

سنتز لایه نازک نانوساختار زیرکونات تیتانات سرب بر پایه الکل های چندعاملی

ابوالقاسم نورمحمدی*

گروه مهندسی نانوفناوری، دانشکده علوم و فناوریهای نوین - دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۰۵/۰۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۱۱/۰۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۴/۲۲

چکیده در پژوهش حاضر لایه های نازک نانوساختار زیرکونات تیتانات سرب (PZT) به روش سل-ژل با استفاده از پیش مواد کلریدی و یک الکل چندعاملی سنتز گردیدند. پروپیلن گلیکول هم به عنوان عامل چنگاله کننده و هم به عنوان حلال در تهیه سل PZT و به منظور تولید لایه های نازک با کیفیت PZT به کار گرفته شد. پس از تهیه زیرلایه، لایه های PZT به روش چرخشی بر زیرلایه Au/SiO_2 انباشت شدند و هر لایه پس از خشک شدن در دمای 450°C پیرولیز گردید. پخت لایه نازک نهایی نیز در دمای 575°C انجام شد. مشاهده شد که روش حاضر دارای مزیت های متعددی است: مواد اولیه در این روش ارزان قیمت است، برخلاف روش متداول آلکوکساید، سل PZT به دست آمده از این روش پایداری بسیار زیادی داشته و علی رغم گذشت چندین سال از زمان تولید همچنان پایدار است و مطالعه رفتار حرارتی ژل PZT تولید شده با DTA/TGA نشان می دهد که دمای تشکیل فاز پروسکایت PZT در محدوده 450°C تا 575°C است، در حالی که در روش متداول آلکوکساید 650°C و بالاتر است. بررسی های پراش اشعه ایکس (XRD) تشکیل ساختار پروسکایت PZT در دمای 575°C را تایید کرد. از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ نوری نیز برای بررسی کیفیت سطح لایه ها استفاده شد که حصول لایه های نانوساختار یکنواخت را نشان دادند. برای تایید مجدد ترکیب، آنالیز EDS به همراه SEM صورت گرفت که تایید کننده حضور عناصر تشکیل دهنده ترکیب PZT می باشد.

کلمات کلیدی: فروالکترونیک ها، لایه های نازک، سنتز سل ژل، PZT، الکل های چند عاملی.

Synthesis of Lead Zirconate Titanate Nanostructured Thin Films Using Polyols

Abolghasem Nourmohammadi*

Department of Nanotechnology Engineering, Faculty of Advanced Science and Technologies, University of Isfahan, Isfahan, Iran.

Abstract Here, nanostructured lead zirconate titanate (PZT) thin films were deposited on Au/SiO_2 substrates through the polyol-based sol-gel process using chloride precursors and a dihydric alcohol. Propylene glycol was used as both the chelating agent and the solvent to prepare high-quality PZT thin films. Our polyol-based method exhibited several advantages: The process is cost-effective because of the low cost of the precursors, also, unlike the conventional alkoxide-based method, the prepared PZT sols were stable for several years, and the perovskite PZT phase could form at low temperature, within $450-575^\circ\text{C}$, according to DTA/TG results. Thus, once the substrate was prepared, PZT layers were deposited by spin coating the sol, followed by ambient drying and pyrolysis at 450°C . The final PZT thin films were annealed at 575°C . X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed crystallization of the PZT perovskite structure at 575°C in the annealed nanostructured films. Both optical and SEM images showed that PZT films are uniform and crack free. The EDS analysis confirmed that the films consist of the PZT components.

Keywords: Ferroelectrics, Thin films, Sol-gel preparation, PZT, Polyols.

۱- مقدمه

تجارت نانوفناوری در آینده اهمیت فراوانی برای لایه‌های نازک نانوساختار از اکسیدهای پیزوالکتریک به‌ویژه محلول جامد زیرکونات تیتانات سرب $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ یا PZT قائل خواهد بود. خواص برتر این لایه‌ها نسبت به سرامیک‌های بالک سبب شده که پیش از این نیز وارد صحنه تجارت مواد الکترونیک شده و برای ساخت انواع قطعات الکترونیک از قبیل حسگرهای مکانیکی یا صوتی [۲و۱] حافظه‌های خواندنی - نوشتنی (رَم‌ها)، به‌کاراندازها [۳]، سیستم‌های میکرو- و نانو-الکترومکانیکی [۴و۵] و لایه‌های قطبیده در الکترونیک میکروویو [۶] مورد استفاده قرار گرفته‌اند. دلیل تنوع کاربردهای PZT خواص فروالکتریک، دی‌الکتریک، پیزوالکتریک، الکتروتنگشی و پایروالکتریک برتر این ترکیب است که به‌ویژه در منطقه فاز مورفوتروپیک در $x=0.53$ به حداکثر می‌رسد [۷].

متداول‌ترین پیش‌مواد برای تولید لایه نازک نانوساختار PZT به روش سل - ژل، پیش‌مواد آلوکسایدی می‌باشند. اما استفاده از این پیش‌مواد با مشکلات متعددی روبه‌رو است: به‌علت حساسیت شدید به رطوبت، این پیش‌مواد فوق‌العاده ناپایدارند، طول پیوندها در این دسته از پیش‌مواد بزرگ است و در این روش به دمای عملیات حرارتی بیشتر از $650^\circ C$ برای تولید بلور تک‌فاز PZT نیاز است [۸]. اما عملیات حرارتی در این محدوده دما، سبب افزایش درصد تبخیر سرب و به‌هم‌ریختن استوکیومتری مورد نظر می‌شود.

کاربرد پیش‌مواد آلوکساید محتوای کربن سل را افزایش می‌دهد. به این دلیل، احیای اکسید سرب به سرب فلزی (پدیده جدایش سرب) و چند فازی شدن نمونه در این روش مشاهده می‌شود [۹]. علاوه بر این، برای بهبود پایداری محلول‌های سل پیش‌مواد لازم است که سل پایه آلوکساید رقیق باشد. این دو عامل سبب انقباض شدید لایه‌های نازک تولیدشده به کمک پیش‌مواد آلوکسایدی و افت خواص آن‌ها می‌شود. از این‌رو، مقالات معتبری که (با موفقیت) از نمک‌های معدنی به‌جای ترکیبات آلوکسایدی به‌عنوان پیش‌مواد استفاده کرده‌اند به‌شدت مورد توجه سایر محققین قرار گرفته و ارجاعات فراوانی یافته‌اند. به‌عنوان مثال می‌توان به مقاله منگ^۱ و همکاران اشاره کرد که با

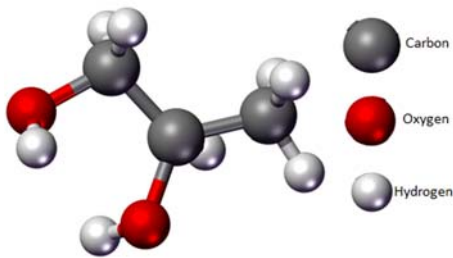
موفقیت از نیترات زیرکونیوم به‌جای پیش‌مواد آلوکساید زیرکونیوم استفاده کرده‌اند [۱۰]. گزارش آن‌ها نشان می‌دهد که استفاده از نمک نیترات زیرکونیوم، می‌تواند سبب کاهش محتوی کربن نسبت به پیش‌مواد آلوکساید حاوی کربن باشد که نتیجه آن کمتر شدن انقباض و در نتیجه کاهش احتمال ایجاد ترک در لایه‌ها است. هم‌چنین مشابه آن، سنتز به کمک الکل‌های چندعاملی است که امروزه به یکی از روش‌های مورد توجه پژوهشگران نانوفناوری برای تولید نانوساختارهای فلزی و اکسیدی تبدیل شده است [۱۱]. مزیت مهم این روش آن است که امکان تولید ذرات اکسیدی به‌صورت تک‌پراکنده^۲ درون محلول‌های آبی یا سایر حلال‌های قطبی را به‌دست می‌دهد. از سوی دیگر در این روش می‌توان از پایدارسازی استریک (پوشاندن سطح نانوذرات با زنجیره‌های پلیمری) که عامل افزایش شدید محتوای کربنی محلول می‌گردد، نظیر آنچه که در پیش‌مواد آلوکسایدی وجود دارد پرهیز کرد. علاوه بر این به‌دلیل ثوابت دی‌الکتریک بالا، بسیاری از الکل‌های چندعاملی امکان حل کردن نمک‌ها یا سایر ترکیبات معدنی را دارا می‌باشند که کاربرد پیش‌مواد معدنی را ممکن می‌سازد. در ضمن، دمای جوش بالاتر آنها سبب بهبود تبلور ذرات در این روش خواهد شد [۱۱ و ۱۲]. به این ترتیب امکان تولید نانوساختارهای ترکیبات پیچیده و چندمولفه‌ای نظیر ترکیبات مولتی‌فرو یا فروالکتریک‌های واهلش‌گر^۳ به‌صورت تک‌فاز ممکن شده‌است [۱۳ و ۱۴]. این مهم، اهمیت فناوریانه روش الکل‌های چندعاملی به‌عنوان روشی موفق و مقرون به صرفه را دوچندان کرده‌است زیرا به‌خوبی مشخص شده که کاربرد الکل چندعاملی، نظیر اتیلن گلیکول (EG) سبب تشکیل ترکیب چندمولفه‌ای مورد نظر به‌صورت تک‌فاز می‌باشد [۱۳]. هم‌چنین در مورد محلول‌های جامد مشخص شده که به‌کمک الکل‌های چندعاملی می‌توان حد حلالیت را افزایش داد که ناشی از یکنواختی ترکیب در این روش است [۱۵]. هم‌چنین به دلیل ارزان‌قیمت بودن پیش‌مواد مورد استفاده (نمک‌های معدنی)، روش حاضر برای تولید صنعتی مناسب است در صورتی که روش پایه آلوکساید به‌دلیل قیمت بالا پیش‌مواد به‌طور معمول مناسب تولید صنعتی نیست [۱۵].

³ Relaxor¹ Meng² monodispersed

۲- روش تحقیق

۲-۱- تهیه سل PZT

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده از مواد با خلوص بالا انتخاب شدند. استات سرب سه‌آبه $(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{Merck} \%99)$ ، کلرید زیرکونیوم $(\text{ZrCl}_4, \%99)$ و $(\text{TiCl}_4, \text{Merck}, \%99)$ به ترتیب به‌عنوان منابع سرب، زیرکونیوم و تیتانیوم استفاده شدند. همچنین پروپیلن گلیکول $(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2, \text{Merck}, 99.5\%)$ یا PG (شکل ۱) که نوعی الکل سه‌کربنی و دو عاملی می‌باشد به‌عنوان حلال و عامل چنگاله‌کننده مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۱. ساختار مولکولی پروپیلن گلیکول [۱۹].

برای تهیه سل PZT، سه محلول جداگانه از سرب، زیرکونیوم و تیتانیوم توسط انحلال در PG به‌ترتیب زیر تهیه شد: برای تهیه ۸ میلی مول PZT، ابتدا ۱۴/۲۱ گرم از استات تری هیدرات سرب به PG اضافه و در دمای 110°C به مدت ۳۰ دقیقه آب‌زدایی گردید (واکنش A۱ ضمیمه A). در طول این عمل، هم‌چنین استات سرب بدون آب، به‌طورکامل در PG حل و با آن واکنش نمود (واکنش A۲) که در نتیجه، محلول PP به‌دست آمد. سپس ۱/۷ گرم از کلرید زیرکونیوم پس از انحلال در PG (واکنش A۳) محلول PZ را حاصل کرد که برای انحلال کامل تر دمای محلول تا 80°C افزایش داده شد. ۶۴۵ میکرولیتر از کلرید تیتانیوم نیز در PG حل گردید (واکنش A۴) و تا دمای 60°C برای به‌دست آوردن محلول شفاف PT حرارت دید. سپس محلول استات سرب (PP) قطره‌قطره به محلول‌های Zr و Ti که روی هم‌زن مغناطیسی در حال به‌هم‌خوردن بودند، اضافه شد تا محلول‌های PPZ و PPT حاصل شوند و رسوب کلرید سرب مازاد نیز از محلول خارج گردد (واکنش‌های A۵ و A۶).

سنتز لایه‌های نازک پیزوالکتریک با کیفیت مناسب به کمک EG پیش از این در معدود مقالاتی مورد بررسی قرار گرفته است. برای مثال بلویل^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۷ با استفاده از اتیلن گلیکول موفق به تولید سل بسیار پایدار PZT با خواص تکرارپذیری و عدم حساسیت به رطوبت و قابل نگه‌داری به‌مدت طولانی شدند [۱۶] که در نتیجه لایه‌های نازک PZT با ظرفیت بالا و خواص تکرارپذیر تولید شد. از طریق کنترل این مراحل سنتز، امکان تولید محلول‌هایی با خواص مکانیکی و شیمیایی تکرارپذیر ممکن شد. هم‌چنین با استفاده از یک عملیات حرارتی دمای پایین شامل پیش‌پیرولیز در دمای 50°C و پیرولیز در دمای 360°C موفق شدند لایه‌های نازک PZT با ضخامت ۰/۲ میکرومتر را در زمان کوتاهی تولید کنند.

در تحقیق حاضر از روش سل-ژل بر پایه پروپیلن گلیکول (PG) برای تولید لایه‌های نازک با کیفیت PZT استفاده شده است. مشاهده شد که پروپیلن گلیکول نیز نظیر اتیلن گلیکول، می‌تواند پیش‌مواد به صورت نمک را به‌طور کامل در خود حل کند و نظیر یک عامل احاطه‌کننده^۲ اتصال عرضی^۳ کاتیون‌ها را موجب شود [۱۸]. در عین حال، استفاده از PG به‌عنوان الکل چندعاملی مناسب روش سل-ژل کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. تا آنجا که ما اطلاع داریم تنها یک مرجع از پروپیلن گلیکول برای تولید لایه‌های نازک با کیفیت PZT استفاده نموده است [۸]. در نتیجه بسیاری از ابعاد مساله مورد بررسی قرار نگرفته است. از جمله اثر عملیات حرارتی بر کیفیت لایه‌های نازک PZT گزارش نگردیده است. اما در تحقیق حاضر با بررسی اثر عملیات حرارتی، عملیات حرارتی در دمای میانی حذف شده که در نتیجه آن زمان فرایند و هزینه‌ی عملیات حرارتی به‌مراتب کاهش یافته است. علاوه بر آن، از زیرلایه طلا به‌جای پلاتین با موفقیت استفاده شده است. از آنجا که در شرایط ثبات بازارهای مالی، قیمت جهانی طلا کمتر از پلاتین می‌باشد، این امر می‌تواند هزینه تولید را کاهش دهد. هم‌چنین برخلاف پیش‌مواد آلکوکسایدی، در تحقیق حاضر تولید لایه‌های نازک نانو ساختار در زیر دمای 600°C ممکن شده که کاهش در دمای عملیات حرارتی را سبب می‌شود.

³ Crosslink

¹ Belleville

² Coordinating agent

لایه‌نشانی شدند. از آنجا که گرانروی PG زیاد است و کار کردن با آن احتمالاً باعث ترک خوردن لایه‌های نشاندن شده می‌شود، غلظت سل تهیه شده با استفاده از اتانول خالص به نصف کاهش یافت. قطره سل روی لامی که با سرعت چرخش ۳۰۰۰ rpm در حال چرخش بود افکنده شد. مدت زمان لایه‌نشانی ۲۵ ثانیه انتخاب شد. لام کوارتز لایه‌نشانی شده در مجاورت هوا به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید زیرا مشاهده شد که افزایش دما در مرحله خشک کردن سبب ترک خوردن لایه خام تشکیل شده می‌شود. عملیات لایه‌نشانی چندین لایه از پیش ماده PZT روی زیر لایه‌های Au/SiO₂ تکرار شد. برای حصول استحکام بیشتر و حذف اجزای آلی پس از خشک شدن برای هر سه لایه در ۴۵۰°C عملیات حرارتی شد. سازه نهایی تولید شده برای یک ساعت در دمای ۵۷۵°C متبلور گردید تا ساختار پروسکایت در لایه نانو ساختار تهیه شده متبلور گردد. لازم به ذکر است این دما از مطالعات تجزیه حرارتی که در بخش نتایج و بحث به تفصیل مورد بررسی قرار می‌گیرد به دست آمد.

جهت بررسی تبلور PZT در لایه‌های نازک انباشت شده بر روی زیر لایه کوارتز از آنالیز پراش پرتوی X یا (XRD) استفاده شد. این آنالیز توسط دستگاه مدل BRUKER-D8 ADVANCE با استفاده از تابش CuK_α برای سه و شش لایه از PZT انجام شد.

جهت بررسی مورفولوژی سطحی لایه‌ها پس از انباشت روی لام کوارتز از میکروسکوپ نوری پلاریزان مدل HP استفاده شد. هم‌چنین برای ارزیابی دقیق مورفولوژی لایه‌های انباشت شده از دو میکروسکوپ الکترونی رومی (SEM) مختلف شامل VEGA2 TESCAN و LEO 435 VP, Cambridge در دو بزرگنمایی مختلف استفاده شد. هم‌چنین برای ارزیابی مجدد ترکیب در هنگام انجام بررسی‌های SEM طیف‌سنجی تفکیک انرژی اشعه ایکس^۳ (EDS) توسط دستگاه TESCAN-VEGA LMU نیز انجام شد.

این دو محلول به مدت طولانی روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفتند تا واکنش سرب با کلر تکمیل گردد. محلول‌های سفیدرنگ حاصل به مدت چندین ساعت روی هم‌زن مغناطیسی و تحت اتمسفر نیتروژن قرار گرفتند و سپس PPT و PPZ با یکدیگر ترکیب شدند تا محلول و سل ترکیب PZT را تشکیل دهند. محلول حاصل نیز چندین ساعت روی هم‌زن مغناطیسی تحت اتمسفر نیتروژن قرار گرفت. pH محلول ۴/۴ اندازه‌گیری شد که به طور قابل ملاحظه‌ای پایین‌تر از نقطه ایزوالکتریک یا PZC^۱ سل PZT یعنی pH=۷/۵ می‌باشد و این خود عاملی در جهت پایداری سل است. محلول حاصل سانتیفریوژ گردید تا رسوب PbCl₂ آن ته‌نشین شود.

چنگاله‌کننده‌ها مولکول‌های آلی هستند که سبب پایداری کاتیون‌های فلزی در محلول می‌شوند. محلول‌های بر پایه گلایکل به واکنش هیدرولیز احتیاج ندارند و بنابراین پایداری بسیار بالا دارند. در تحقیق حاضر هم مشاهده شد که سل حاصل بی‌رنگ و پایدار است و پایداری خوبی (حتی بیش از پنج سال) داشت. برای زدودن آلودگی‌ها و ناخالصی‌های احتمالی با استفاده از ارلن تخلیه از کاغذ صافی عبور داده شد و درون ظروف حاوی اتمسفر خنثی N₂ ذخیره گردید. برای تهیه ژل، سل PZT تولید شده در دمای ۱۸۰°C به مدت چندین ساعت حرارت داده شد و هم‌زمان به کمک هم‌زن مغناطیسی همگن گردید.

جهت بررسی واکنش‌هایی که منجر به تشکیل PZT می‌شوند از آنالیز حرارتی هم‌زمان STA شامل آنالیز حرارتی تفاضلی (DTA) و آنالیز حرارتی وزن‌سنجی (TGA^۲) استفاده شد. این آنالیز به کمک دستگاه آنالیز حرارتی L81, Linseis 1750 انجام گرفت. آزمون STA در این پژوهش از دمای اتاق (۲۶°C) تا ۱۲۰۰°C در مجاورت هوا انجام شد. سرعت گرمایش ۵°C/min انتخاب گردید تا کلیه واکنش‌ها به دقت در آنالیز حرارتی شناسایی گردند.

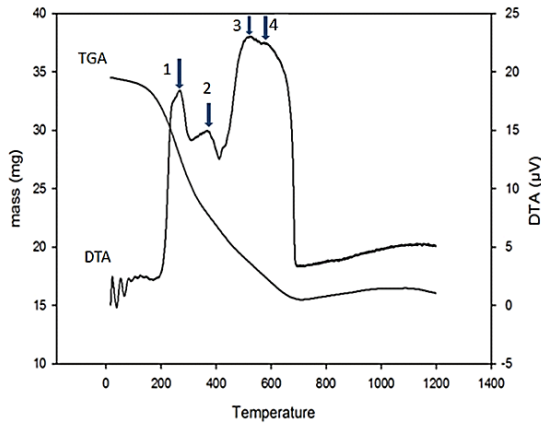
۲-۲- انجام لایه‌نشانی

برای تولید لایه‌ها از روش لایه‌نشانی چرخشی و به عنوان زیر لایه، از لام‌های کوارتز SiO₂ استفاده شد. ابتدا لام‌های کوارتز تهیه شده، در اندازه‌های ۵×۵ میلی‌متر برش زده و با طلا

³ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

¹ Point of zero charge

² Thermogravimetric analysis



شکل ۲. آنالیز حرارتی تفاضلی (DTA) و آنالیز حرارتی وزنسنجی (TGA) بر حسب دما.

۳-۲- نتایج XRD

کاهش دمای عملیات حرارتی به منظور کاهش احتمال تبخیر سرب، به هم ریختن استوکیومتری نمونه، کاهش محتوای کربن سل و افزایش غلظت جامد سل همواره از چالش‌های تحقیقاتی پژوهشگران ترکیب PZT بوده است. هم‌چنین یکی از مشکلات جدی روش آلکوکساید، انقباض شدید لایه‌ها هنگام پیرولیز لایه سرامیکی تشکیل شده است که به‌طور عمده ناشی از درصد کربن قابل توجه این لایه‌ها است. از این رو، تولید لایه‌های ضخیم به روش آلکوکساید اغلب دشوار است. در نتیجه شناسایی لایه‌های نازک تولیدشده به کمک XRD در این روش به‌طور معمول دشوار بوده و نیازمند دستگاه‌های مجهز به روش XRD زاویه کوچک^۱ است. اما در تحقیق حاضر بر پایه الکل‌های چندعاملی لایه‌هایی تولید شدند که قابل شناسایی با دستگاه XRD پودری بودند.

برای تشخیص تبلور بر مبنای آنالیز حرارتی شکل دمای ۵۷۵°C برای انجام عملیات حرارتی لایه‌های نازک تولید شده انتخاب گردید، زیرا همان‌گونه که در شکل مشاهده شد، حذف اجزای آلی در دمای ۵۷۵°C به‌صورت کامل انجام شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی و تفسیر رفتار حرارتی ژل PZT

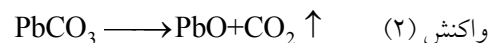
شکل منحنی حاصل از آنالیز حرارتی تفاضلی (DTA) و آنالیز حرارتی وزنسنجی (TGA) را نشان می‌دهد که حضور چهار پیک گرمازا در آن مشهود است. اولین پیک بزرگ گرمازا در حوالی ۲۶۵°C قرار دارد که به‌طور هم‌زمان در منحنی TGA وزن زیادی در این حوالی از دست می‌رود. این پیک می‌تواند ناشی از از بین رفتن عوامل الکلی باشد که در اثر تجزیه PG به ترکیبات دیگر نظیر لاکتیک اسید یا استیک اسید به‌وجود می‌آید. وقوع این واکنش‌ها از طریق کروماتوگرافی یونی محصولات واکنش اثبات شده است [۲۰].

پیک دوم به تجزیه استات سرب به استون و کربنات سرب مربوط می‌شود [۲۱]:

واکنش (۱)



در بازه‌ی دمایی ۴۵۰-۵۷۵°C دو پیک گرمازا در ۵۲۰°C و ۵۷۵°C مشاهده می‌شود (پیک‌های ۳ و ۴). این منطقه با از دست دادن وزن زیادی در نمودار TGA مترادف است شبیه آنچه در روش آلکوکساید مشاهده می‌شود [۲۱]:

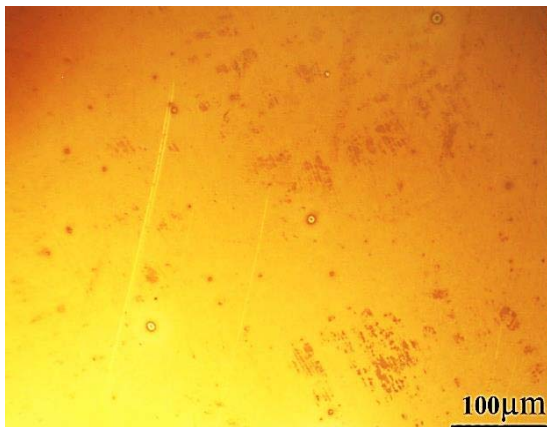


اما نکته قابل تامل آن است که در دمای بالاتر از ۵۷۵°C هیچ ناحیه‌ی گرمازا که نشان‌دهنده تبلور فاز پروسکایت باشد در نمودار DTA مشاهده نمی‌شود. بنابراین به‌نظر می‌رسد تبلور فاز پایدار پروسکایت در این منطقه واقع شده است. در نتیجه دمای تبلور PZT در نمونه‌های تحقیق حاضر کمتر از ۶۰۰°C بوده یا به عبارتی دمای بلوری شدن PZT حاضر به میزان قابل توجهی کمتر از نمونه‌های روش متداول آلکوکساید می‌باشد.

¹ Small angle XRD

چهار مول پروپوکساید نیاز است. اما در این روش چون از PG (که دارای دو عامل است) استفاده شده است، به ازای هر یک مول زیرکونیوم و تیتانیوم به دو مول PG و به ازای هر یک مول سرب به یک مول PG نیاز داریم که محتوای کربن زل را کاهش می‌دهد. از این رو در مقاله حاضر با جایگزینی پیش‌مواد آلکوکساید حاوی کربن با پیش‌مواد کلریدی انتظار می‌رود لایه‌های تولیدشده، کیفیت مطلوبی داشته باشند. برای تحقیق این فرضیه سطح فوقانی لایه‌نشانی شده توسط میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفت.

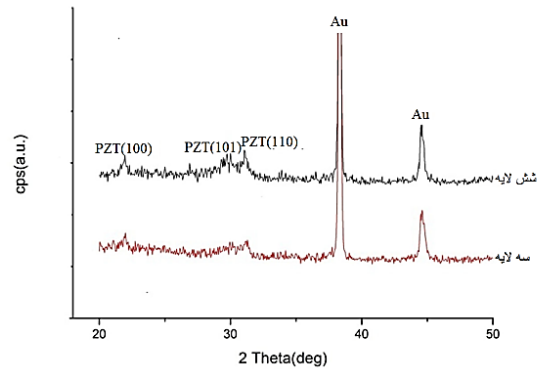
شکل ۴ تصویر میکروسکوپ نوری از لایه تولیدشده را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که لایه نازک نمایش داده شده چندین سال پیش تولید شده‌اند. خراش‌هایی که در عکس مشاهده می‌شوند فقط خراش‌هایی در سطح هستند و ناشی از جابه‌جا کردن نمونه در طی این سال‌ها هستند. آن‌ها ترک نیستند، زیرا ترک هیچ‌گاه به صورت خط راست رشد نمی‌کند. از این رو، شکل نشان‌دهنده حصول لایه‌های نازک یکنواخت می‌باشد. سایر عوارضی که در شکل مشاهده می‌شوند مربوط به زیرلایه طلا یا زیرلایه کوارتز هستند.



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ نوری از لایه نازک نشانده شده.

۳-۴- بررسی‌های SEM

شکل تصویر SEM سطح فوقانی لام کوارتز لایه نشانی شده را در بزرگنمایی‌های ۱۲۵۰۰ و ۳۰۰۰۰ و شکل سطح را در بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ نشان می‌دهد. چنانچه مشخص است لایه رشد داده شده، پس از انجام عملیات حرارتی نهایی، به طور کامل یکنواخت می‌باشد که نشان‌دهنده‌ی مناسب بودن روش تهیه سل،



شکل ۳. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌هایی حاوی ۳ و ۶ لایه.

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌هایی حاوی ۳ و ۶ لایه را به صورت PZT/Au/SiO₂ نشان می‌دهد با استفاده از نرم افزار PANanalytical HighScore X-Perte پیک‌های حاصله با دقت شناسایی گردیدند. هر دو این طیف‌ها رشد ساختار تک‌فاز پروسکایت PZT در لایه‌های تولیدشده را نشان می‌دهند. در این شکل‌ها پیک‌های مربوط به PZT با فاز پروسکایت در زوایای ۲۲ و ۳۱٫۳ درجه منطبق با JCPDS کارت به شماره ۷۸۴-۳۳ به خوبی دیده می‌شود. علاوه بر قله‌های پروسکایت قله‌های مربوط به زیرلایه طلا نیز در این شکل با شدت زیاد در زوایای ۳۸٫۲ و ۴۴٫۵ درجه قابل مشاهده‌اند که منطبق با JCPDS کارت با شماره ۷۸۴-۴ می‌باشند.

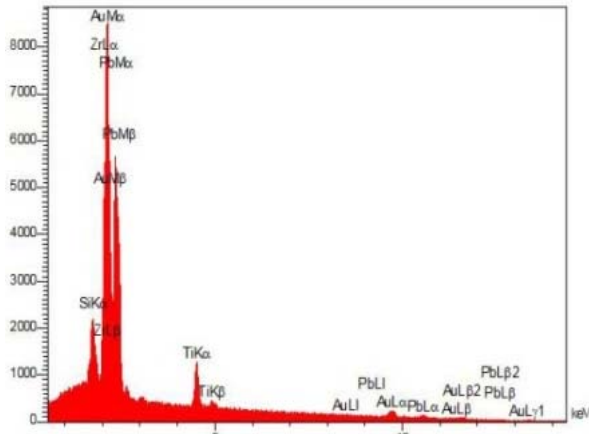
پهن‌شدگی الگوی XRD لایه‌ها ماهیت نانو ساختار آنها را به خوبی اثبات می‌کند. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش تعداد لایه‌ها شدت پیک‌های PZT نسبت به زیرلایه طلا افزایش می‌یابد. به علاوه پهنای قله‌ها کاهش یافته که ناشی از تکرار عملیات حرارتی است. بر طبق فرمول شرر (رابطه ۱) و با استفاده از نرم افزار Sigmaplot اندازه بلورهای PZT، ۳۶ و ۸۰ نانومتر برای به ترتیب سه و شش لایه است. رابطه شرر:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad \text{رابطه (۱)}$$

که در آن λ طول موج $\text{CuK}\alpha$ برابر 1.54\AA ، 2θ زاویه براگ و β پهنای پیک در نیم ارتفاع بیشینه شدت است.

۳-۳- بررسی‌های میکروسکوپ نوری

در روش پایه آلکوکساید از عوامل پروپوکسایدی و بوتوکسایدی استفاده می‌شود. از آنجا که این مواد هر کدام دارای یک گروه عاملی هستند به ازای هر مول زیرکونیوم یا تیتانیوم به



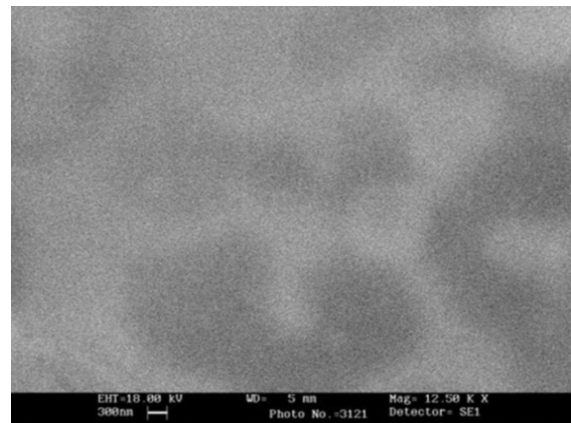
شکل ۷. طیف EDS نمونه آنالیز شده توسط SEM.

۴- نتیجه گیری

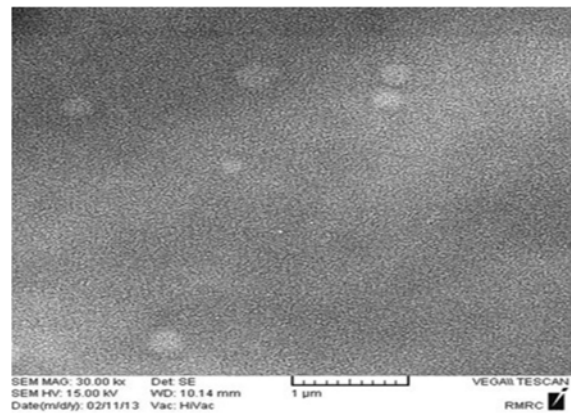
در این تحقیق از روش بر پایه گلیکل برای تولید لایه‌های نازک با کیفیت PZT استفاده شد. پروپیلن گلیکل با PG هم به عنوان عامل چنگاله‌کننده و هم به عنوان حلال برای تولید سل پایدار PZT استفاده گردید. مشاهده شده که وجود عوامل چنگاله‌کننده گلیکول، به علت فاصله کمتر بین یون‌های فلزی در مقایسه با پیش‌مواد آلکوکسایدی، تولید لایه‌های نازک نانوساختار در دمایی کمتر از روش آلکوکساید را ممکن ساخت. بدین ترتیب برای اولین بار به این روش تولید لایه‌های نازک با کیفیت PZT در زیر دمای 600°C ممکن گردید که در نتیجه کاهش قابل توجهی در دمای عملیات حرارتی را سبب می‌شود. در نتیجه این دمای کمتر، میزان تبخیر سرب در حین عملیات حرارتی را کاهش می‌دهد و آزاد شدن سرب به عنوان یک ماده سمی کاهش می‌یابد. به علاوه استوکیومتری نمونه بیشتر حفظ می‌شود. مزیت دیگر این روش، استفاده از ZrCl_4 است که یک نمک ارزان قیمت است. در حالی که پیش‌مواد آلکوکساید زیرکونیوم گران قیمت می‌باشند. از این رو تحقیق حاضر محققان را بی‌نیاز از پیش‌ماده گران قیمت آلکوکساید زیرکونیوم می‌نماید. هم‌چنین لایه‌هایی در مدت زمان کوتاه تولید شدند که قابل شناسایی با دستگاه XRD معمولی بودند. بررسی‌های SEM با بزرگنمایی متفاوت و میکروسکوپ نوری حصول لایه‌های نانوساختار یکنواخت را نشان داد. به طور خلاصه، بر مبنای تحقیق حاضر سنتز لایه نازک نانوساختار PZT به کمک الکل چندعاملی PG سبب صرفه‌جویی در وقت و هزینه است. نتایج تحقیق حاضر می‌تواند توسط سایر محققان نیز مورد استفاده قرار

یعنی استفاده از پیش‌مواد کلریدی زیرکونیوم و تیتانیوم و هم-چنین PG به عنوان حلال و عامل چنگاله‌کننده می‌باشد.

طیف EDS نمونه PZT آنالیز شده در میکروسکوپ SEM را نشان می‌دهد. با توجه به اکسیدی بودن نمونه وجود خطوط اشعه ایکس زیرکونیوم، تیتانیوم و سرب به خوبی تاییدکننده‌ی عناصر تشکیل‌دهنده ترکیب $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ می‌باشد. حضور قله طلا در طیف EDS ناشی از زیرلایه Au استفاده شده و نیز لایه نانومتری طلا نشاندهنده برای بررسی‌های SEM می‌باشد زیرا به دلیل دی‌الکتریک بودن PZT، برای بررسی‌های SEM سطح فوقانی لام با لایه‌ای نانومتری از طلا پوشانده شد تا از شارژ نمونه در حین آنالیز SEM پرهیز شود. مشاهده‌ی خط سیلیکون ناشی از زیرلایه کوارتز است که به نوبه‌ی خود ضخامت زیرمیکرون لایه را تایید می‌کند.



شکل ۵. تصویر SEM دستگاه LEO 435 VP لایه پس از عملیات حرارتی در 575°C (بزرگنمایی ۱۲۵۰۰).



شکل ۶. تصویر SEM دستگاه VEGA2 TSCAN لایه پس از عملیات حرارتی در 575°C (بزرگنمایی ۳۰۰۰۰).

11. H. Gavilán, E.H. Sánchez, M.E. Brollo, L. Asín, K.K. Moerner, C. Frandsen, F.J. Lázaro, C.J. Serna, S. Veintemillas-Verdaguer, M.P. Morales, Formation Mechanism of Maghemite Nanoflowers Synthesized by a Polyol-Mediated Process, *ACS Omega*, 2 (2017) 7172-7184.
12. D.R. Lide, CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data, CRC press, 1995.
13. Z. Chen, W. Jin, Z. Lu, C. Hu, Ferromagnetic and photocatalytic properties of pure BiFeO₃ powders synthesized by ethylene glycol assisted hydrothermal method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronic* 26 (2015) 1077-1086.
14. K. Babooram, Z.-G. Ye, New soft chemical routes to ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉, *Chemistry of materials*, 18 (2006) 532-540.
15. B. Abbasi, H. Guo, H. Wu, H.N. Taylor, Z.-G. Ye, An ethylene glycol-based new sol-gel route to multiferroic (1-x) LaCrO₃-x BiCrO₃ solid solution, *Canadian Journal of Chemistry*, 96 (2017) 255-259.
16. P. Belleville, J. Bigarre, P. Boy, Y. Montouillout, Stable PZT sol for preparing reproducible high-permittivity perovskite-based thin films, *Journal of sol-gel science and technology*, 43 (2007) 213-221.
17. A. Bardaine, P. Boy, P. Belleville, O. Acher, F. Levassort, Improvement of composite sol-gel process for manufacturing 40 μm piezoelectric thick films, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 1649-1655.
18. X. Jiang, Y. Wang, T. Herricks, Y. Xia, Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires, *Journal of Materials Chemistry*, 14 (2004) 695-703.
19. S. Budavari, The Merck Index, an encyclopedia of chemical drug, and biologicals, in, Merck, 1989.
20. W.J. Rossiter Jr, M. Godette, P.W. Brown, K.G. Galuk, An investigation of the degradation of aqueous ethylene glycol and propylene glycol solutions using ion chromatography, *Solar Energy Materials*, 11 (1985) 455-467.
21. T.I. Chang, S.C. Wang, C.P. Liu, C.F. Lin, J.L. Huang, Thermal behaviors and phase evolution of lead zirconate titanate prepared by sol-gel processing: the role of the pyrolysis time before calcination, *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (2008) 2545-2552.

بگیرد و به علاوه در تولید سایر نانوساختارهای PZT اعم از نانولوله‌ها، نانومیله‌ها، نانوسیم‌ها، نانوذرات و ... مورد استفاده قرار گیرد.

مراجع

1. N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Park, G. Stephenson, Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications, *Journal of Applied Physics*, 100 (2006) 051606.
2. N. Izyumskaya, Y.-I. Alivov, S.-J. Cho, H. Morkoç, H. Lee, Y.-S. Kang, Processing, structure, properties, and applications of PZT thin films, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 32 (2007) 111-202.
3. D. Newns, B. Elmegreen, X.-H. Liu, G. Martyna, The piezoelectronic transistor: A nanoactuator-based post-CMOS digital switch with high speed and low power, *MRS bulletin*, 37 (2012) 1071-1076.
4. A. Safari, E.K. Akdogan, Piezoelectric and acoustic materials for transducer applications, *Springer Science & Business Media*, 2008.
5. F. Griggio, H. Kim, S. Ural, T. Jackson, K. Choi, R. Tutwiler, S. Trolier-Mckinstry, Medical Applications of Piezoelectric Microelectromechanical Systems, *Integrated Ferroelectrics*, 141 (2013) 169-186.
6. G. Ovchinnikova, Y.A. Pirogov, N. Bobkov, N. Belugina, R. Gainutdinov, A. Tolstikhina, AFM investigation of the mechanism for microwave effect on ferroelectric triglycine sulfate, *Physics of Wave Phenomena*, 21 (2013) 52-55.
7. A.J. Moulson, J.M. Herbert, Electroceramics: materials, properties, applications, *John Wiley & Sons*, 2003.
8. Q. Zou, S. Nourbakhsh, J. Kim, Novel polyol-derived sol route for fabrication of PZT thin ferroelectric films, *Materials Letters*, 40 (1999) 240-245.
9. A.D. Polli, F.F. Lange, C.G. Levi, Metastability of the Fluorite, Pyrochlore, and Perovskite Structures in the PbO—ZrO₂—TiO₂ System, *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (2000) 873-881.
10. X. Meng, J. Cheng, B. Li, S. Guo, H. Ye, J. Chu, Low-temperature preparation of highly (1 1 1) oriented PZT thin films by a modified sol-gel technique, *Journal of Crystal Growth*, 208 (2000) 541-545.