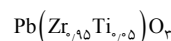


PZT

epakizeh@shirazu.ac.ir :

(دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۸/۲۹ ؛ دریافت نسخه نهایی : ۱۳۹۱/۴/۱۴)



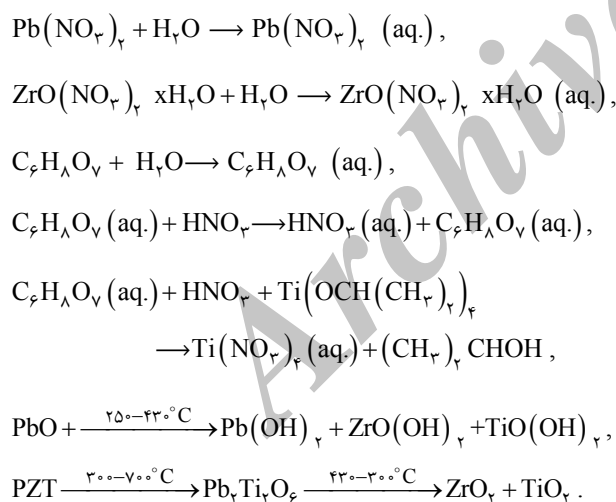
و وسایل اتصال سطح کاربرد فراوانی دارند [۱]. روش معمول برای تهیه پودر PZT، روش حالت جامد است که در آن مخلوطی از اکسیدها نظیر ZrO_2 ، TiO_2 و PbO مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲]. این روش با مشکلاتی از قبیل دمای سینتر بالا، تغییرات زیاد فاز هنگام مخلوط کردن اکسیدها، عدم تناسب عنصری و ضعف میکروساختار روبرو است. برای غلبه بر این مشکلات باید دمای گرمادهی را تا حد امکان پایین بیاوریم. این کار 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 [۳-۵]. در دمای اتاق ترکیب $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ بسته به مقدار x دارای فازهای مختلفی از

به سبب کاربرد فراوان سرامیک‌های فروالکتریک در ساخت قطعات الکترونیکی، اپتیکی و الکترو اپتیکی توجه و علاقه پژوهشگران به این مواد به صورت روز افزونی افزایش پیدا کرده است. به عنوان مثال یکی از قطعات مهمی که از این مواد در ساخت آن استفاده می‌شود حسگر پایروالکتریک است. این نوع سرامیک‌ها دارای ساختار پروسکایت^۱ می‌باشند. علت کاربرد فراوان این ترکیبات ظرفیت بالای ذخیره بار، میدان وادارنده ضعیف و پایداری گرمایی بالا در نزدیک مرز فازی مورفوتروپیک^۲ است. چنین موادی همچنین در ساخت خازن‌ها

۱. Perovskite

۲. Morphotropic phase boundary

مقطر و ایزوپروپوکساید تیتانیوم را در محلولی شامل اسید نیتریک، اسید سیتریک و آب اکسیژنه حل کردیم. با تهیه این محلول‌ها توانستیم یون‌های Pb^{+2} ، Zr^{+4} و Ti^{+4} را به دست آوریم. در ادامه برای تهیه سل PZT، هریک از محلول‌های سرب، زیرکونیوم و تیتانیوم را در شرایط هم زدن دائم و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در محلولی پایه شامل اسید نیتریک و اسید سیتریک با هم مخلوط می‌کنیم. این اسیدها علاوه بر حلال بودن نقش پلیمرسازی و پایدار کننده سل را نیز دارند. pH محلول حاصل را با استفاده از هیدروکسید آمونیوم در عدد ۷ ثابت کردیم. در مرحله بعد سل حاصله را ضمن هم‌زنی دائم، در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد حرارت می‌دهیم، تا آنکه مقداری از آب و ترکیبات آلی آن که عمدتاً اسیدها می‌باشند تبخیر شده و ژل به دست آید. ژل حاصله را در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد حرارت می‌دهیم. به علت گرمازا بودن این مرحله، بدون نیاز به اعمال حرارت خارجی دما تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. بعد از سوختن کامل ژل، ماده سیاه رنگ حاصل را در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به منظور تهیه پودر PZT تک فاز، کلسینه نمودیم. واکنش‌های شیمیایی در این روش به صورت زیر می‌باشند:



الگوی پراش پرتو ایکس^۱ از پودرهای PZT با آهنگ گرمایی ۰/۵ (درجه سانتی‌گراد بر دقیقه) در شکل ۱ نشان داده شده است.

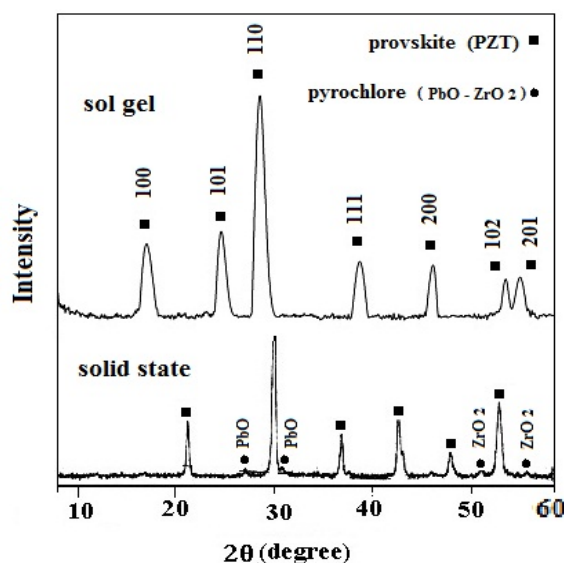
قیبل تتراگونال (C_{4v}^1) ، اورترومبیک (C_{2v}^A) و مکعبی (C_{3v}^6, C_{3v}^1) است. در دمای بالاتر از دمای کوری کلیه ساختارها به فاز مکعبی پارا الکتریک (O_h^1) گذار می‌کنند [۶]. در این تحقیق مقدار $X = 0/95$ انتخاب شده است. علت انتخاب این عدد خاصیت پایروالکتریکی ویژه $PZT(95/5)$ می‌باشد که در آشکارسازهای مادون قرمز کاربرد فراوانی دارند [۷]. این ترکیب در دمای اتاق پادفروالکتریک و دارای ساختار بلوری اورترومبیک (C_{2v}^A) می‌باشد. با افزایش دما به ساختار رومبوهدرال فروالکتریک و در نهایت به مکعبی پارا الکتریک تبدیل می‌شود [۸].

برای سنتز پودرهای PZT با این روش از اکسید سرب PbO، اکسید تیتانیوم TiO_2 و اکسید زیرکونیوم ZrO_2 استفاده کردیم. اکسیدهای فلزی را بعد از وزن کردن به دقت با هم مخلوط کرده، سپس آنها را با هاون دستی آسیاب کردیم. برای به دست آوردن پودری یکنواخت و همگن مقداری آب مقطر به مخلوطها اضافه گردید تا به صورت خمیری شکل درآیند. به مدت یک شبانه روز با دستگاه بال میل خمیر حاصله را هم زدیم. بعد از خشک کردن خمیر، مجدداً آن را در هاون دستی آسیاب نمودیم. در مرحله بعد برای کلسینه کردن پودرها آنها را تا دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت دادیم. در این مرحله ساختار بلوری PZT شکل می‌گیرد. واکنش شیمیایی در این روش به صورت زیر می‌باشد:



در این روش از نیترات سرب $Pb(NO_3)_2$ ، نیترات زیرکونیوم هیدراته $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ و ایزوپروپوکساید تیتانیوم $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ به عنوان مواد آغازین جهت سنتز پودرهای PZT استفاده گردید. ابتدا محلول هریک از کاتیون‌ها را تهیه کردیم. جهت این کار، نیترات سرب و نیترات زیرکونیوم را در آب

۱. XRD



شکل ۱. الگوی پراش پرتو X پودرهای PZT به دست آمده از دو روش حالت جامد و سل ژل.

جدول ۱. پارامترهای شبکه پودر PZT تهیه شده به دو روش حالت جامد و سل ژل.

روش ساخت	قله براگ (درجه)	شماره صفحه (hkl)	ساختار	پارامترهای شبکه (آنگستروم)
حالت جامد	۳۰/۵	(۱۱۰)	اورترومبیک - رومبوهدرال	a=۵/۸۱ b=۵/۹۱ c=۵/۸۲
سل ژل	۲۹/۵	(۱۱۰)	اورترومبیک	a=۵/۷۶ b=۵/۷۸ c=۵/۷۷

مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج این تحلیل در جدول ۱ گزارش شده است. با استفاده از رابطهٔ شرر اندازهٔ متوسط دانهٔ بلوری PZT را محاسبه نمودیم. این رابطه به صورت زیر می‌باشد:

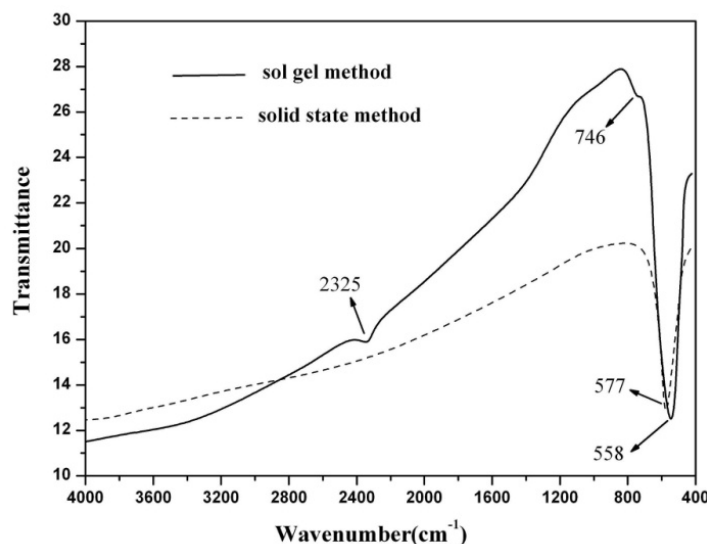
$$D = \frac{0.9\lambda}{W \cos \theta}$$

در این رابطه D ، λ و θ به ترتیب، اندازهٔ متوسط دانه بلوری، طول موج تابشی اشعه ایکس $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54066 \text{ \AA}$)، پهنای قلهٔ بیشینه در نصف ارتفاع آن، برحسب رادیان، و زاویه قلهٔ براگ هستند [۸]. با توجه به شکل ۱ مشاهده می‌کنید که پهنای قلهٔ بیشینه در نصف ارتفاع آن در روش سل ژل نسبت به روش حالت جامد بیشتر و زاویه براگ در قلهٔ

همان طور که در شکل ۱ ملاحظه می‌کنید، در روش سل ژل فاز ناخواسته پایروکلر نداریم و همه قله‌ها مربوط به فاز پروسکایت PZT می‌باشند. در روش حالت جامد چندین قله مربوط به فاز پایروکلر می‌بینید که عمدتاً از ترکیبات PbO و ZrO_2 (با ساختار رومبوهدرال) می‌باشند. به خاطر نسبت سطح به حجم بالای ذرات در روش سل ژل نسبت به روش حالت جامد، میزان واکنش پذیری و انرژی ذرات PZT بالا رفته و علاوه بر تامین گرمای لازم برای فرآیند کلسینه شدن کمی جابجایی در قله‌ها را نیز ملاحظه می‌کنید. تبدیل فازهای پایروکلر به پروسکایت و تقویت قله‌های PZT از روش حالت جامد به سل ژل از دیگر موارد مشاهده شده در این تصویر می‌باشد. الگوی پراش پرتوی ایکس، توسط نرم افزار Celeref،

جدول ۲. اندازه متوسط دانه بلوری PZT با استفاده از رابطه شرر.

اندازه متوسط دانه بلوری (نانومتر)	پهنای قله بیشینه در نصف ارتفاع آن (رادیان)	زاویه براگ در قله بیشینه (2θ)	نوع روش
۳۳۰	۰/۰۰۴	۳۰/۵	حالت جامد
۴۲	۰/۰۳	۲۹/۵	سل ژل



شکل ۲. تصویر FTIR پودر PZT تهیه شده به دو روش سل ژل و حالت جامد.

PZT در دو روش می‌باشد. شدت این جذب در روش سل ژل نسبت به روش حالت جامد بیشتر و پهنای آن کمتر می‌باشد. به همین خاطر روش سل ژل دارای ساختار بلوری تری نسبت به روش حالت جامد می‌باشد [۹].

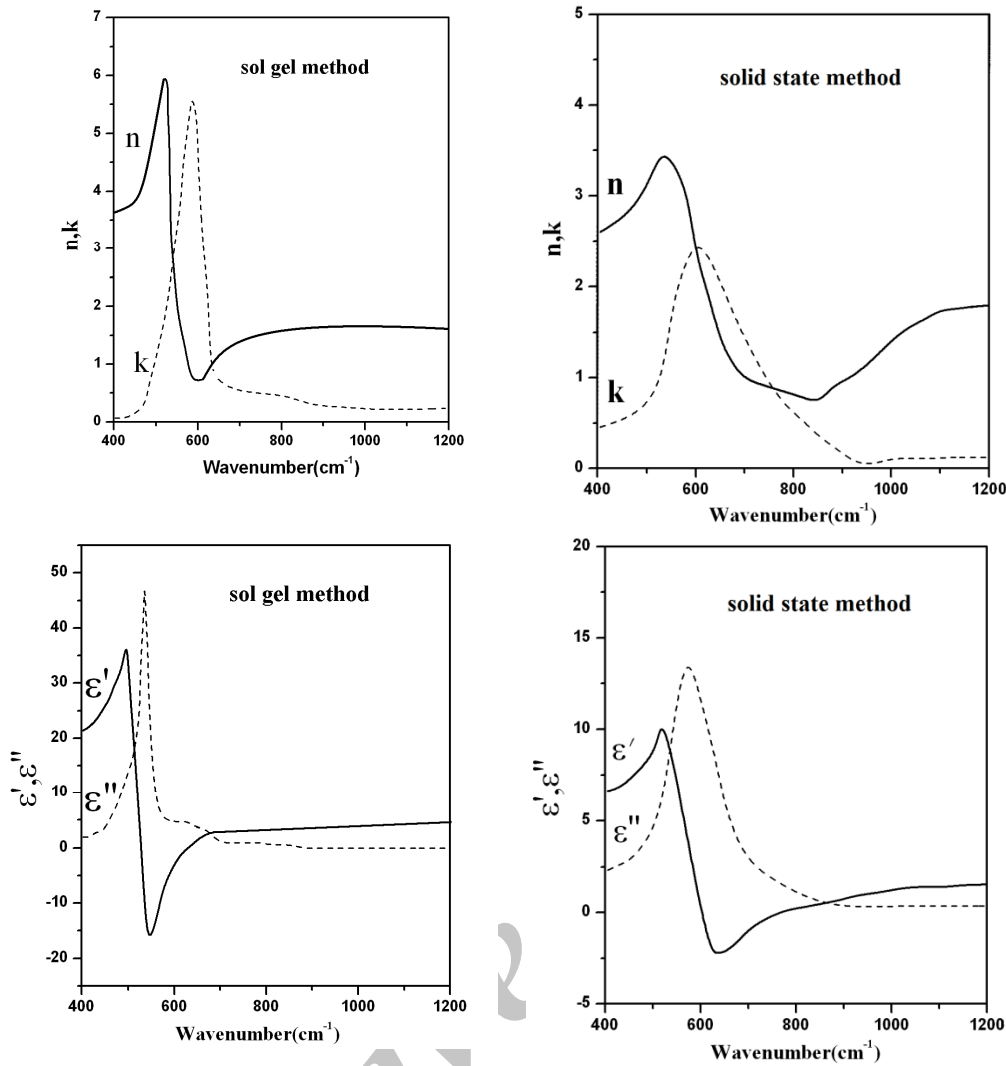
با استفاده از طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز و به‌کارگیری معادلات کرامرز-کرونیگ، ضریب شکست n ، ضریب خاموشی k ، قسمت حقیقی ϵ' و موهومی تابع دی الکتریک ϵ'' را برای هر دو روش به‌دست آوردیم [۱۰]. نتایج حاصل در شکل ۳ به صورت تابعی از عکس عدد موج نشان داده شده است.

در این تحقیق پودرهای PZT با دو روش حالت جامد و سل ژل تهیه شدند. طیف پراش پرتوی ایکس وجود فاز پروسکایت را برای هر دو روش نشان داد. میزان تشکیل فاز پروسکایت

بیشینه کمتر است. به همین خاطر اندازه متوسط دانه بلوری در روش سل ژل (۴۲ نانومتر) به مراتب کمتر از روش حالت جامد (۳۳۰ نانومتر) می‌باشد. نتایج حاصل از این رابطه را در جدول ۲ ملاحظه می‌کنید.

طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۱ پودرهای PZT به‌دست آمده با دو روش حالت جامد و سل ژل در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌کنید در روش سل ژل دو جذب ضعیف با مشخصه عکس عدد موج ۲۳۲۵ و 746 cm^{-1} وجود دارند، که به ترتیب به پیوندهای N-N و C-O مرتبط می‌باشند. در روش حالت جامد به علت استفاده از اکسیدهای فلزی این نوع پیوندها (گروه‌های آلی و نمک‌ها) یافت نمی‌شوند. در هر دو روش یک جذب قوی با مشخصه 577 و 558 cm^{-1} وجود دارند. این جذب قوی مربوط به پیوندهای اکسیژن با تیتانیوم در TiO_6 و اکسیژن با زیرکونیوم در ZrO_6 می‌باشد. این پیوندها نشان‌دهنده تشکیل فاز پروسکایت

۱. FTIR



شکل ۳. n ، k ، ϵ' و ϵ'' پودر PZT تهیه شده با دو روش حالت جامد و سل ژل.

قرمز در تأیید آنالیز پراش پرتوی ایکس، بلوری‌تر بودن روش سل ژل را نسبت به حالت جامد نشان داد. به وسیله این طیف و روابط کرامرز-کرونینگ ثابت‌های اپتیکی را برای هر دو روش محاسبه نمودیم.

روش سل ژل بیشتر از روش حالت جامد، و فاز اضافی پیروکلر کمتر می‌باشد. اندازه ذرات برای روش سل ژل و حالت جامد با استفاده از رابطه شرر به ترتیب ۴۲ و ۳۳ نانومتر به دست آمد. دمای کلسینه در روش سل ژل نسبت به روش حالت جامد کمتر می‌باشد. طیف تبدیل فوریهٔ مادون

Hriba *et al.*, *Journal of the European Ceramic Society* **32** (2012) 3325.

5. T M Stawska, R B linka, S A Veldhuisa, H L Castricumb, D H A Blanka, and J E Elshofa, *Journal of Colloid and Interface Science* **369** (2012) 184.
6. D Pandey, A K Singha, and S Baikb, *Acta Cryst.* **64** (2008) 192.
7. D H Kang, K W Kim, S Y Lee, Y H Kim, and S K

1. H S Hsua, V Benjauthrita, F Zhenga, R Chena, Y Huangc, Q Zhou, and K K Shung, *Sensors and Actuators A: Physical* **179** (2012) 121.
2. J Wanga, S Yanga, J Wanga, H Heb, Y Xionga, and F Chena, *Solid State Sciences* **12** (2010) 2054.
3. D Wanga, S A Rocks, and R A Doreyc, *Journal of the European Ceramic Society* **32** (2012) 1651.
4. C E Ciomagaa, M Airimioaib, V Nicaa, and L M

9. Y Wang, and J J S Avilesa, *MRS Proceedings* **736** (2002) D2.9.
10. K Yamamoto, A Masui, and H Ishida, *Applied Optics* **33** (1994) 6285.
8. L G Min, T Hua, Y W Zong, W H Yan, and Z Yi, *Gil Materials Chemistry and Physics* **90** (2005) 411.
- Chinese journal of high pressure physics **16** (2002) 231.

Archive of SID