

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۰۵/۱۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۰۸/۲۰

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

چکیده

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 100°C خشک و در دمای 700°C پخت 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.

کلمات کلیدی: زیرکونات تیتانات سرب (PZT) - فاز پروسکایت - آلومینای آنودیک نانومتخلخل - تبلور - پراش الکترون.

۱- مقدمه

تغییر پارامتر x ، محدوده گسترده‌ای از ضرایب دی الکتریک و پیزوالکتریکی مختلف را از آنها به دست آورد [۱].

PZT محلول جامد دو ترکیب PbZrO_3 - PbTiO_3 است که پارامتر x نسبت این دو جزء را نمایش می‌دهد. عنوان PZT به کل محدوده ترکیبی این دو جزء اطلاق می‌شود ($0 < x < 1$) 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 می‌شود و همزمان رفتار ماده از تیتانات سرب PbTiO_3 (یک فروالکتریک کامل با ساختار تتراگونال) تا زیرکونات سرب PbZrO_3 (یک پادفروالکتریک کامل با ساختار ارتورمبیک) تغییر می‌نماید.

۱-۱ محلول جامد PZT

زیرکونات تیتانات سرب یا PZT با ترکیب $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ در فاز پروسکایت، یک محلول جامد فروالکتریک و پیزوالکتریک کاملاً 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 (T_c) بالاست که کارایی و نیز محدوده کاربرد آن را افزایش داده است. به علاوه، سرامیکهای PZT را می‌توان به راحتی قطبیده نمود و به دلیل وابستگی به ترکیب شیمیایی، با

عهده دار مکاتبات: ابوالقاسم نورمحمدی، 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 ABO_3 شناخته می‌شود شامل گستره‌ای از ساختارهای بلورین شناخته شده گوناگون است و می‌تواند به صورت مکعبی، رمبوهدرال، ارتورمبیک و یا تتراگونال ظاهر شود [۲].

پراش الکترونی از جمله روشهای متداول در شناسایی نانوسرامیکها و نانو ساختارهای مهندسی می‌باشد و به کمک آن امکان بررسی ریزساختار هندسی و ساختار فازی انواع آنها وجود دارد. مزیت این روش موضعی بودن آن یعنی امکان بررسی نانو ساختار در محل آن و در راستاهای بلورشناسی گوناگون است. علاوه بر این، این روش به کمک هر دو نوع میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری (SEM و TEM) 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 بهینه سازی فرآیند پخت با استفاده از نتایج این بررسیهاست.

۲- فرآیند تجربی

یک روش بسیار مفید برای ساخت انواع نانولوله‌ها سنتز برپایه قالب است. در این روش پیش ماده ترکیب نهایی بصورت فاز مایع یا گاز تهیه و در یک قالب متخلخل با ابعاد حفره‌های مورد نظر وارد می‌گردد [۳]. یک نمونه از این قالبها اکسید آلومینیوم آنودیک نانومتخلخل است که به کمک آنودایزینگ آلومینیوم تولید می‌شود. این قالبها را هم به صورت غشا و هم لایه نازک می‌توان ساخت. غشاهای آلومینای آنودیک به صورت یک لایه اکسید آلومینیوم و بر سطح فویلها یا ورقه‌های آلومینیومی تولید می‌گردند. این لایه از تعداد بسیار زیادی سلول آنودیک مشابه تشکیل می‌شود که به صورت آرایه‌ای شش وجهی فشرده در آن قرار گرفته‌اند. هر یک از سلولها خود دارای یک حفره استوانه‌ای در مرکز می‌باشد که در نتیجه این قالبها را به صورت آرایه‌ای از حفره‌های استوانه‌ای شکل در تصاویر میکروسکوپی می‌توان مشاهده نمود.

برای تولید نانولوله‌های PZT، با استفاده از فویلهای تجارتي آلومینیومی نخست قالبهایی از جنس اکسید آلومینیوم متخلخل با قطر حفره و طول متفاوت برای رشد نانولوله‌های زیرکونات 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 چربی زدایی شده و درون مخلوطی از اسید کلریدریک و اسید نیتریک به صورت شیمیایی تمیز گردید. سپس فویلها در یک اتمسفر خنثی نظیر نیتروژن و در دمای 500°C 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 شد تا زبری سطح آنها کاهش یافته و بیش از پیش برای رشد منظم حفره‌ها یکنواخت گردد. اندازه‌گیریهایی که توسط میکروسکپ نیروی اتمی به عمل آمد نشان داد که برای سطحی با ابعاد $5 \times 5 \text{ m}^2$ که زبری آن بیش از پولیش در حد 1 m بوده زبری پس از پولیش به میزان 30 nm کاهش یافته است. آنگاه فویلهای آلومینیومی توسط الکترولیت اسید فسفریک ($10 \text{ wt}\%$) و درون یک سلول سرد که دمای الکترولیت را در دمای 1°C ثابت نگه می‌داشت آنودیزه شد. از یک ولتاژ DC برای آنودایزینگ فویل استفاده گردید. پس از انجام مرحله اول آنودایزینگ لایه اکسید آلومینیوم تشکیل شده درون مخلوطی از اسید کرومیک ($1/8 \text{ wt}\%$) و اسید فسفریک ($6 \text{ wt}\%$) حل گردید تا بستر مناسبی برای رشد حفره‌ها در مرحله دوم آنودایزینگ فراهم گردد. پس از اتمام آنودایزینگ، آلومینیوم آنودیزه نشده فویل را درون یک محلول HgCl_2 اشباع حل می‌کنیم که در نتیجه یک غشای آلومینای آنودیک به دست می‌آید.

سل پایدار PZT با ترکیب $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ از پیش مواد سرب، زیرکونیوم و تیتانیوم تهیه گردید. برای تهیه سل نخست $20/8 \text{ g}$ استات تری هیدرات سرب ($\text{Aldrich.99.999}\%$) به کمک یک همزن فراصوتی در $24/2 \text{ ml}$ اسیداستیک گلاسیال ($\text{Karl Roth.100}\%$ Assay) حل گردید. به میزان $10 \text{ mol}\%$ سرب مازاد در ترکیب اولیه سل اضافه شد تا تبخیر سرب در

متبلور گردد. در عین حال برخی نمونه‌ها به کمک منحنی پخت اصلاح شده تولید شدند زیرا در بررسیهای انجام شده مشاهده شد که فرآیند سوزاندن ژل، اثری بسیار قوی بر تبلور موثر 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 ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)، سبب احیای اکسید سرب و جدایش سرب اتمی از ژل PZT گردید و در نتیجه تبلور موثر فاز پروسکایت PZT در نمونه‌ها را مختل و مشاهده این فاز در بررسیهای پراش الکترون را ناممکن کرد. اما با گرمایش اولیه سریع ($40^{\circ}\text{C}/\text{min}$)، این پدیده قویا کاهش و تبلور موثر فاز پروسکایت PZT مشاهده شد که بررسیهای پراش الکترون این امر را تایید کرد. پس از پخت، نمونه‌های TEM به کمک سونش^۲ با باریکه یونی و سونش با محلول شیمیایی قالبهای آلومینای آنودیک تهیه گردید. بررسیهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به کمک یک دستگاه FEI Nano Nova 200 انجام شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و الگوهای پراش الکترون توسط یک دستگاه Philips CM 200 FEG-TEM و نیز یک دستگاه Philips CM-20 FEG-TEM گرفته شدند.

۳- نتایج

۳-۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانولوله‌ها

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 و سپس در معرض سونش شیمیایی قرار گرفت. سونش شیمیایی قالب به کمک محلول $40\text{wt}\%$ سود سوزآور و در دمای اتاق و در مدت زمان طولانی صورت گرفته است که در نتیجه نانولوله‌های تولید شده پس از حل شدن قالب بطور مشهود از آن بیرون زده‌اند.

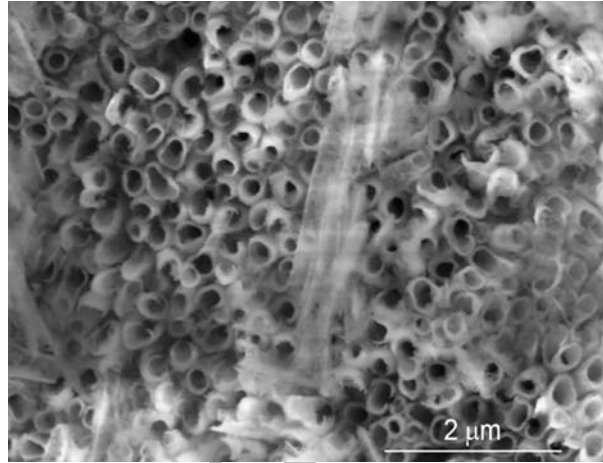
طی فرآیند پخت جبران گردد. محلول حاصل در دمای 110°C به مدت ۱۵ دقیقه آب زدایی و سپس تا دمای اتاق سرد شد. سپس $11/9\text{ ml}$ بوتوکساید (IV) زیرکونیوم ($80\% \text{ in } n-$ Aldrich.butanol) با $8/1\text{ ml}$ بوتوکساید (IV) تیتانیوم (97% Aldrich) برای چند دقیقه مخلوط و به محلول استات سرب در اسید استیک اضافه شد. محلول حاصل از این عمل دوباره به مدت چندین دقیقه و در دمای اتاق مخلوط شد تا ترکیبات آلکوکساید مورد استفاده با اسید استیک واکنش نموده و در نتیجه رفتار هیدرولیز آنها تصحیح گردد. لازم بود که نخست محلول استات سرب در اسید استیک را آزدایی نمود زیرا وجود آب سبب ژل شدن غیر یکنواخت بوتوکساید های تیتانیوم و زیرکونیوم می‌شد. پس از واکنش با اسید استیک، به مخلوط حاصل $3/1\text{ ml}$ آب یون زدایی شده ($0/1\text{ S/cm}$) اضافه گردید تا واکنش هیدرولیز پیش مواد زیرکونیوم و تیتانیوم به طور کامل انجام گیرد. محلول هیدرولیز شده آنگاه با $44/6\text{ ml}$ متانول (100% Fisher Scientific) رقیق گردید تا از ژل شدن سریع آن جلوگیری شود. همچنین به محلول رقیق شده، $3/1\text{ ml}$ اتیلن گلیکول (99.5%)، $4/14\text{ ml}$ گلیسیرو (99.5%) و $2/9\text{ ml}$ اسید لاکتیک ($90\text{ wt}\%$) نیز اضافه شد تا ویسکوزیته و پایداری محلول نهایی افزایش یابد.

قالبهای متخلخل آلومینایی تولید شده با سل PZT تهیه شده به کمک فرآیند برق رانی جریان مستقیم^۱ و در دمای اتاق پر شدند. به این منظور نخست سطح پشت غشاهای مورد استفاده با لایه‌ای از طلا و یا پلاتین به ضخامت 100 nm ، به روش کندوپاش، فلزکاری شد تا الکتروود لایه نشانی یا کار تشکیل گردد. آنگاه قالب متالیزه شده درون یک نگهدارنده از جنس فولاد زنگ نزن با طراحی مخصوص نصب و به منبع ولتاژ مستقیم متصل گردید. برای الکتروود دیگر نیز از یک مش پلاتین استفاده شد. به دلیل آبدوست بودن ترکیبات مورد استفاده کلیه مراحل تهیه سل و لایه نشانی تحت اتمسفر خنثا یعنی نیتروژن انجام گرفت. پس از لایه نشانی سل اضافه از سطح قالب پاک گردید و قالب پر شده در دمای 100°C در طول شب خشک و سپس در دمای 700°C به مدت یکساعت درون هوا پخت داده شد تا ساختار پروسکایت PZT در نانولوله‌های تولید شده

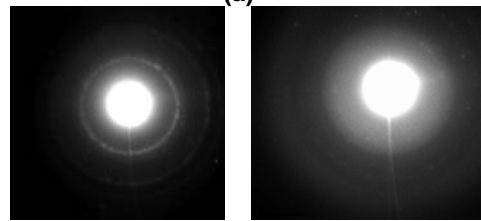
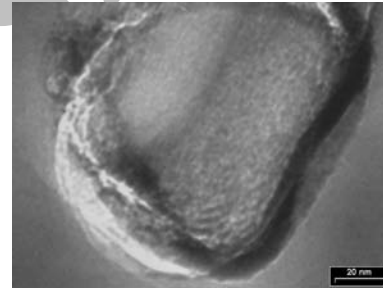
قالب آلومینایی رشد داده شده است. برای بررسی ساختار بلورین هریک، پراش الکترونی نیز از نانولوله و زمینه به عمل آمد و در شکل‌های ۳(b) و ۳(c) در زیر تصویر آنها نمایش داده شده است. عدم مشاهده یک الگوی مشخص پراش در تصویر شکل ۳(c) نشان می‌دهد که زمینه آلومینایی دارای ساختار بلورین نیست اما وجود یک الگوی پراش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

۴-۱ 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 تکفاز پروسکایت PZT از ژل آمورف درون حفرات قالب دارد و سرعت اولیه گرمایش و دمای سوزاندن، عوامل مهم در این فرآیند می‌باشند. گرمایش اولیه آهسته ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) و دمای سوزاندن کم (برای مثال 350°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 ($40^{\circ}\text{C}/\text{min}$) و دمای سوزاندن بالاتر (حدود 400°C)، تبلور موثر فاز پروسکایت PZT مشاهده شد که بررسی‌های پراش الکترون نیز این موضوع را تایید کرد. شکل ۴(a) تصویر TEM میدان روشن یک غشای آلومینایی پر شده 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 100nm از طلا به روش کندوپاش پوشانده شد. انباشت در ولتاژ 200V به مدت 60 دقیقه انجام و غشای آلومینایی پر شده خشک شد و سپس به کمک منحنی پخت اصلاح شده، تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. آنگاه برای مشاهده نانولوله‌ها،



شکل (۱): تصویر SEM نانولوله‌های PZT رشد داده شده درون یک قالب آلومینای متخلخل پس از سونش شیمیایی قالب در محلول $40\text{ wt}\%$ سود سوزآور.



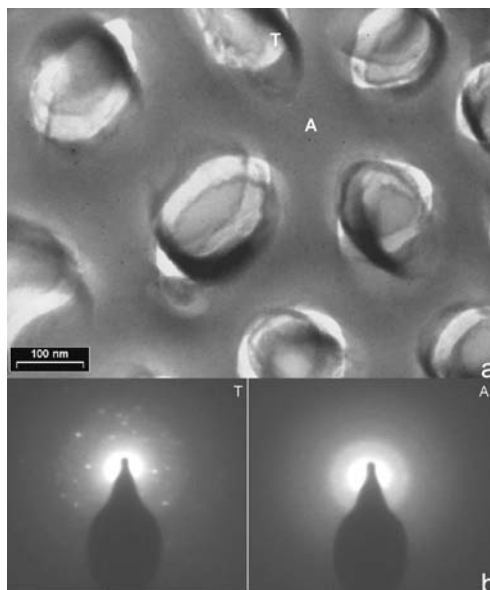
شکل (۲): (a) تصویر TEM میدان روشن آرایه دیواره یک نانولوله زیرکونات تیتانات سرب رشد داده شده درون حفره‌های یک قالب نانومتخلخل آلومینایی، (b) پراش الکترونی دیواره نانولوله و (c) پراش الکترونی زمینه آلومینایی.

۴-۲ بررسی ساختار بلورین نانولوله‌ها به کمک 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 ۳(a) تصویر TEM میدان روشن یک نانولوله زیرکونات تیتانات سرب را نمایش می‌دهد که درون یک حفره از یک

است. در الگوی پراش نانولوله PZT نقاط واضح پراش به خوبی قابل مشاهده هستند. الگوی پراش نانولوله مذکور مشابه با الگوهایی است که پیش از این و هنگام تبلور ساختار پروسکایت PZT توسط پژوهشگران دیگر گزارش شده است [۴]. بدین ترتیب، تبلور ساختار پروسکایت درون نانولوله‌ها به کمک الگوی پراش در این تصویر، به خوبی تایید می‌شود.

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) 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) نیز نشان‌دهنده پراش الکترونی زمینه آلومینایی قالب (A) و سطح مقطع یک نانولوله PZT (T)



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

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 ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) و دمای سوزاندن کم (برای مثال 350°C یا کمتر) تبلور موثر فاز پروسکایت PZT در نمونه‌ها را مختل می‌کند اما گرمایش اولیه سریع ($40^{\circ}\text{C}/\text{min}$) و دمای سوزاندن بالاتر (حدود 400°C)، تبلور موثر فاز پروسکایت PZT را سبب می‌شود.

پی نوشت:

- 1- DC electrophoresis
- 2- Eching

۴- نتیجه گیری

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 700°C 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

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.

Archive of SID