTIR$, SEM , XRD و طیف سنجی UV مشخصه یابی شده است. وجود ساختار تک فاز پروسکایت PZT در دمای کلسینه $600^\circ C$ با روش فوق مورد تایید قرار گرفته است. اندازه ذرات پودر در حدود $70nm$ تعیین گردید و نتایج نشان می دهد پودرهای حاصل دارای ساختار فاز منوکلینیک است. گاف اپتیکی و همچنین ضرایب شکست و خاموشی و تابع دی الکتریک پودرهای PZT تهیه شده به کمک روابط کرامز- کرونیگ محاسبه شد.

Synthesis, structure and optical characterization of PZT nanopowder by gel-combustion technique

Khorrami*, Gh. Hossein; Ghassemifard, Mahdi; pakizeh, Esmail; Hosseini, S. Mohammad; Kompany, Ahmad

¹Department of Physics (Materials and Electroceramics Laboratory), Ferdowsi University of Mashhad, Iran

*Email:hossein_e_khorrami@yahoo.com

Abstract

This paper describe the synthesis of $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ceramic nanopowder by gel-combustion route. Metal organic and salts precursors as starting materials were used. Single phase perovskite structure of PZT was formed at temperature of $600^\circ C$ after calcination. The results of powders characterized using $FTIR$, SEM , UV and XRD methods indicated that the particles sizes found to be about $70nm$. The optical gap and optical constants of nanopowders have been evaluated using $FTIR$ transmittance spectroscopy and Kramers-Kronig analysis.

PACS No.8.00, 78.20, 77.84, 78.30

پاسخ الکترومکانیکی این سرامیکها در نزدیکی $x=0.5$ - ناحیه ی بین فاز تتراگونال و رومبهدرال- که به مرز مورفوتروپیک معروف است، ماکزیمم می شود. در ساخت پودرهای PZT به روش سنتی - مخلوط اکسیدی (MO)- بدلیل دمای کلسینه ی بالا مشکلاتی از قبیل عدم توانایی در کنترل استوکیومتری، افت و خیز ترکیب و ناکاملیهای میکروساختار وجود دارد[۵-۶]. بنابراین تا جایی که

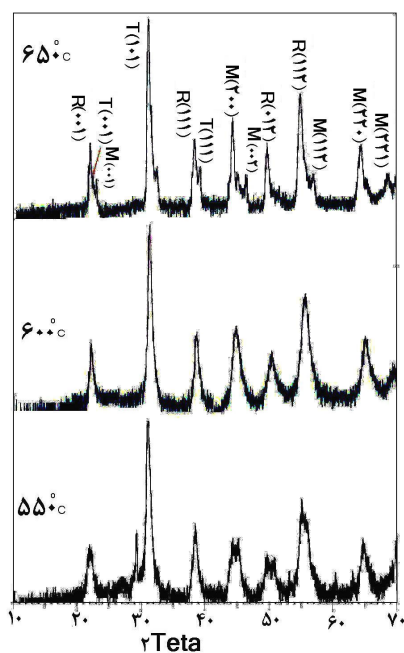
مقدمه

سرامیکهای $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ به علت داشتن خواص عالی دی الکتریکی، پیزوالکتریکی، پیزوالکتریکی و الکترو اپتیکی کاربردهای بسیاری در وسایل الکترونیکی از جمله حافظه های غیر فرار (FRAM) ، سنسور های تراسونیک، آشکارسازهای مادون قرمز، شاتر اپتیکی، مدوله کننده ها، موجبرها و غیره دارند[۱-۴].

در این روش، سل PZT به محلول اسید سیتریک تحت شرایط هم زدن دائم و دمای 70°C - 65°C اضافه می شود. ضمناً pH محلول حاصل را با استفاده از هیدروکسید آمونیوم در ۷ ثابت نگه می داریم. برای تبخیر تمامی آب موجود در سل PZT آن را در دمای 85°C حرارت می دهیم تا ژل بدست آید. سپس پودر سیاه رنگ PZT از واکنش گرمای ناشی از سوختن ژل- بخاطر ریختن اسید نیتریک روی آن- بدست می آید. بعد از احتراق ژل، پودر حاصل در دمای 550°C ، 600°C و 650°C در شرایط اتمسفر به مدت یک ساعت جهت تهیه پودر PZT تک فاز کلسینه شد. اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای مانیتور کردن گروه های آلی در پودر PZT مورد استفاده قرار گرفت. پودرهای کلسینه شده بوسیله FTIR در گستره $400-3000\text{cm}^{-1}$ آنالیز شد. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و تصویر برداری بوسیله میکروسکوپ روبش الکترونی (SEM) از پودرها PZT نیز صورت گرفت. تشکیل فاز پروسکایت پودر PZT با استفاده از اشعه ایکس $\text{CuK}\alpha$ در محدوده 0 تا 60 درجه مورد بررسی قرار گرفت.

اندازه گیری ها و نتایج و بحث

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) از پودرهای PZT با آهنگ گرمایی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از دمای اتاق تا دمای 550°C ، 600°C و 650°C (به مدت یک ساعت) در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- طیف پراش اشعه ایکس پودرهای PZT

ممکن است باید تولید PZT در دمای کلسینه ی پایین صورت گیرد. روشهای شیمیایی زیادی برای رفع این مشکلات از جمله روش هیدروترمال، همروسوبی، سل-ژل به کار رفته است [۷-۸]. مطالعات ساختاری اخیر $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ با $x = 0.52$ در مجاورت مرز مورفوتروپیک وجود فاز منوکلینیک را نشان داده است. در این مقاله، روش سنتز سرامیکهای PZT در نزدیکی مرز فاز تتراگونال-رهموهدرال، مورفوتروپیک (MPB)، بوسیله فرایند احتراق ژل گزارش شده است. با استفاده از مقدار مناسب و دقیق نیترات در محلول پایه بر مشکلات فوق غلبه شد. پودر های حاصل پس از کلسینه در دماهای 550 ، 600 و 650 درجه سانتیگراد با استفاده از روشهای XRD، SEM، FTIR و طیف سنجی UV مورد بررسی ساختاری و اپتیکی قرار گرفت. روش مورد استفاده در این مقاله بدلیل سادگی روش، همگنی بالا، اندازه نانوی PZT و دمای پایین تشکیل ساختار تک فاز پروسکایت PZT، رغبت و انگیزه خاصی برای تولید پودرهای PZT ایجاد می کند.

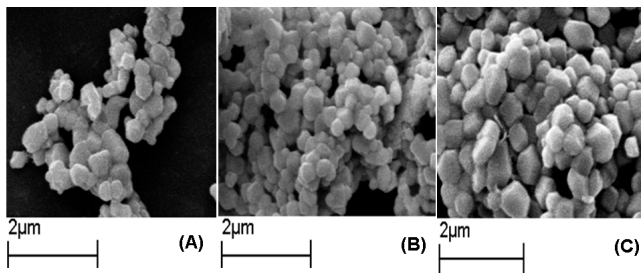
شرح آزمایش

پیش ماده های مورد استفاده برای ساخت عبارتند از نیترات سرب، نیترات زیرکونیل هیدراته و ایزوپروپکساید تیتانیوم. محلول هر یک از کاتیون ها به صورت زیر تهیه شد. نیترات سرب Pb^{2+} و نیترات زیرکونیل در آب مقطر برای تولید یون Zr^{4+} و Pb^{2+} را در محلول اسید نیتریک؛ اسید سیتریک و آب اکسیژنه حل کردیم. برای تهیه کاتیون Ti^{4+} ایزوپروپکساید تیتانیوم (iv) را در محلول اسید نیتریک؛ اسید سیتریک و آب اکسیژنه حل کردیم. برای تهیه پیش ماده سل PZT، هر یک از محلول های سرب، زیرکونیوم و تیتانیوم تهیه شده به روش فوق را با هم مخلوط می کنیم. شکل ۱ فرایند تولید پودر PZT را نشان می دهد.



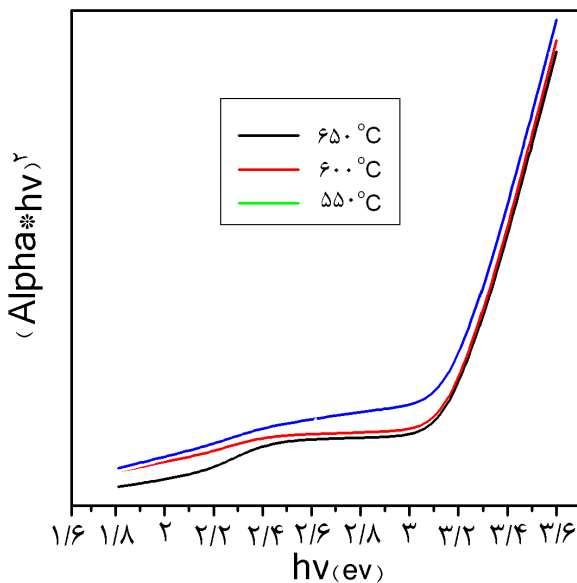
شکل ۱- روش تهیه پودر PZT

اولیه پودرها را می توان با استفاده از تصاویر SEM تعیین کرد. اندازه قطر اولیه پودر PZT تقریباً بین ۷۰-۸۰ nm است.



شکل ۳- تصاویر SEM از پودر PZT در (A) ۵۵۰ °C (B) ۶۰۰ °C - (C) ۶۵۰ °C

گاف اپتیکی پودرها به کمک طیف UV محاسبه شد. شکل ۴ نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv را نشان می دهد که از شیب آن گاف بدست می آید، که α ضریب جذب و h ثابت پلانک و v فرکانس فوتون تابیده شده است. گاف برای پودرهای کلسینه شده در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰، ۶۵۰ درجه سانتی گراد به ترتیب ۲٫۸۳۲، ۳٫۱۲۰، ۳٫۲۳۲ الکترون ولت بدست آمد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش دما گاف افزایش می یابد و این به علت رشد دانه هاست.



شکل ۴- نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv

شکل ۵ اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) پودرهای بلوری PZT را نشان می دهد. یک باند جذبی قوی در گستره ای از 750 cm^{-1} تا 500 cm^{-1} دیده می شود که مربوط به پیوند $B-O_6$ ($B=Zr, Ti$) است و نشان دهنده تشکیل ساختار پروسکایت است [۱۱].

نتایج حاصل نشان می دهد که در دمای تکلیس 650°C پودرهای حاصل در فاز مورفوتروپیک بوده و دارای ساختار تتراگونال، منوکلینک و رمبوهدرال می باشد. طیف های XRD توسط نرم افزار Celeref مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. در دمای 550°C فاز اضافی پیروکلر دیده می شود. در دمای کلسینه 600°C فاز خالص پروسکایت را مشاهده می کنیم و همچنین با بالا رفتن دمای کلسینه در 650°C ، علاوه بر فاز تتراگونال و رمبوهدرال، فاز منوکلینک هم دیده می شود. مجموع نتایج مربوط به آنالیز XRD در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- نتایج حاصل از XRD

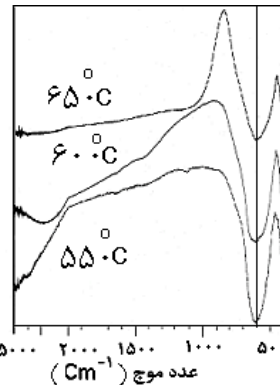
دمای کلسینه ($^\circ\text{C}$)	2θ (deg)	(khl)	فاز	پارامتر شبکه (Å)	حجم سلول واحد (Å^3)
۵۵۰	۳۱٫۱۲	۱۰۱	تتراگونال	$a=4_1,999$ $c=3_1,9708$	۶۶٫۷۴۱
	۴۴٫۹۵	۱۲۰			
	۵۰٫۹	۲۰۱			
۶۰۰	۳۱٫۲۴	۱۰۱	تتراگونال	$a=4_1,0505$ $c=3_1,464$	۶۶٫۳۸۹
	۵۰٫۲۴	۲۰۱			
۶۵۰	۳۲٫۰۱	۱۰۱	تتراگونال	$a=4_1,1811$ $c=3_1,8120$	۶۲٫۸۴۳
	۴۵٫۱۰	۰۲۰			
	۴۶٫۶۵	۰۰۲			
	۴۵٫۰۵	۲۰۰	منوکلینک	$a=4_1,2115$ $b=4_1,1883$ $c=3_1,9812$	۶۵٫۵۴۱
	۴۶٫۶۵	۰۰۲			
	۳۱٫۱۰	۱۰۱			
۴۹٫۶۹	۰۱۲	رمبوهدرال	$a=4_1,999$ $\alpha=9_1,04$	۶۸٫۹۱۵	

این نتایج با مشاهدات دیگران برای نانو پودر PZT تهیه شده به روش سل-ژل تطابق دارد [۹]. همچنین با استفاده از طیفهای XRD و فرمول شرر، $D = \frac{k\lambda}{w \cos \theta}$ ، میانگین اندازه ذرات محاسبه گردید. D ، λ ، θ و w بترتیب اندازه بلورکها، طول موج تابشی $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406\text{ nm}$)، زاویه قله براگ و پهنا در نیم ارتفاع (برحسب رادیان) هستند. k ثابتی است که به مورفولوژی بورکها وابسته است و از ۰٫۸۹ تا ۱٫۳۹ رادیان تغییر می کند، در اینجا $k=0.9$ انتخاب شده است [۱۰]. اندازه متوسط ذرات در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰، ۶۵۰ به ترتیب ۴۸، ۶۱، ۷۸ نانومتر بدست آمد و همانطور که مشاهده می شود با افزایش دمای کلسینه اندازه ذرات افزایش می یابد.

شکل ۳ تصویر SEM پودر PZT کلسینه شده در دماهای مختلف را نشان می دهد. دانه ها شکل چند وجهی دارند، یعنی بعضی دارای سطح تیز هستند در حالی که بعضی دیگر گرد هستند. اندازه ذرات

نتیجه گیری

پودرهای PZT با مقیاس نانو با ساختار پروسکایت با استفاده از پیش مواد آلی فلزی و نمک‌های فلزی به روش سنتز احتراق ژل تهیه شد. شروع تشکیل فاز PZT در دمای کلسینه پایین 600°C رخ می دهد. اندازه ذرات پودر در حدود $70-80\text{nm}$ تعیین گردید. طیف FTIR نشان می دهد که ساختار پروسکایت تشکیل شده است. گاف اپتیکی و ثابتهای اپتیکی با استفاده از معادلات کرامرز-کرونینگ تعیین گردید.



شکل ۵- تصویر FTIR پودر PZT

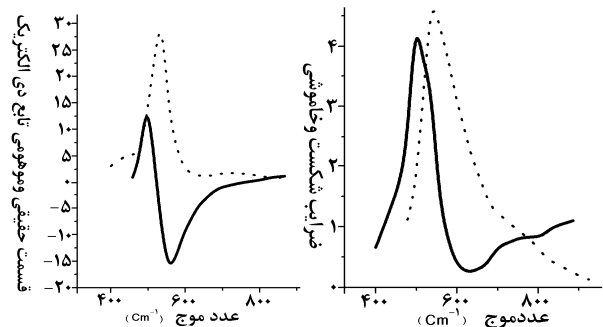
ثابتهای اپتیکی از قبیل ضریب شکست (n) ضریب خاموشی (k) و قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک ϵ' و ϵ'' با استفاده از طیف سنجی FTIR و استفاده از معادلات کرامرز-کرونینگ ارزیابی شده است. نتایج حاصل در شکلهای ۶، ۷ و ۸ به صورت تابعی از عدد موج نشان داده شده است.

سپاسگزاری

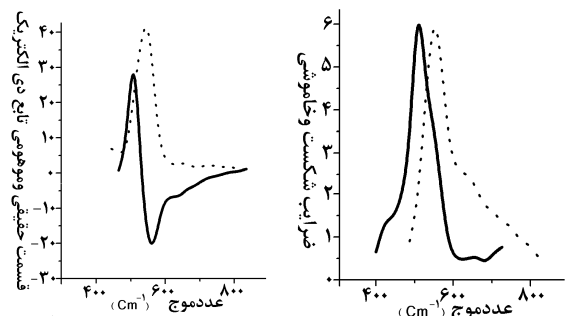
از جناب آقای دکتر طیاری در گروه شیمی دانشگاه فردوسی مشهد جهت تهیه طیفهای FTIR تشکر و قدردانی می شود.

مرجع ها

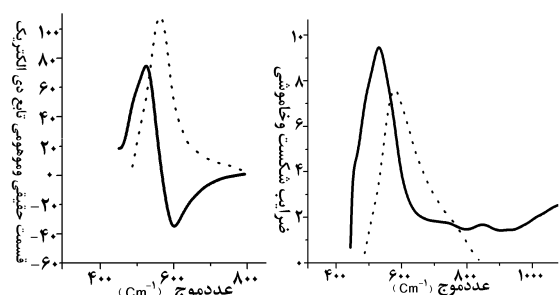
- [1] K. Kim and S. Lee, "Integration of lead zirconium titanate thin films for high density ferroelectric random access memor", *J. Appl. Phys.*, **100** (2006) 051604-051609.
- [2] K. Yamashita, L. Chansomphou, H. Murakami and M. Okuyama, "Ultrasonic microarray sensors using piezoelectric thin films and resonant frequency tuning", *Sensors Actuators, A* **114** (2004) 147-153.
- [3] J. F. Scott, L. Kammerdimer, M. Parris, S. Trayner, V. Ottenbacher, A. Shawabke and W. F. Oliver, "Switching kinetics of lead zirconate titanate submicron thin-film memories", *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 787-791.
- [4] A. Wu, P. M. Vilarinho, I. M. Miranda Salvado, and J. L. Baptista, "Sol-Gel Preparation of Lead Zirconate Titanate Powders and Ceramics: Effect of Alkoxide Stabilizers and Lead Precursors", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **83**(6) (2000) 1379-1385.
- [5] J. Xue, D. Wan, S. E. Lee, and J. Wang, "Optical Properties of Gold-Dispersed Barium Titanate Thin Films Prepared by Sol-Gel Processing", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **82**(70) (1999) 1676-1680
- [6] C. Galassi, E. Roncari, E. Capiani, and F. Craciun, "Processing and characterization of high Qm ferroelectric ceramics" *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**(6/7) (1999) 1237-1241.
- [7] T. R. N. Kutty, and R. Balachandran, "Direct precipitation of lead zirconate titanate by hydrothermal method", *Mater. Res. Bull.*, **19**(11) (1984) 1479-1488.
- [8] B. Guiffard, and M. Troccaz, "Low temperature synthesis of stoichiometric and homogeneous lead zirconate titanate powder by oxalate and hydroxide coprecipitation", *Mater Res. Bull.*, **33**(12) (1998) 759-1768
- [9] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, and S. E. Park, " A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution", *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 2059-2061.
- [10] B. Noheda, J. A. Gonzalo, A. C. Caballero, C. Moure, D. E. Cox, and G. Shirane, "New features of the morphotropic phase boundary in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ system", *Ferroelectrics*, **237**(1) (2000) 237-244.
- [11] J. T. Last, "Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials", *Phys. Rev.*, **105**(1957)1740-1750.



شکل ۶- نمودارهای پارامترهای اپتیکی در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد



شکل ۷- نمودارهای پارامترهای اپتیکی در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد



شکل ۸- نمودارهای پارامترهای اپتیکی در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد