



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال دوم، شماره‌ی ۵
زمستان ۱۳۸۹، صفحات ۵۶-۵۱

بررسی سنتز ساختار مولکولی پیزوسرامیک‌های بارییم تیتانات $BaTiO_3(BT)$ و کاربردهای آن

محمد قاسم نژاد اسفهلان

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر-ایران
gesfahlan@azaruniv.edu

آقا کشی دنیادل

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر-ایران

چکیده

پیچیدگی علم مربوط به مواد پیزوالکتریک باعث شد که کاربردهای این مواد تا چند دهه رشد پیدا نکند. تا اینکه در جنگ جهانی اول پیزوالکتریک‌ها برای اولین بار در سونارها (ناوبری و تشخیص فاصله توسط صوت) مورد استفاده قرار گرفتند. در سال ۱۹۱۷ پائول لانگوین و همکارانش یک مبدل اولترا سونیک پیزوالکتریک برای زیردریایی‌ها طراحی کردند که شامل یک کریستال نازک کوارتز بود این مبدل‌ها قابلیت این را داشتند که امواج فراصوتی (امواج مکانیکی، با فرکانس بالای ۲۰ KHZ) را به سیگنال‌های الکتریکی و بالعکس تبدیل کنند و بدین ترتیب فاصله جسم مورد نظر را می‌توانستند با دقت تمام اندازه‌گیری کنند.

الکتریکی قرار می‌گیرند یک تغییر مکانیکی (مانند ارتعاش، جابجائی، ایجاد امواج صوتی) در آنها رخ می‌دهد (اثر غیرمستقیم پیزوالکتریک). از این ویژگی استفاده بی‌نهایت زیاد در تکنولوژی شده است که ساده‌ترین آن ساعت دست شما است که با اعمال ولتاژ از طریق باطری ساعت، کوارتز با فرکانس خاصی مرتعش می‌شود (۳۲۷۶۸ بار در ثانیه)

مقدمه

برخی بلورهای نارسانا مانند کوارتز وقتی که تحت تاثیر انرژی مکانیکی (مانند فشار، ضربه، امواج صوتی) قرار می‌گیرند جریان الکتریسته تولید می‌کنند (اثر مستقیم پیزوالکتریک) و یا برعکس وقتی که در یک میدان

یک میدان الکتریکی تولید می‌کند برای همین ممان دوقطبی سلول‌های مجاور در جهتی قرار می‌گیرد که میدان حاصل از آنها اثر همدیگر را خنثی کنند این کریستال‌ها وقتی که در معرض فشار مکانیکی قرار می‌گیرند اثر پیزوالکتریک را از خود نشان نمی‌دهند چون در اثر فشار ممان دوقطبی یک ناحیه زیاد می‌شود و در مقابل ممان دوقطبی ناحیه مجاور کم می‌شود بنابراین اثر یکدیگر را خنثی می‌کنند.

مهم‌ترین پیزوسرامیک‌های فروالکتریک

بر کاربردترین و مهمترین پیزوسرامیک‌هایی که ساختار پروسکیت دارند شامل $(BT)BaTiO_3$ ، $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ و $(PZT) xO_3$ (PT) $PbTiO_3$ هستند که همگی خاصیت فروالکتریکی هم دارند.

بخش تجربی

تیتانات باریم نخستین سرامیک پیشرفته پیزوسرامیک هست که هنوز هم به دلیل ثابت‌دی‌الکتریک بالا، خواص پیزوالکتریکی و خواص فروالکتریکی کاربرد فراوان در صنایع الکترونیک دارد. از جمله در سونار زیرآبی، موشک‌های هدایت شونده، مین‌های صوتی، خازن‌های سرامیکی و سایر دستگاه‌های الکترونیکی. از دیگر خصوصیات باریم تیتانات:

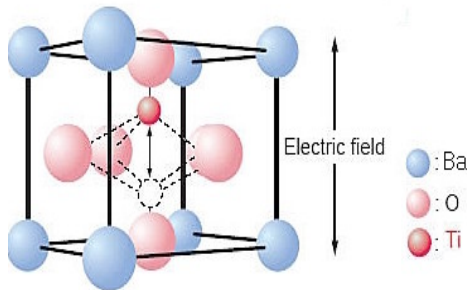
- از نظر شیمیایی از پایداری مناسبی برخوردار هست.
- حوزه عملکرد دمایی وسیعی دارد
- مزیت آشکار آن سادگی تکنیک‌های ساخت است.

ساختار باریم تیتانات

باریم تیتانات دارای ساختار پروسکیت می‌باشد که یون‌های باریم (Ba^{2+}) با عدد کوئوردیناسیون ۱۲ یک زیر ساختار مکعبی را تشکیل می‌دهند و در گوشه‌های شبکه مکعبی قرار می‌گیرند. یون تیتانیوم (Ti^{4+}) با عدد کوئوردیناسیون ۶ در مرکز مکعب است و آنیون‌های O^{2-} در مرکز وجوه مکعب قرار می‌گیرد مهم‌ترین قسمت سلول واحد که خاصیت پیزوالکتریکی و فروالکتریکی ترکیب را

سپس ارتعاشات توسط یک آی سی به پالس‌های الکتریکی تبدیل می‌گردند و این پالس‌های الکتریکی توسط یک موتور بسیار ریز تبدیل به انرژی مکانیکی شده و عقربه‌های ساعت را به حرکت در می‌آورد [۱]. کریستال‌هایی که اثر مستقیم و غیرمستقیم پیزوالکتریک را از خود نشان می‌دهند به کریستال‌های پیزوالکتریک موسوم هستند [۲]. اثر پیزوالکتریک یک متغیر خطی است که به ساختار میکروسکوپی جامدات مربوط می‌شود بنابراین این اثر باید در واحدهای سازنده کریستال بررسی شود. بلاند روی در سیستم ccp (مکعبی مرکز وجوه پر) متبلور می‌شود، که کاتیون‌ها (Zn) راسها و مرکز وجوه و آنیون‌ها (S) نیمی از ۸ حفره چهاروجهی موجود در داخل سلول واحد را اشغال می‌کنند. که این چهاروجهی‌ها واحدهای سازنده بلاند روی هستند. از مجموع **ممان‌های** دوقطبی در کل کریستال یک شبکه پلاریزاسیون متناسب با فشار اعمالی تشکیل می‌شود. اگر دو سر کریستال پیزوالکتریک را به یک ولت متر وصل کنیم می‌توانیم عبور جریان الکتریسته را که نتیجه انتقال بار از یک سطح کریستال به سطح دیگر می‌باشد در اثر اعمال فشار مشاهده کنیم. در برخی از پیزوسرامیک‌ها مانند باریم تیتانات مرکز بارهای مثبت و منفی ذاتا از هم جدا هستند. بنابراین دارای پلاریزاسیون داخلی هستند این پیزوسرامیک‌ها به پیزوسرامیک‌های فروالکتریک موسوم هستند و مهم‌ترین پیزوسرامیک‌های مهندسی هستند. در باریم تیتانات سلول‌های واحد دو ناحیه ممکن است در جهاتی متفاوت پلاریزه شوند بنابراین دو ناحیه متفاوت به نام قلمرو یا حوزه تشکیل می‌شود. دو قطبی‌های الکتریکی درون قلمروها همسوی در دو قلمرو مجاور در خلاف جهت هم می‌باشد. هر قلمرو توسط دیواره‌هایی از قلمرو مجاورش جدا می‌شود. که این دیواره‌ها بر اساس نحوه جهت‌گیری ممان‌های دوقطبی قلمروهای مجاور متفاوت خواهد بود اگر ممان‌های دوقطبی در دو قلمرو مجاور موازی و در خلاف جهت باشد دیواره‌ها از نوع ۱۸۰ درجه ولی اگر ممان‌ها بر هم عمود باشد دیواره‌ها از نوع ۹۰ درجه خواهد بود. دلیل تشکیل حوزه‌ها کاهش انرژی کریستال و رسیدن به یک حالت پایدار است به این معنی که هر ممان دوقطبی که تشکیل می‌شود در اطراف خود

(۲) از تتراگونال به اورتورومبیک (Cmm) در دمای ۵ درجه (۳) از اورتورومبیک به رومبوهدرال (R3m) در دمای منفی



۷۰ درجه

تمام این ساختارها یعنی تتراگونال، اورتورومبیک و رومبوهدرال دارای خاصیت پیزوالکتریک و فروالکتریک می‌باشند بنابراین گستره دمایی باریم تیتانات وسیع می‌باشد.

سنتز به روش سل - ژل

سل یک سوسپانسیون کلوئیدی است و ذرات اولیه آن به حدی کوچک هستند که در آن وجود حرکات براونی و بارهای سطحی از تشکیل رسوب جلوگیری می‌کند. اندازه ذرات یک سل، عموماً بین ۱۰۰-۱ نانومتر می‌باشد. به این ترتیب می‌توان گفت که یک سل دارای سیالیتی مشابه حالت مایع است. فرایند سل-ژل در زمینه مهندسی مواد کاربردهای متنوعی یافته است که یکی از آنها ساخت پودرهای سرامیکی می‌باشد. به طور کلی فرایند سل-ژل شامل مراحل زیر است:

(۱) تهیه ذرات جامد پراکنده با قطری کمتر از ۰/۱ میکرون در مایع (سل) [۵]

(۲) تبخیر جزئی مایع (افزایش ویسکوزیته) و یا افزودن الکترولیت مناسب که منجر به تشکیل ساختار سه بعدی پلیمرگونه به نام ژل می‌شود.

(۳) تبخیر کامل مایع باقیمانده از ژل

(۴) افزایش دما جهت تبدیل ژل هیدراته به ترکیبات سرامیکی

[۵]

پودرهای بدست آمده از این روش دارای سطح مخصوص بالا ($500 \text{ m}^2/\text{g}$) و اندازه ذرات کوچکتر (حدود ۵۰ - ۲۰ نانومتر) می‌باشند [۵].

باعث می‌شود مربوط به قسمت هشت وجهی سلول واحد یعنی TiO_6 می‌شود.

در بالای یک دمای خاص به نام دمای کوری اتم Ti با سه اتم اکسیژن مجاور یک ساختار چهاروجهی را تشکیل می‌دهد بنابراین اتم Ti به مقدار جزئی از مرکز سلول واحد منحرف می‌شود. اما چون انرژی کمی برای این انحراف لازم است اتم Ti مجدداً به مرکز سلول واحد برگشت داده می‌شود و در جهت دیگر منحرف می‌شود و ساختار چهاروجهی را با سه اتم اکسیژن سمت دیگر تشکیل می‌دهد. این مسیر دائماً تکرار می‌شود بنابراین اتم Ti بیشترین زمان خود را از لحاظ آماری در مرکز سلول واحد می‌گذراند. این ساختار مکعبی به خاطر متقارن بودن خاصیت پیزوالکتریک یا فروالکتریک ندارد بلکه پارالکتریک می‌باشد. پائین‌تر از دمای کوری یک انتقال کوچک در محل یون‌ها اتفاق می‌افتد در این انتقال یون Ti^{4+} به اندازه 0.06 \AA بالا می‌رود و یون‌های کناری O^{2-} به همین اندازه پائین می‌آیند و یون‌های بالایی و پائینی اکسیژن به اندازه 0.08 \AA پائین می‌آیند. که نسبت $c/a=1.01$ هست (این نسبت با توجه به اندازه ذره متفاوت خواهد بود). این انتقال، ساختمان بسیار مفیدی برای مهندسی به وجود می‌آورد زیرا مرکز بارهای مثبت بالارفته و مرکز بارهای منفی پائین آمده است. در واقع اگر یون‌های باریم را که سازنده‌ی گوشه‌های تتراگونال حاصل هستند در نظر گرفته و مرکز واحد شبکه را بررسی کنیم، مرکز بارهای مثبت به اندازه 0.04 \AA بالای مرکز واحد شبکه قرار می‌گیرد و مرکز بارهای منفی 0.067 \AA پائین مرکز واحد شبکه قرار خواهد گرفت و بنابراین مراکز بارهای مثبت و منفی از یکدیگر 0.107 \AA فاصله خواهند داشت. این فاصله در عمل بسیار کوچک است ولی با این حال وقتی آن را در تعداد بسیار زیاد واحدهای شبکه ضرب می‌کنیم، تاثیر عملی مفیدی بدست می‌آید [۳].

انتقال از ساختار مکعبی (فاز پارالکتریک) به ساختار تتراگونال (فاز فروالکتریک) تنها انتقال فاز در باریم تیتانات BaTiO_3 نمی‌باشد. باریم تیتانات دارای سه گذر فازی می‌باشد [۴]:

(۱) از مکعبی به تتراگونال ($P4mm$) در دمای ۱۲۰ درجه

کلسیناسیون

در این مرحله که به آن پیش تفجوشی نیز گفته می‌شود، در واقع مهم‌ترین قسمت فرایند تولید پیزوسرامیک است. اهداف این مرحله خارج شدن مواد آلی و فرار از مخلوط و واکنش اکسیدهای موجود در مخلوط برای ایجاد فاز پروسکیت است. از اهداف دیگر این مرحله بهبود چگالی و یکنواختی بهتر در طی زینترینگ و پس از آن است. در این مرحله هر چه قدر دما بیشتر باشد چگالی بیشتر خواهد بود ولی به دلیل فرار بودن سرب و تاثیر روی خواص الکتریکی باید دمای بهینه را تعیین کنیم [۶].

آسیاب کردن

پودرهای کلسینه شده به روش حالت جامد در این مرحله آسیاب می‌شوند که پودر به ذرات کوچک و یکنواخت از نظر اندازه متناسب با زمان آسیاب تبدیل می‌شوند [۲].

افزودن چسب‌ها و روانسازها [۷]:

الف- چسب‌ها

چسب‌ها برای افزایش استحکام خام قطعات و ایجاد خاصیت انعطاف اضافه می‌شوند. چسب‌ها بسته به نوع و ترکیبشان، نقش‌های مختلفی را در فرایند ساخت قطعات سرامیکی بازی می‌کنند که عبارتند از:

- عامل تر کنندگی: چسب اضافه شده ممکن است تر شوندگی ذرات را بهبود بخشد.

- عامل ضخامت دهنده: چسب ویسکوزیته ظاهری سیستم را افزایش می‌دهد.

- کمک به خواص رئولوژی: انتخاب نوع چسب و غلظت آن می‌تواند بر رئولوژی تاثیر گذارد.

انواع مختلف چسب‌های مصرفی در صنعت سرامیک را می‌توان به دو صورت زیر تقسیم نمود:

۱- مواد آلی: پلی‌وینیل الکل، موم‌ها، سلولزها، دکسترین‌ها، رزین‌های گرمانرم، رزین‌های گرماسخت، الجینیت‌ها، لاستیک‌ها، نشاسته‌ها، ژلاتین‌ها، آلبومین‌ها، پروتئین‌ها، اکریلیک‌ها و غیره.

۲- مواد غیر آلی: رس‌ها، بنتونیت‌ها، سیلیکات‌های آلومینای کلوئیدی، آلومینات‌ها، فسفات‌ها و غیره.

ب- عوامل روان کننده

معمولاً برای کاهش اصطکاک اجزا با یکدیگر و یا با ابزارها به کار می‌روند. در نتیجه یکنواختی قطعات، دانسیته خام و طول عمر قالب پرس را افزایش می‌دهند. به طور کلی مواد با استحکام برشی کم از جمله عوامل روان کننده مناسب محسوب می‌شوند.

انواع مختلفی از روانسازهای مورد استفاده جهت پرس قطعات عبارتند از: پارافین، استئارات روی، موم مصنوعی، اسید استتاریک، استئارات لیتیم، اسیداولئیک، استئارات پتاسیم، روغن‌ها، استئارات سدیم، استئارات آمونیوم، اسید بوریک، استئارات منیزیم، نیتريد بور، تالک، گرافیت و غیره. - کمک به تعلیق ذرات: چسب می‌تواند از انباشته شدن ذرات جلوگیری کند و عمل تعلیق ذرات را بهبود بخشد.

شکل دهی سرامیک

پس از مرحله آماده‌سازی نمونه‌ها به منظور دستیابی به شکل‌های مورد نظر عملیات شکل دهی صورت می‌گیرد که هر کدام مزایا و معایبی دارد. نوع روش با توجه به اندازه‌ی ذرات، نوع شکل و ضخامت قرص انتخاب می‌شود.

از آنجائی که با پرس، تنوع و کیفیت قابل قبول محصولات و امکان شکل دهی دقیق قطعات حاصل می‌شود عمدتاً از این روش برای شکل دهی سرامیک‌ها با شکل‌های هندسی منظم استفاده می‌شود. که پودرهای آماده شده در قالب‌های مخصوص می‌ریزند و فشار در یک جهت از طریق وزنه در پرس معمولی یا در تمام جهات از طریق سیال اعمال می‌شود [۲]. از اهداف دیگر پرس کردن علاوه بر شکل دهی ایجاد تراکم بالا جهت آماده کردن پودر برای زینتر است. درحقیقت با اعمال فشار می‌توان ذرات را در داخل جاهای خالی قرار داد و تراکم را بالا برد. درجه فشردگی بستگی به فشار، حالت پودر، اصطکاک ذرات پودر باهم و با قالب و غیره دارد.

پخت بیسکویت

دردمای ۶۰۰-۵۰۰ در شرایط کنترل شده اتمسفری پخت بیسکویت می‌شوند تا چسب‌ها و روان‌کننده‌ها در این مرحله سوخته و خارج شوند. سرعت حرارت باید تقریباً $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ باشد تا گازها به آرامی خارج شوند [۷].

زینترینگ یا تفجوشی

یکی از اهداف صنعت سرامیک تهیه یک جسم سخت از لحاظ مکانیکی است. پس از شکل دادن و خشک کردن نیروی پیوندی ذرات با هم دیگر نسبتاً کم و استحکام آن‌ها ناچیز است. با فرایند پختن می‌توان به پیوند بهتری بین ذرات رسید. مهم‌ترین عمل در حین پخت، زینتر است که به صورت زیر تعریف می‌شود: زینتر عبارت است از یک عملیات حرارتی مشخص در دمایی زیر نقطه ذوب قطعه، برای افزایش دانسیته و خارج کردن تخلخل‌های موجود در قطعه. وقتی سیستم گرم می‌شود، سعی می‌کند تا انرژی آزاد سطحش را به وسیله کم کردن مساحت سطح کل، کاهش دهد و بنابراین ذرات پودر مجبور می‌شوند تا به هم بپیوندند.

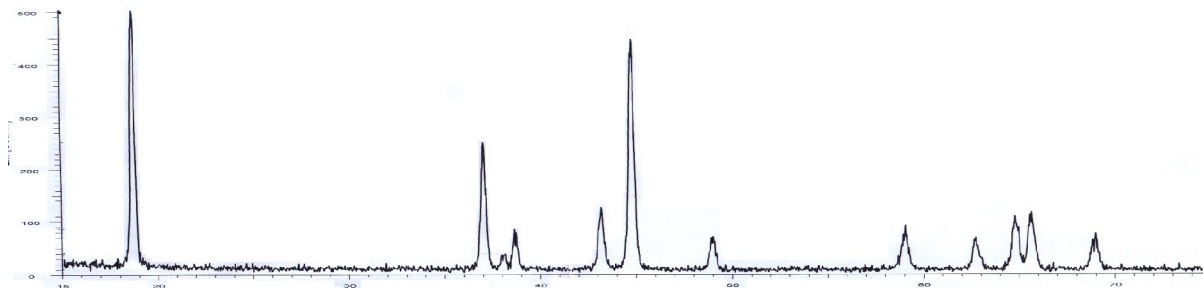
به طور کلی زینتر شامل سه مرحله اولین مرحله زینتر در درجه حرارت پایین اتفاق می‌افتد. در این مرحله حرکت اتم‌ها به طرف لبه محل اتصال و برخورد دو ذره جامد و تشکیل گلوله‌ی صورت می‌گیرد. در مرحله دوم (میانی زینتر)، رشد گلوله‌ی همراه با کاهش میزان تخلخل‌ها (تا حدود ۵ درصد) صورت می‌گیرد. در واقع این مرحله همراه با انقباض بالایی می‌باشد و دانسیته حدود ۷۰ تا ۹۲٪ دانسیته تئوریک است. در این مرحله تخلخل‌ها متصل به هم و استوانه‌ای شکل می‌باشند. در مرحله نهایی زینتر، حفره‌ها کروی وابسته هستند و رشد دانه‌ها به وضوح دیده می‌شود، در واقع این مرحله شامل از بین رفتن تخلخل‌های نهایی است که از طریق نفوذ جای خالی در طول مرزدانه‌ها صورت می‌گیرد. بنابراین حفره‌های باقیمانده بسیار نزدیک مرز دانه‌ها قرار می‌گیرند. لازم به توضیح است که حرکت مرز دانه و کنترل رشد دانه و فاکتورهای موثری در اثر از بین رفتن حفره‌ها و دیفیوژیون جای خالی می‌باشند. به طوری که چنانچه رشد دانه‌ها بسیار

سریع صورت گیرد، مرز دانه‌ها سریعتر از حفره‌ها حرکت می‌کنند و در نتیجه حفره‌ها در داخل دانه‌ها حبس می‌شوند. بررسی‌ها نشان داده است که دما و زمان بر روی مراحل زینتر به ویژه فاکتورهای نظیر رشد گردنه، انقباض، دانسیته تاثیر می‌گذارند با توجه به اینکه پرمصرف‌ترین پیروسرامیک‌ها از لحاظ تجاری حاوی سرب می‌باشند وزینترینگ دردمای ۱۳۰۰-۱۲۰۰ صورت می‌گیرد.

بحث و نتیجه گیری

مشکل اصلی استفاده از باریم تیتانات به عنوان ماده دی‌الکتریک، تغییرات ناگهانی ثابت دی‌الکتریک با دما هست. برای ذرات بزرگتر ثابت دی‌الکتریک در دمای کوری به شدت افزایش می‌یابد که این به خاطر تشکیل قلمروهای چندگانه در یک تک ذره می‌باشد که حرکت دیواره‌ی قلمروها باعث افزایش ثابت دی‌الکتریک در دمای کوری می‌شود اما در اندازه‌های کوچک‌تر در هر ذره یک قلمرو تشکیل می‌شود حرکت دیواره‌ها به دلیل دیواره ذرات محدود می‌شود که باعث کاهش ثابت دی‌الکتریک در دمای کوری نسبت به ذرات بزرگتر می‌شود. ثابت دی‌الکتریک ϵ_r در دمای اتاق برای اندازه‌های $10\mu \geq$ در محدوده ۲۰۰۰-۱۵۰۰ و برای اندازه‌های کوچکتر از 10μ در محدوده ۶۰۰۰-۳۵۰۰ می‌باشد. بالا بودن ثابت دی‌الکتریک باریم تیتانات در دمای اتاق آنها را برای استفاده در خازن‌ها مناسب کرده است [۱۶].

نتایج XRD از نمونه سنتز شده:



منابع

۱- مظفرزاده، فتح‌الله: کاربرد سرامیک‌ها در مهندسی پزشکی، انتشارات

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، اول، ۱۳۸۴

2. <http://www.explainthatstuff.com/quartzclockwatch.html>
3. Richerson, D. W: Modern ceramic engineering, Marcel Dekker,1992
4. http://www.nec-tokin.com/english/product/piezodevice1/piezo_tech.html
5. Heywang, W. Lubitz, K. Wersing, W: piezoelectricity, Springer series in material science, 2008
6. Richerson, D. W: Modern ceramic engineering, Marcel Dekker,1992
7. Chan, R. W: Materials science and Technology; P. Hassen and E. J. Kramer;USA:VCH,1,1991,11.
8. Safari, A: Ferroelectric ceramics : Processing, Properties & Applications, Panada, K. and Victor,F. Janas, Department of Ceramic Science and Engineering, USA