بررسی تبلور فاز پروسکایت زیرکونات تیتانات سرب (PZT) درون حفرههای قالبهای نانومتخلخل آلومینای آنودیک به کمک پراش الکترون

ابوالقاسم نورمحمدی استادیار گروه فیزیک، دانشگاه اصفهان

چکیدہ

در پژوهش حاضر تبلور فاز پروسکایت PZT درون حفرههای قالبهای آلومینای آنودیک نانومتخلخل به کمک بررسیهای پراش الکترونی بررسی گردید. بدین منظور نانولولههای PZT نخست به روش برق رانی پایه قالب و با استفاده از این قالبها تولید شد. قالبها از طریق آنودایزینگ دو مرحلهای فویلهای آلومینیومی و با استفاده از الکترولیت اسید فسفریک تهیه شدند. سُل PZT با استفاده از پیش مواد آلکوکسایدی تهیه و با اعمال یک میدان الکتریکی DC به درون حفرهها رانده شد تا لایهای بر دیواره آنها تشکیل دهد. آنگاه این لایه در دمای C⁰ خشک و در دمای C⁰ بخت گردید تا فاز پروسکایت درون آن متبلور شود. سپس با انجام بررسیهای پراش الکترون، شرایط تبلور موثر فاز پروسکایت استخراج و در تصحیح فرآیند پخت مورد استفاده قرار گرفت.

كلمات كليدى: زيركونات تيتانات سرب (PZT)- فاز پروسكايت- ألوميناي أنوديك نانومتخلخل- تبلور-پراش الكترون.

۱ – مقدمه

۱-۱ محلول جامد PZT

زیرکونات تیتانات سرب یا PZT با ترکیب O3(x,Ti...)O4، در فاز پروسکایت، یک محلول جامد فروالکتریک و پیزوالکتریک کاملا شناخته شده و دارای اهمیت کاربردی فراوان است که با مطرح شدن آن در چند دهه اخیر، بسیاری از ترکیبهای فروالکتریک و پیزوالکتریکی اهمیت خود را از دست داده اند زیرا PZT هم دارای ضرایب جفتیدگی الکترومکانیکی و هم دمای کوری (To) بالاست که کارایی و نیز محدوده کاربرد آن را افزایش داده است. به علاوه، سرامیکهای PZT را می توان به راحتی قطبیده نمود و به دلیل وابستگی به ترکیب شیمیایی، با

تغییر پارامتر ۵ محدوده گستردهای از ضرایب دی الکتریک و پیزوالکتریکی مختلف را از آنها به دست آورد[۱]. PZT محلول جامد دو ترکیب PbZrO₃-PbTiO₃ است که پارامتر ۲ نسبت این دو جزء را نمایش می دهد. عنوان PZT به کل محدوده ترکیبی این دو جزء اطلاق می شود (۱>۲>۰) که بر مبنای درصد هریک از این دو مولفه مشتمل بر مقادیر مختلفی از فازهای تتراگونال و لوزی گون در زیر دمای کوری است. تغییر این نسبت سبب تغییر در پارامتر شبکه و نیز در ساختار بلوری ترکیب می شود و همزمان رفتار ماده از تیتانات سرب وزیرکونات سرب (یک فروالکتریک کامل با ساختار تتراگونال) تا زیرکونات سرب (یک پادفروالکتریک کامل با ساختار ارتورمبیک) تغییر می نماید.

عهده دار مكاتبات: ابوالقاسم نورمحمدي، a.mourmohammadi@phys.ui.ac.ir

این تنوع در ساختار وجه مشترک عمده سرامیکهای پیزوالکتریک، پایروالکتریک و فروالکتریک از جمله PZT است که دارای ساختار پروسکایت هستند. ساختار پروسکایت که به صورت ABO₃ شناخته می شود شامل گسترهای از ساختارهای بلورین شناخته شده گوناگون است و می تواند به صورت مکعبی، رمبوهدرال، ارتورمبیک و یا تتراگونال ظاهر شود[۲].

یبراش الکترونی از جمله روشهای متداول در شناسایی پیراش الکترونی از جمله روشهای متداول در شناسایی نانوسرامیکها و نانوساختارهای مهندسی می باشد و به کمک آن امکان بررسی ریزساختار هندسی و ساختار فازی انواع آنها وجود دارد. مزیت این روش موضعی بودن آن یعنی امکان بررسی نانوساختار در محل آن و در راستاهای بلورشناسی گوناگون است. علاوه بر این، این روش به کمک هر دو نوع میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری (TEM و SEM) قابل اجراست. هدف از پژوهش حاضر، بررسی تبلور فاز پروسکایت PZT از طریق شناسایی ساختار بلورین نانولولههای رشد داده شده این ماده درون قالبهای اکسید آلومینیوم آنودیک نانومتخلخل به کمک الگوی پراش الکترونی آنها در TEM و

۲- فرآیند تجربی

یک روش بسیار مفید برای ساخت انواع نانولوله ها سنتز برپایه قالب است. در این روش پیش ماده ترکیب نهایی بصورت فاز مایع یا گاز تهیه و در یک قالب متخلخل با ابعاد حفره های مورد نظر وارد می گردد[۳]. یک نمونه از این قالبها اکسید آلومینیوم آنودیک نانومتخلخل است که به کمک آنودایزینگ لایه نازک می توان ساخت. غشاهای آلومینای آنودیک به صورت یک لایه اکسید آلومینیوم و بر سطح فویلها یا ورقههای آلومینیومی تولید می گردند. این لایه از تعداد بسیار زیادی سلول وجهی فشرده در آن قرار گرفتهاند. هر یک از سلولها خود دارای یک حفره استوانهای در مرکز می باشد که در نتیجه این قالبها را به صورت آرایهای از حفرههای استوانهای شکل در تصاویر میکروسکپی می توان مشاهده نمود.

برای تولید نانولوله های PZT، با استفاده از فویلهای تجارتی آلومينيومي نخست قالبهايي از جنس اكسيد آلومينيوم متخلخل با قطر حفره و طول متفاوت برای رشد نانولولـههـای زیرکونـات تیتانات سرب تهیه گردید. برای تهیه این قالبها از آنودایزینگ دو مرحلهای استفاده شد بدین ترتیب که سطح فویلها نخست به کمک متانول و استن چربے زدایے شدہ و درون مخلوطی از اسید کلریـدریک و اسـید نیتریـک بـه صـورت شـیمیایی تمیـز گردید. سپس فویلها در یک اتمسفر خنثی نظیر نیتروژن و در دمای °C۰۰۰ به مدت ۳ ساعت حرارت داده شد تا دانههای درون فویلهای آلومینیوم رشد کرده و محیط یکنواخت تری برای تشکیل حفرههای به دست آید. پس از عملیات حرارتی سطح فویلها به کمک مخلوطی از اسید فسفریک و اسید سولفوریک به روش الکتروشیمیایی صیقل داده شـد تـا زبـری سـطح آنهـا كاهش یافته و بیش از پیش برای رشد منظم حفرهها یکنواخت گردد. اندازه گیریهایی که توسط میکروسکپ نیروی اتمی به عمل آمد نشان داد که برای سطحی با ابعاد m² ه×ه که زیری آن پیش از یولیش در حد m ۱ بوده زبری یس از یولیش به میزان ۳۰nm کاهش یافتـه اسـت. آنگـاه فویلهـای آلومینیـومی توسط الکترولیت اسید فسفریک (۱۰wt%) و درون یک سلول سرد که دمای الکترولیت را در دمای °۱۵ ثابت نگه می داشت آنودیزه شد. از یک ولتاژ DC برای آنودایزینگ فویل استفاده گردیـد. پـس از انجـام مرحلـه اول أنودایزینـگ لایـه اكـسید آلومینیـوم تـشکیل شـده درون مخلـوطی از اسـید کرومیـک (۱/۸ wt%) و اسید فسفریک (۳ wt%) حـل گردیـد تـا بـستر مناسبی برای رشد حفرهها در مرحله دوم آنودایزینگ فـراهم گردد. پس از اتمام آنودایزینگ، آلومینیوم آنودیزه نشده فویـل را درون یک محلول HgCl₂ اشباع حل میکنیم که در نتیجـه یـک غشای آلومینای آنودیک به دست میآید.

سمل پایدار PZT با ترکیب Pb_{1.1}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ از پیش مواد سرب، زیرکونیوم و تیتانیوم تهیه گردید. برای تهیه سل نخست ۲۰/۸٦g استات تری هیدرات سرب ((Aldrich.99.9999) به کمک یک همزن فراصوتی در ۲٤/۲ml اسیداستیک گلاسیال ۱۰mol% Assay) حل گردید. به میزان (Narl Roth.100% Assay سرب مازاد در ترکیب اولیه سل اضافه شد تا تبخیر سرب در

طی فرآیند یخت جبران گردد. محلول حاصل در دمای °C به مدت ۱۵ دقیقه آب زدایی و سیس تا دمای اتاق سرد شد. سیس in n-۱۱/۹ ml) زیرکونیوم (۱۷ بوتوکستاید (۱۷) زیرکونیوم (۱۰ 80% Aldrich.butanol) با ۸/٤ml بوتوكسايد (IV) تيتانيوم (97%، Aldrich) برای چند دقیقه مخلوط و به محلول استات سرب در اسید استیک اضافه شد. محلول حاصل از این عمل دوباره به مدت چندین دقیقه و در دمای اتاق مخلوط شد تا ترکیبات آلکوکساید مورد استفاده با اسـید اسـتیک واکـنش نمـوده و در نتیجه رفتار هیدرولیز آنها تصحیح گردد. لازم بود که نخست محلول استات سرب در اسید استیک را آبزدایم نمود زیرا وجود آب سبب ژل شدن غیر یکنواخت بوتوکسایدهای تیتانیوم و زیرکونیوم میشد. پس از واکنش با اسید استیک، به مخلـوط حاصل ml // ml آب يون زدايي شده (۰/۱ S/cm) اضافه گرديد تا واکنش هیدرولیز پیش مواد زیرکونیوم و تیتانیوم به طور کامل انجام گیرد. محلول هیـدرولیز شـده آنگـاه بـا ٤٤/٦ ml متـانول (Fisher Scientific،100%) رقيق گرديد تا از ژل شدن سريع أن جلوگيري شود. همچنين به محلول رقيق شده. ۳/۱ml اتــيلن گليكـول (%99.5، ٤/١٤ml گليــسيرول(%99.5) و ۲/۹ml اسید لاکتیک (wt%) نیز اضافه شد تا ویسکوزیته و پايداري محلول نهايي افزايش يابد.

متبلور گردد. در عین حال برخی نمونه ها به کمک منحنی یخت اصلاح شده تولید شدند زیرا در بررسیهای انجام شده مـشاهده شد که فرآیند سوزاندن ژل، اثری بـسیار قـوی بـر تبلـور مـوثر ساختار تکفاز پروسکایت PZT از ژل آمورف درون حفرات قالب دارد و سرعت اولیه گرمایش و دمای سوزاندن، عوامل مهم در این فرآیند می باشند. گرمایش اولیه آهسته (۱۰°C/min)، سبب احیای اکسید سرب و جدایش سرب اتمی از ژل PZT گردید و در نتیجه تبلور موثر فاز پروسکایت PZT در نمونه ها را مختل و مشاهده این فاز در بررسیهای پراش الکترون را ناممکن کرد. اما با گرمایش اولیه سریع (٤٠°C/min)، این پدیده قویا کاهش و تبلور موثر فاز پروسکایت PZT مشاهده شد که بررسیهای پراش الکترون این امر را تایید کرد. پس از یخت، نمونه های TEM به کمک سونش ۲ با باریکه یونی و سونش با محلول شیمیایی قالبهای آلوميناي أنوديك تهيه گرديد. بررسيهاي ميكروسكوپ الكتروني رویشی (SEM) به کمک یک دستگاه SEM) ویشی (SEM) انجام شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و الگوهای پراش الکترون توسط یک دستگاه Philips CM 200 FEG-TEM و نيـز يـک دسـتگاه -FEG-TEM TEM گرفته شدند.

۳- نتايج

۳-۱ تصاویر میکروسکپ الکترونی روبشی نانولوله ها شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) آرایهای از نانولولههای PZT را نشان می دهد که درون یک قالب آلومینای نانومتخلخل و به روش برق رانی جریان مستقیم نشانده شدهاند. برای بررسیهای میکروسکپی، قالب حاوی نانولولهها پس از پخت نخست بر روی یک پایه شیشهای نصب فرسپس در معرض سونش شیمیایی قرار گرفت. سونش شیمیایی قالب به کمک محلول %۲ wt عسود سوزآور و در دمای اتاق و در مدت زمان طولانی صورت گرفته است که در نتیجه نانولوله های تولید شده پس از حل شدن قالب بطور مشهود از آن بیرون زدهاند.



شکل (۱): تصویر SEM نانولولههای PZT رشد داده شده درون یک قالب



شکل (۲): (a) تصویر TEM میدان روشن آرایه دیواره یک نانولوله زیرکونات تیتانات سرب رشد داده شده درون حفره های یک قالب نانومتخلخل آلومینایی،(b) پراش الکترونی دیواره نانولوله و (c) پراش الکترونی زمینه آلومینایی.

٤- بررسى ساختار بلورين نانولوله ابه كمك TEM

پس از مشاهده رشد نانولولههای PZT به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) که نمونهای از آن در بخش قبل گزارش شد، ساختار بلورین این نانولولهها به کمک الگوی پراش الکترونی آنها در TEM مورد بررسی قرار گرفت. شکل (a) تصویر TEM میدان روشن یک نانولوله زیرکونات تیتانات سرب را نمایش میدهد که درون یک حفره از یک

قالب آلومینایی رشد داده شده است. برای بررسی ساختار بلورین هریک، پراش الکترونی نیز از نانولوله و زمینه به عمل آمد و در شکلهای (d)۳ و (c)۳ در زیر تصویر آنها نمایش داده شده است. عدم مشاهده یک الگوی مشخص پراش در تصویر شکل (c)۳ نشان میدهد که زمینه آلومینایی دارای ساختار بلورین نیست اما وجود یک الگوی پراش در شکل (d)۳ نشانگر تشکیل ساختار بلورین در نانولوله آنالیز شده دارد. در عین حال مشاهده حلقه پراش به جای نقطه، نشاندهنده ماهیت بس بلورین نانولوله است.

٤–١ تبلور فاز پروسکایت

همانگونه که اشاره شد، مشاهده حلقه پراش به جای نقطه، نشاندهنده بس بلوری بودن نانولولههای تولید شده است. در این راستا تلاش شد که تاثیر شرایط پخت نمونهها بر تبلور فاز پروسکایت PZT درون نمونهها به کمک بررسیهای پراش الکترون ارزیابی شود. در بررسیهای انجام شده مشاهده شد که فرآیند سوزاندن ژل، اثری بسیار قوی بر تبلور موثر ساختار تكفاز پروسكايت PZT از ژل آمورف درون حفرات قالب دارد و سرعت اولیه گرمایش و دمای سوزاندن، عوامل مهم در این فرآیند می باشند. گرمایش اولیه آهسته (C/min) و دمای سوزاندن کم (برای مثال ۳۵۰°C یا کمتر) تبلور موثر فاز پروسکایت PZT در نمونهها را مختل و مشاهده این فاز در بررسیهای پراش الکترون را ناممکن کرد. به همین دلیل، برخی نمونهها به کمک منحنی پخت اصلاح شده تولید شدند زیرا با گرمایش اولیه سریع (C/min~۰۵۰) و دمای سوزاندن بالاتر (حدود ٤٠٠°C)، تبلور موثر فاز پروسکایت PZT مشاهده شد که بررسیهای پراش الکترون نیز این موضوع را تایید کرد. شکل (a) تصویر TEM میدان روشن یک غشای آلومینایی پرشده از سُل PZT را نشان میدهد. در این نمونه نیز نخست انتهای حفرههای قالب مورد استفاده به روش شیمیایی، مشابه روش قبل باز شد و آنگاه سطح تحتانی قالب با لایهای به ضخامت ۱۰۰nm از طلا به روش کندوپاش پوشانده شد. انباشت در ولتاژ ۷ ۲ر۲ به مدت ۲۰ دقیقه انجام و غشای آلومینایی پرشده خشک شد و سپس به کمک منحنی پخت اصلاح شده، تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. آنگاه برای مشاهده نانولولهها،

غشای آلومینایی نخست به مدت ۱۰ ساعت تحت سونش با باریکه یون قرار گرفت و سپس برای چند دقیقه تحت سونش شیمیایی قرار گرفت. همانگونه که در شکل (a)٤ مشاهده میشود آرایهای از نانولولههای PZT درون این غشا رشد کرده و نانولولهها پس از سونش شیمیایی به طور قابل ملاحظهای از قالب بیرون زدهاند. شکل (b)٤ نیز نشاندهنده پراش الکترونی زمینه آلومینایی قالب (A) و سطح مقطع یک نانولوله TPZT (T)

است. در الگوی پراش نانولوله PZT نقاط واضح پراش به خوبی قابل مشاهده هستند. الگوی پراش نانولوله مذکور مشابه با الگوهایی است که پیش ازاین و هنگام تبلور ساختار پروسکایت PZT توسط پژوهشگران دیگر گزارش شده است [3] . بدین ترتیب، تبلور ساختار پروسکایت درون نانولولهها به کمک الگوی پراش در این تصویر، به خوبی تایید می شود.



(A) شکل (۳): (a) تصویر TEM میدان روشن یک قالب آلومینایی حاوی نانولوله های PZT ، (d) الگوی پراش الکترونی زمینه آلومینایی قالب (A) و یک نانولوله TP PZT ().

٤- نتيجه گيرى

در پژوهش حاضر، به کمک الگوهای پراش الکترونی مشاهده شد که قالبهای آلومینایی آنودیک آمورف بوده و دارای ساختار بلورین نیستند. همچنین مشاهده شد پس از پخت، قالبهای حاوی نانولوله های زیرکونات تیتانات سرب در دمای ۲۰۰۰ در نانولولههای رشد داده شده درون حفرههای قالبهای آلومینایی ساختار بلورین تشکیل شده است. در بسیاری موارد مشاهده حلقه پراش به جای نقطه، نشاندهنده ماهیت بس بلورین نانولولهها بوده و تشخیص فاز متبلور شده امکانپذیر نبود. اما با تصحیح منحنی پخت، در الگوی پراش برخی نانولولهها نقاط واضح پراش ساختار پروسکایت PZT به خوبی قابل مشاهده

بودند که تبلور موثر فاز پروسکایت در آنها را تایید کردند. بیشترین تصحیح در منحنی پخت در مرحله سوزش ژل انجام شد زیرا مشاهده شد که گرمایش اولیه آهسته (۲۰۰۵–۲۰۰) و دمای سوزاندن کم (برای مثال ۲۰۵۰ یا کمتر) تبلور موثر فاز پروسکایت PZT در نمونهها را مختل میکند اما گرمایش اولیه سریع (۲۰۰۵–۲۰۰) و دمای سوزاندن بالاتر (حدود ۲۰۰۵)، تبلور موثر فاز پروسکایت PZT را سبب می شود.

پی نوشت:

1- DC electrophoresis 2- Eching

مراجع

1- Haertling G. H., "Ferroelectric Ceramics: History and Technology", "J. Am. Ceram. Soc.", vol. 82, pp. 797-818, 1999.

2- Jaffe B., Cook W. R., Jaffe H. "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, London, 1971.

3- Johansson, A. (2006). "Template-Based Fabrication of Nanostructured Materials", Acta, Universitatis Upsaliensis, Uppsala University Press, Uppsala, 2006.

4- Zhigalina O., Mishina E., Sherstyuk N., Vorotilov K., Vasiljev V., Sigov A., Lebedev O., Grigoriev Y., De Santo M., Barberi R., Rasing T., "Crystallization of PZT in porous alumina membrane channels", "Ferroelectrics", vol. 336 (no.1), pp. 247-254, 2006.