

## رشد بر پایه قالب نانولوله های زیرکونات تیتانات سرب

ابوالقاسم نورمحمدی

گروه فیزیک، دانشکده علوم دانشگاه اصفهان

محمدعلی بهره ور

پژوهشگاه نیمه هادیها، پژوهشگاه مواد و انرژی

( دریافت مقاله : ۸۸/۰۴/۱۴ - پذیرش مقاله : ۹۰/۰۷/۱۰ )

### چکیده

زیرکونات تیتانات سرب (PZT) یک محلول جامد فروالکتریک و پیزوالکتریک کاملاً شناخته شده با قطبش دائمی، گذردهی دی الکتریک و ضریب پیزوالکتریک بالا است. در پژوهش حاضر قالب نانومتخلخل جدیدی، برای اولین بار، برای رشد نانولوله های PZT معرفی گردیده است. برای تهیه قالب، ابتدا غشاهای آلومینایی از طریق آندایزینگ دو مرحله ای فولهای آلومینیومی درون یک سلول سرد، در دمای  $1^{\circ}\text{C}$  و با استفاده از الکترولیت اسید فسفریک تهیه شدند. سل پایدار با ترکیب PZT نیز از تصحیح شیمیایی پیش مواد ارگانومتالیک زیرکونیم و تیتانیم به کمک اسید استیک تهیه گردید. سل تهیه شده سپس با اعمال یک ولتاژ DC به درون حفرات قالبهای آلومینایی رانده شد. قالبهای انباشت شده سپس در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  خشک و در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  پخت شدند. بررسیهای میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری (SEM و TEM) نشان دادند که بدین طریق نانولوله هایی با ابعاد نسبتاً یکنواخت را می توان بطور مؤثر درون غشاهای اکسید آلومینیوم رشد داد. بررسیهای آنالیز انرژی پخش اشعه ایکس (EDX) نیز نشان داد که نانولوله های تولید شده دارای ترکیب PZT هستند. بررسیهای پراش اشعه ایکس (XRD) نیز تایید کرد که پس از پخت در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  می توان نانولوله هایی با ساختار فازی پروسکایت به دست آورد. آنالیزهای پراش الکترون در TEM نیز ماهیت چندبلوری نانولوله ها را نمایش داد.

واژه های کلیدی: زیرکونات تیتانات سرب، نانولوله، قالب رشد، آلومینای آندیک نانومتخلخل، برق رانی سل - ژل.

## Template-based growth of lead zirconate titanate nanotubes

A. Nourmohammadi

Department of Physics, Faculty of Science, University of Isfahan

M. A. Bahrevar

Department of Semiconductors, Materials and Energy Research Center (MERC)

(Received 5 July 2009, accepted 2 October 2011)

### Abstract

Lead zirconate titanate (PZT), with the general composition of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ,  $0 < x < 1$ , is a well-known ferroelectric and piezoelectric ceramic material with high spontaneous polarization, dielectric permittivity, and piezoelectric coefficients peaking at compositions near the morphotropic phase boundary or MPB ( $x=0.52$ ). In the current research, porous anodic alumina (AA) membranes were used for the preparation of the deposition template in order to provide a mold. The alumina membranes were fabricated through two-step anodizing of the aluminum foils in a cooled anodizing cell at  $1^{\circ}\text{C}$ , using phosphoric acid (10 wt.%) as the electrolyte. Stabilized PZT sol, with the composition of  $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ , was prepared through the chemical modification of the organo-metallic precursors of zirconium, and titanium with glacial acetic acid. The precursor solution was then driven into the template channels under the influence of a DC electric field. The filled mold were dried at  $100^{\circ}\text{C}$ , and subsequently annealed at  $700^{\circ}\text{C}$  to develop the desired perovskite structure. Scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM) investigations showed that PZT nanotubes have efficiently grown in template channels. Energy dispersive X-ray (EDX) investigations confirmed the composition of the grown nanotubes. X-ray diffraction (XRD) investigations indicated that the PZT nanotubes possess mainly the desired perovskite phase. The electron diffraction patterns also demonstrated the polycrystalline nature of the grown nanotubes.

**Keywords:** Lead Zirconate Titanate, Nanotube, Porous Anodic Alumina Template, Sol-gel Electrophoresis

E-mail of corresponding author: a.nourmohammadi@phys.ui.ac.ir

## مقدمه

اکسیدهای فروالکتريک دارای اهمیت ویژه ای در علوم پایه و مهندسی می باشند، زیرا این مواد دارای خواص الکتريکی و اپتیکی بسیار مطلوبی هستند که ناشی از پاسخ قوی آنها به تنشهای مکانیکی، میدان الکتريکی و نور است [۱]. خواص برتر این مواد سبب اهمیت فراوان نانوساختارهای تک بعدی (نانولوله ها، نانوسیمها و یا نانومیله های) آنها شده و از این رو، در سالهای اخیر، ساخت و آنالیز این نانوساختارها حوزه ای جذاب برای محققین چه از دیدگاه بنیادی و چه کاربردی بوده است [۲-۳]. در بررسی حاضر، رشد نانولوله های یکی از مهمترین این ترکیبات یعنی محلول جامد PZT مورد توجه است. این ماده سهم بزرگی از کل قطعات الکتروسرامیکی پیشرفته را بخود اختصاص داده که دلیل آن ضرایب کوپلاژ الکترومکانیکی و نیز دمای کوری بالای آن در فاز پروسکایت ( $T_c = 350^\circ\text{C}$ ) است که کارایی و نیز محدوده کاربرد فروالکتريک و پیزوالکتريک آن را افزایش داده است [۱]. این ماده به طور کلی دارای ترکیب شیمیایی  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  است و محلول جامد دو ترکیب  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  است که پارامتر  $x$  نسبت این دو جزو را نمایش می دهد. تغییر این نسبت سبب تغییر پارامتر شبکه و نیز ساختار بلوری ترکیب می شود و همزمان رفتار الکتريکی ماده از یک فروالکتريک کامل (تیتانات سرب  $\text{PbTiO}_3$  با ساختار تتراگونال) تا یک آنتی فروالکتريک کامل (زیرکونات سرب  $\text{PbZrO}_3$  با ساختار ارتورمبیک) تغییر می نماید. اما در عین حال مشاهده شده که گذردهی دی الکتريک و ضریب پیزوالکتريک این ترکیب در حوالی ترکیبی به نام مرز مورفوتروپیک یا MPB به شکل غیرمنتظره و به سرعت افزایش می یابد. این مرز در مقدار  $x=0.52$  رخ می دهد و تقریباً مستقل از دماست [۴].

مزیت بسیار مهم تولید ترکیب PZT به صورت نانولوله سطح ویژه فوق العاده بالا نانولوله هاست. این مزیت سبب می شود که نانولوله های این ماده المانهای بسیار مناسبی برای ساخت

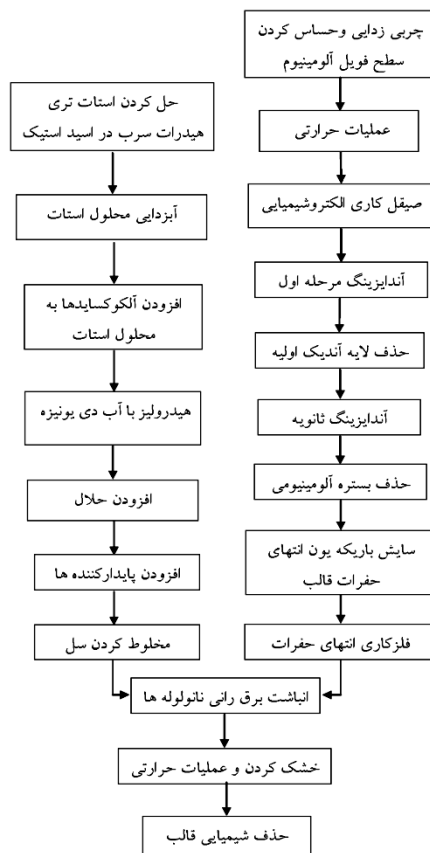
قطعات الکترونیکی عملکردی<sup>۱</sup> در ابعاد نانومتری باشند، زیرا میزان حساسیت و کارایی هر المان عملکردی مستقیماً با سطح ویژه نهایی ماده سازنده آن مرتبط است. این مزیت سبب شده که در سالهای اخیر تلاش بسیاری جهت ساخت نانولوله های این ماده انجام گیرد و کاربردهای جدیدی نیز به طور بالقوه برای آنها پیشنهاد شود [۵-۷].

در تمامی بررسیهای فوق از تکنیک ترکردن قالب<sup>۲</sup> برای تولید نانولوله استفاده شده است. دلیل توجه به این تکنیک آنست که به دلیل انرژی سطحی بالا، سُل PZT ترکنندگی کافی جهت تشکیل لایه جامد بر جداره قالب را ندارد، که در صورتی که این سل را در تماس مستقیم با قالب نانومتخلخل قرار دهیم شاهد پرشدگی ناقص قالب توسط سل خواهیم بود [۸]. از این رو در تکنیک ترکردن قالب، به محلول پیش ماده PZT یک ماده پلیمری افزوده می شود تا سبب کاهش انرژی سطحی محلول و افزایش قدرت ترکنندگی سطح قالب توسط محلول گردد. افزودن یک جزو پلیمری محتوای آلی لایه جامد تشکیل شده و در نتیجه میزان انقباض پخت نانولوله ها را قویاً افزایش می دهد که به نوبه خود سبب افزایش احتمال ترک و گسترش نواقص شبکه ای در ساختار نانولوله های تولید شده می گردد. از این رو است که بنا به گزارشهای موجود، عملیات حرارتی مجدد نانولوله ها پس از انجام پخت جهت برطرف شدن نواقص شبکه ای و آزاد شدن تنشهای ساختاری و حصول خواص فروالکتريک قابل قبول، ضروری است [۶]. از این رو هدف پژوهش حاضر رشد ساختارهای لوله مانند از سُل های PZT دارای محتوای کربنی کم است تا بتوان به کمک آن تغییرات حجمی ساختار در طی فرآیند پخت را حداقل نمود. این هدف به کمک سونش باریکه یون و پوشش دهی غشاهای اکسید آلومینیوم آندیک محقق گردیده و برای اولین بار، قالب مناسبی برای تولید نانولوله های PZT از چنین محلولهایی تولید و معرفی می گردد.

شکل ۱ مراحل مختلف تهیه قالب اکسید آلومینیومی، تهیه سُل پایدار PZT، انباشت برق رانی نانوله ها و عملیات حرارتی و

<sup>1</sup> functional

<sup>2</sup> template wetting



شکل ۱. فلوجارت مراحل تهیه قالب اکسید آلومینیوم نانومتخلخل، تهیه سل، انباشت برق رانی و عملیات حرارتی و آنالیز نانوله ها.

### مواد و روش آزمایشها

سطح آنها کاهش یافته و بیش از پیش جهت رشد غشا یکنواخت گردد [۹]. اندازه گیریهایی که توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) به عمل آمد نشان داد که برای سطحی با ابعاد  $5 \times 5 \mu m^2$  که زبری آن پیش از پولیش در حد  $1 \mu m$  بوده، زبری پس از پولیش به میزان  $30 \text{ nm}$  کاهش یافته است. فویل‌های آلومینومی سپس توسط الکترولیت اسید فسفریک (۱۰%wt) و درون یک سلول سرد که دمای الکترولیت را در  $1^\circ C$  ثابت نگه می داشت آندیزه شدند. از یک ولتاژ DC جهت آندایزینگ فویلها استفاده گردید. پس از اتمام مرحله اول آندایزینگ، لایه اکسید آلومینیوم تشکیل شده درون مخلوطی از اسید کرومیک (۱/۸%wt) و اسید فسفریک (۶ %wt) حل گردید تا بستری بسیار یکنواخت برای آندایزینگ مرحله دوم فراهم گردد [۱۰]. پس از اتمام این دو مرحله، حفرات غشای آلومینایی تولید شده را فراخ می کنیم

آنالیز آنها را خلاصه کرده است. با استفاده از فویل‌های تجارتي متداول آلومینومی (ضخامت  $0.2 \text{ mm}$ ) ابتدا غشاهایی از جنس اکسید آلومینیوم نانومتخلخل جهت رشد نانولوله های زیرکونات تیتانات سرب تهیه گردید. برای تهیه این غشاها از آندایزینگ دو مرحله ای استفاده شد بدین ترتیب که سطح فویلها ابتدا به کمک متانول و استن چربی زدایی 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  $500^\circ C$  به مدت ۳ ساعت حرارت داده شدند تا دانه های درون فویل‌های آلومینیوم رشد کرده، محیط یکنواخت تری جهت رشد غشا به دست آید. پس از عملیات حرارتی، سطح فویلها به کمک مخلوطی از اسید فسفریک و اسید سولفوریک به روش الکتروشیمیایی پولیش شد تا زبری

(جدول ۱) تهیه گردید. برای تهیه سل ابتدا ۲۰/۸۶g استات تری هیدرات به کمک یک همزن ماورای صوت درون ۲۴/۲ml اسیداستیک گلاسیال حل گردید. به میزان ۱۰%mol سرب مازاد در ترکیب اولیه سل اضافه شد تا تبخیر سرب در طی فرآیند پخت جبران گردد. محلول حاصل در دمای ۱۱۰°C به مدت ۱۵ دقیقه آب زدایی و سپس تا دمای اتاق سرد شد. سپس ۱۱/۹ ml بوتوکساید (IV) زیرکونیم با ۸/۴ml بوتوکساید (IV) تیتانیم برای چند دقیقه مخلوط و به محلول استات سرب در اسید استیک اضافه شد. محلول حاصل از این عمل نیز 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 محلول استات سرب در اسید استیک را در ابتدا دی هیدراته نمود زیرا وجود آب سبب ژل شدن غیر یکنواخت بوتوکساید های تیتانیم و زیرکونیم می شد. پس از واکنش با اسید استیک، به مخلوط حاصل ۹ ml آب دی یونیزه اضافه گردید تا واکنش هیدرولیز پیش مواد زیرکونیم و تیتانیم به طور کامل انجام گیرد. محلول هیدرولیز شده آنگاه با ۴۴/۶ ml متانول رقیق گردید تا از ژل شدن سریع آن جلوگیری شود.

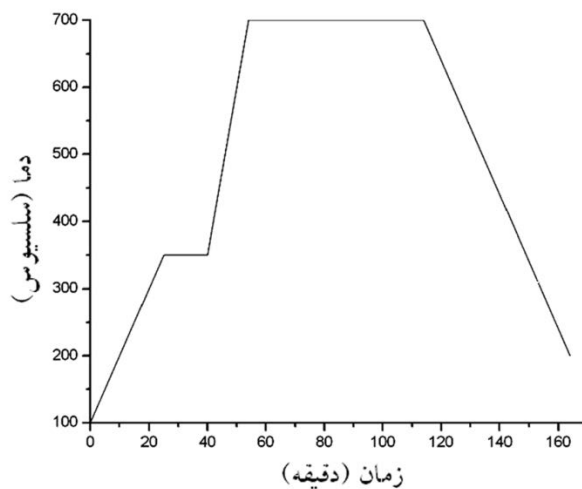
تا آرایش نسبتا منظمی از حفرات برای رشد یکنواخت نانولوله ها به دست آید. سپس بستره آلومینیومی آندایز نشده را درون یک محلول اشباع  $HgCl_2$  حل می کنیم که در نتیجه غشای آلومینای آندیک آزاد به دست می آید.

پس از تولید غشای آلومینای آندیک، برای تهیه قالب رشد سطح تحتانی غشا به روش مکانیکی سایش داده شد. با توجه به دقت نانومتری حفرات غشای آلومینای آندیک، سایش مکانیکی به روش سونش باریکه یون و با استفاده از دو باریکه یون آرگون انجام گردید. سونش باریکه یون یک تکنیک کاملا شناخته شده در سایش انواع سطوح جامد از قبیل سطوح فلزی، آلیاژی و اکسیدی است. این تکنیک به ویژه هنگام آماده سازی نمونه های دقیق برای بررسیهای میکروسکوپی مورد توجه است. اساس عملکرد این تکنیک شبیه فرآیند کندوپاش<sup>۱</sup> است. در اینجا نیز با ایجاد یک پلاسما از یونهای آرگون و سپس شتاب دادن آنها تحت میدانهای الکتریکی بسیار قوی، تابشی از یونهای پرانرژی ایجاد می شود که با برخورد به سطح، ذرات را از سطح ماده کنده و لایه برداری می نماید. پس از تهیه قالب، سل پایدار PZT با ترکیب  $Pb_{1.1}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  از پیش مواد سرب، زیرکونیم و تیتانیم

جدول ۱. پیش مواد و افزودنیهای مورد استفاده جهت تهیه سل PZT با ترکیب MPB.

پیش ماده/افزودنی	تولید کننده	رابطه شیمیایی	خلوص	مول Pb/مول (استوکیومتریکی)
استات تری هیدرات سرب	Aldrich	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	۱۰۰٪	۱/۱
بوتوکساید (IV) تیتانیم	Aldrich	$Ti[OCH_3(CH_2)_3]_4$	۸۰٪ در آن - بوتانول	۰/۴۸
بوتوکساید (IV) زیرکونیم	Aldrich	$Zr[OCH_3(CH_2)_3]_4$	۹۷٪	۰/۵۲
اسیداستیک گلاسیال	Karl Roth	$CH_3COOH$	۱۰۰٪ Assay	۸/۴
آب دی یونیزه	MERC	$H_2O$	۰/۸ $\mu S/cm$	۱۰
متانول	Fisher Scientific	$CH_3OH$	۱۰۰٪	۱۷/۳
اتیلن گلیکول	Merck	$HOCH_2CH_2OH$	۹۹/۵٪	۱/۱
گلیسرول (گلیسرین)	Merck	$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$	۹۹/۵٪	۱/۱
اسید لاکتیک	Merck	$CH_3CH(OH)CO_2H$	۹۰٪wt	۰/۷

<sup>۱</sup> sputtering



شکل ۲. منحنی پخت به کار رفته جهت عملیات حرارتی نانولوله ها

شده متبلور گردد. شکل ۲ منحنی پخت به کار رفته را نشان می دهد.

سونش مکانیکی به کمک یک دستگاه سونش باریکه یون مدل Bal Tec RES 100 و با تابش دو باریکه یونهای آرگون انجام گرفت. بررسیهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به کمک یک دستگاه FEI Nano Nova 200 و نیز یک دستگاه Leica/Cambridge S360 انجام گرفتند. از طیف سنج آنالیز انرژی پخش اشعه ایکس (EDX) این دو میکروسکوپ نیز برای آنالیز ترکیب نانولوله ها استفاده گردید. تصاویر میدان روشن میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نانولوله های PZT و پراش الکترونی آنها توسط یک دستگاه Philips CM 200 HRTEM که مجهز به تفنگ FEG است گرفته شدند. بررسیهای XRD بر روی قالبهای پخت شده به کمک یک پراش سنج اشعه ایکس Seifert XRD-7 با استفاده از تابش  $Cu-K\alpha$  انجام گرفت.

### نتایج و بحث

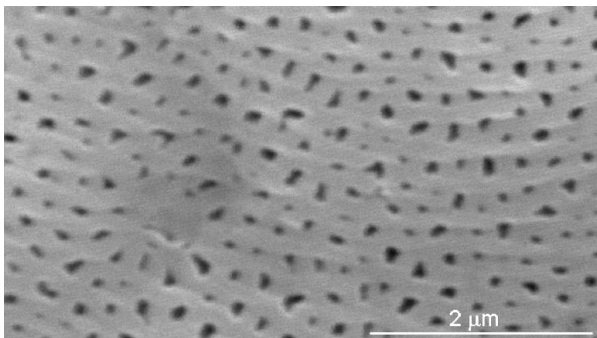
#### الف: قالب آلومینایی رشد

یک غشای آلومینای آندیک، به طور ایده آل، از تعداد بسیار زیادی سلول آندیک مشابه تشکیل می شود که به صورت آرایه ای شش وجهی فشرده در سطح آن توزیع شده اند. هر سلول دارای یک حفره استوانه ای در مرکز است که ابتدای

همچنین به محلول رقیق شده،  $3/1\text{ ml}$  اتیلن گلیکول،  $4/14\text{ ml}$  گلیسرول و  $2/9\text{ ml}$  اسید لاکتیک اضافه گردید تا ویسکوزیته و پایداری محلول نهایی افزایش یابد [۱۱-۱۲]. در جدول ۱ مشخصات تمامی پیش مواد و افزودنیهای مورد استفاده در تهیه سل و میزان استفاده از هر یک در مقایسه با مول استوکیومتریکی سرب ترکیب MPB-PZT ارایه گردیده است.

قالبهای آلومینایی تولید شده را به کمک اعمال یک ولتاژ الکتریکی مستقیم و در دمای اتاق، از سل PZT تهیه شده انباشته می کنیم. به این منظور سطح تحتانی غشاها، پس از سونش باریکه یون، ابتدا با لایه ای از طلا و یا پلاتین به ضخامت  $100\text{ nm}$  به روش کندوپاش پوشش داده شد تا الکتروود لایه نشانی تشکیل گردد [۱۳-۱۵]. سطح پوشش داده شده قالب سپس 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 خنثی یعنی نیتروژن انجام گرفت. پس از لایه نشانی، سل اضافه از سطح قالب پاک گردیده و قالب پر شده در دمای  $100^\circ\text{C}$  در طول شب خشک و سپس در دمای  $700^\circ\text{C}$  بمدت یکساعت درون هوا پخت شد تا ساختار پروسکایت PZT در نانولوله های تولید

آلومینیومی غشا درون محلول اشباع  $HgCl_2$  در دمای اتاق و در مدت زمان ۶۰ دقیقه حذف شده است. مشاهده می شود که پس از ۵ ساعت سونش سطح تحتانی غشای تهیه شده به کمک تابش همزمان دو باریکه یون آرگون دارای انرژی  $5\text{ KeV}$  و جریان یونی  $3/5\text{ mA}$  تحت زاویه  $7^\circ$  و با سرعت چرخش  $2/5\text{ rpm}$ ، آثار بازشدن لایه سدی انتهای حفرات آشکار شده است.

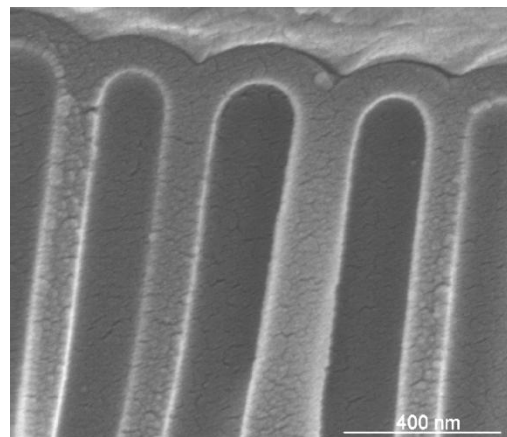


شکل ۴. تصویر SEM سطح تحتانی یک غشای نانومتخلخل آلومینیایی پس از ۵ ساعت سونش مکانیکی انتهای حفرات با دو باریکه یون آرگون

#### ب: نانولوله های زیرکونات تیتانات سرب

سطح تحتانی غشای آلومینیایی شکل ۴ را پوشش داده و قالب آلومینیایی تهیه شده را جهت رشد نانولوله ها به کار گرفتیم. شکل ۵ تصویر SEM آرایه ای از نانولوله های PZT را نشان می دهد که درون قالب مذکور و با اعمال یک ولتاژ مستقیم رشد داده شده اند. ساختار توخالی این ذرات بخوبی در شکل مذکور قابل مشاهده است. جهت بررسیهای میکروسکوپی، قالب مورد استفاده پس از پخت ابتدا بر روی یک پایه شیشه ای نصب و سپس به روش شیمیایی حذف شده است. حذف شیمیایی قالب به کمک محلول  $40\%wt$  سود سوزآور و در دمای اتاق و در مدت زمان طولانی صورت گرفته که در نتیجه ساختار رشد یافته پس از حل شدن قالب بطور مشهود از آن بیرون زده است. از روی شکل بخوبی مشخص است که در اینجا آرایه ای از نانولوله های PZT تولید شده به صورت کاملاً فشرده قالب مورد استفاده را پر نموده است. همچنین

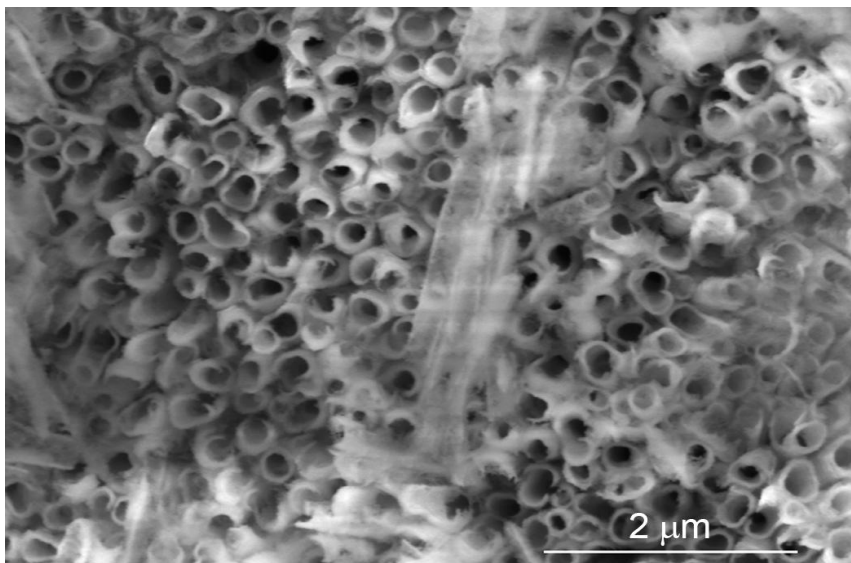
آن باز اما انتهای آن بسته و محدود به بستره آلومینیومی است. به همین جهت در تصاویر میکروسکوپی این غشاها، سطح مقطع این حفرات نظیر کانالهایی موازی به نظر می آید. انتهای بسته حفرات نیز متشکل از یک لایه اکسید آلومینیوم کروی شکل است که لایه سدی<sup>۱</sup> نامیده می شود. شکل ۳ تصویر SEM سطح شکست انتهای حفرات یک غشای آلومینیایی تولید شده را نشان می دهد. غشای نمایش داده شده تحت ولتاژ آندایزینگ  $120\text{ V}$  تولید و حفرات آن به مدت حدود ۴ ساعت درون محلول  $5\%wt$  اسید فسفریک و در دمای اتاق به روش شیمیایی فراخ شده است. برای تهیه این نمونه، پس از فراخ کردن حفرات، غشای آلومینیایی درون نیتروژن مایع به سرعت سرد و بلافاصله با ضربه زدن خرد گردیده است. ولتاژ اعمالی هر دو مرحله آندایزینگ در محدوده  $55-120\text{ Volts}$  انتخاب شد تا حفراتی با قطر متوسط  $160-80\text{ nm}$  تولید گردد. به علاوه زمان مرحله دوم آندایزینگ در محدوده  $24-11$  ساعت انتخاب گردید تا ضخامت لایه آلومینیایی در محدوده  $30-8\text{ μm}$  به دست آید.



شکل ۳. تصویر SEM سطح مقطع شکست غشای آلومینیایی تولید شده در ولتاژ آندایزینگ  $120\text{ V}$  پس از فراخ شدن حفرات

شکل ۴ تصویر SEM سطح تحتانی یک نمونه غشای آلومینیایی تولید شده در پژوهش حاضر را نشان می دهد. برای تهیه غشای مذکور، آندایزینگ تحت ولتاژ  $80\text{ V}$  انجام و بستره

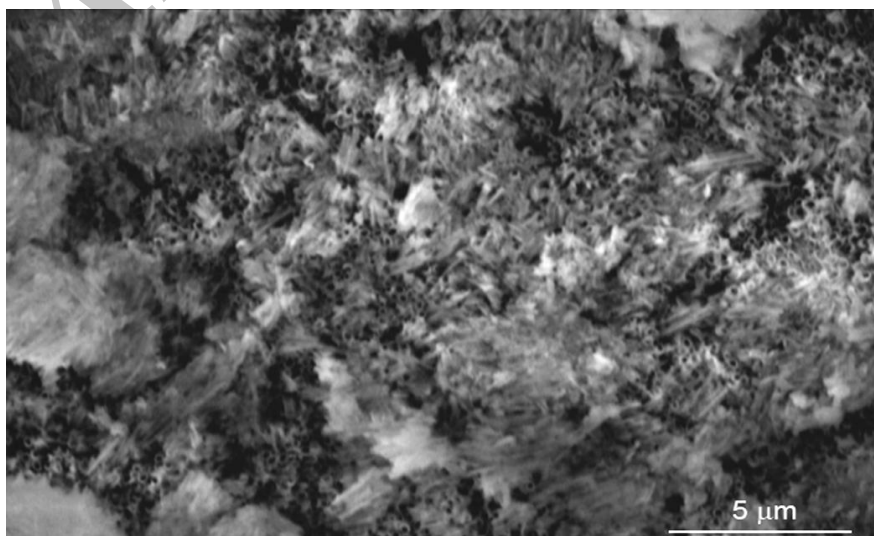
<sup>1</sup> barrier layer



شکل ۵. تصویر SEM نانولوله های PZT رشد کرده درون قالب آلومینایی تهیه شده پس از حذف شیمیایی قالب در محلول ۴۰ %wt سود سوزآور.

نمایش داده شده در شکل ۵ را با استفاده از بزرگنمایی کمتر نشان می دهد. دیده می شود که تقریباً تمامی کانالهای قابل مشاهده در این تصویر با آرایه PZT نمایش داده شده، پر شده است. علاوه بر این حالت توخالی این آرایه بخوبی در کل محدوده تصویر قابل تشخیص است و نشان می دهد که همه جا نانولوله و نه نانومیله یا نانوسیم بدست آمده است. این شکل به علاوه به خوبی نشان می دهد که تکنیک مورد استفاده در تهیه قالب، تکنیک مناسبی برای رشد نانولوله های PZT در ابعاد بزرگ است.

اگرچه به دلیل حل کردن طولانی مدت، قالب قویاً درون محلول سود حل و از محیط رشد حذف شده است، اما بقایای قالب را بصورت دیواره هایی جداکننده مابین نانولوله های تولید شده همچنان می توان در بسیاری از نقاط تشخیص داد. برای قابل کاربرد نمودن نانولوله های PZT تولید شده، نیازمند تهیه آرایه هایی بزرگ و یکنواخت از نانولوله ها بودیم. از این رو، آرایه نانولوله های تولید شده را در محدوده های گسترده تری از قالب نیز مورد بررسی قرار دادیم. شکل ۶ تصویر SEM محدوده بزرگی از قالب حاوی نانولوله های

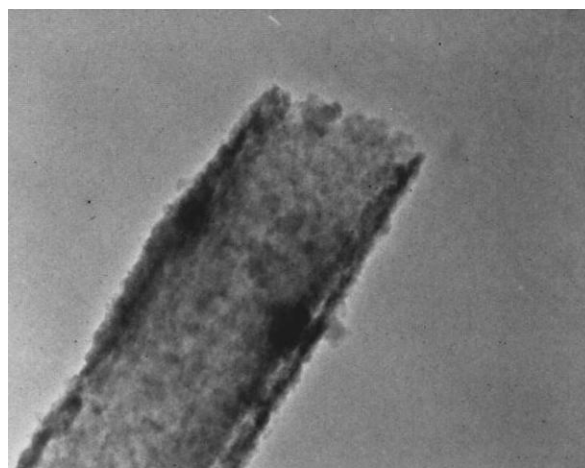


شکل ۶. تصویر SEM نانولوله های PZT شکل ۵ در بزرگنمایی کمتر

مشاهده شد که برای زمان ثابت ۶۰ دقیقه و در محدوده ولتاژ مورد استفاده (۳/۶V-۱/۲)، ضخامت نانولوله های رشد داده شده با افزایش ولتاژ اعمالی، به طور غیرخطی افزایش می یابد و آهنگ رشد با افزایش ولتاژ همواره افزایش می یابد. این به معنای افزایش نیروی محرکه برق رانی هنگام افزایش ولتاژ و در نتیجه افزایش سرعت انباشت نانولوله است. در پژوهش حاضر از مقادیر ولتاژ بسیار کم ( $0.8V$ ) برای رانش محلول سُل به درون حفرات قالب استفاده نگردید که دلیل آن لزوم تعبیه یک میدان الکتریکی یکنواخت با توجه به تنظیم دستی آرایه انباشت بود. از سمت دیگر نیز، ولتاژ اعمالی به مقادیر کمتر از ۴V محدود گردید زیرا در مقادیر ولتاژ اعمالی بزرگتر ( $4V$ ) افت و خیز جریان برحسب زمان افزایش یافت و فرآیند رشد برق رانی ناپایدار گردید. در حقیقت در بررسیهای میکروسکوپی این نمونه ها نانولوله ای مشاهده نگردید. علاوه بر این، در بررسیهای SEM تاثیر پارامترهای رشد بر کیفیت نانوله های تولید شده نیز ارزیابی گردید. مشاهده شد که با افزایش ولتاژ به  $3V$  کیفیت نانولوله ها مخدوش شده و نانولوله هایی با اعوجاج در دیواره خارجی تولید شده اند. این در حالی است که نانولوله های تولید شده در ولتاژهای  $3V$  دارای دیواره هایی با جداره نسبتاً یکنواخت هستند.

علاوه بر ولتاژ، اثر زمان انباشت بر ضخامت متوسط دیواره نانولوله های رشد داده شده در ولتاژ برق رانی ثابت (برای نمونه  $1.2V$ ) نیز به کمک تصاویر SEM مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی نیز مشابه قبل، تصاویر SEM با بزرگنمایی متفاوت از نقاط مختلف نمونه گرفته شد و در بررسی تاثیر زمان انباشت بر ابعاد هندسی نانولوله ها استفاده گردید. به دلیل محدودیتهای موجود، این بررسیها در فواصل زمانی با اختلاف ۳۰ دقیقه انجام شد تا تغییراتی محسوس در پارامترهای هندسی نانولوله ها ایجاد گردد. مشاهده شد که تغییرات ضخامت با زمان در مراحل اولیه انباشت بصورت خطی می باشد اما با افزایش زمان رشد، آهنگ تغییرات ضخامت کاهش می یابد. دلیل کاهش آهنگ رشد، کاهش نیروی محرکه الکتروفوریتیکی (میدان الکتریکی که توسط

بررسی نانولوله های تولید شده با TEM به دو هدف شناسایی شکل و ساختار بلورین نانولوله های رشد داده شده انجام گرفت. شکل ۷ تصویر TEM میدان روشن یک نمونه از نانولوله های تولید شده را نشان می دهد. برای آماده سازی این نمونه، غشاء نانومتخلخل آلومینایی حاوی نانولوله ها، پس از پخت، به مدت یکساعت درون محلول ۵ wt% سودسوزآور و در دمای اتاق به روش شیمیایی حذف گردیده است. برای مشاهده یک نانولوله آزاد درون میکروسکوپ الکترونی عبوری، پس از حذف قالب، نانولوله ها را به کمک یک تمیزکننده فراصوتی درون آب بدون یون پخش (دیسپرز) نموده و قطره ای از آب حاوی نانولوله ها را بر روی یک شبکه مسی دارای پوشش کربن قرار می دهیم. همانگونه که در شکل ۷ به خوبی مشاهده می شود لوله های نانولوله افقی نمایش داده شده کاملاً تیره تر از ناحیه میانی آن است. این مساله حالت توخالی و لوله مانند این ذره را به خوبی نمایش می دهد.



شکل ۷. تصویر TEM میدان روشن از یک نانولوله آزاد PZT

تاثیر پارامترهای فرآیندی بر هندسه نانولوله های تولید شده به کمک تصاویر SEM مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین دقیق پارامترهای هندسی نانولوله های تولید شده تصاویر SEM متعددی با بزرگنمایی متفاوت از نمونه ها گرفته شد و ابعاد نمونه ها به کمک آنها به دقت اندازه گیری گردید.



حفظ تعادل الکتریکی، یونهای با بار مخالف جذب ذره شده و سطح ذره توسط یونهایی با بار مخالف احاطه شود. بدین طریق جذب یونهای دارای بار مخالف در اطراف ذره سبب تشکیل یک ساختار دولایه الکتریکی می گردد.

گرچه سازوکار دقیق فرآیند برق رانی هنوز به طور کامل مشخص نیست اما مشخص است که مهاجرت برق رانی ذرات باردار درون یک محلول معلق کلوئیدی یا سُل، سبب افزایش غلظت آنها در سطح الکتروود لایه نشانی می شود. برای تشکیل لایه، افزایش غلظت ذرات می باید منجر به انعقاد آنها گردد. اما به دلیل باردار بودن و تشکیل ساختار دولایه الکتریکی، این ذرات دارای دافعه الکتروستاتیک هستند که ناشی از برهمکنش کولنی میان آنهاست و از این رو بر روی الکتروود منعقد نخواهند شد. هنگام تشکیل لایه، واکنشهای الکتروشیمیایی سطحی در محل الکتروود رخ می دهند که در سطح لایه رشد یافته نیز ادامه می یابند. در تمام این واکنشها الکترون مبادله می شود که نتیجه آن مشاهده عبور جریان الکتریکی در تمام مدت رشد برق رانی است که نشاندهنده وقوع واکنشهای اکسیداسیون و احیا در سطح الکتروود رشد لایه است. در اینجا لایه های مضاعف در طی فرآیند رشد به تدریج منهدم و ذرات بر سطح لایه منعقد می شوند [۱۹].

با توجه به لزوم تبادل الکترون برای توفیق در رشد لایه به روش برق رانی، وجود هدایت الکتریکی در الکتروود رشد ضروری است. از این رو، چون برخلاف قالبهای پلیمری، درون حفرات قالبهای آلومینایی امکان رشد برق رانی ساختارهای لوله مانند فراهم شده، دیواره این حفرات می باید دارای هدایت الکتریکی باشند. به عبارت دیگر، به نظر می رسد که آلومینای آندیک دارای هدایت الکتریکی است. این در حالی است که اساسا اکسید آلومینیوم (آلومینا) یک عایق الکتریکی با گاف نواری بزرگ ( $\sim 7\text{eV}$  در فاز گاما) می باشد و تاکنون به عنوان یک ماده رسانا یا نیمه رسانای الکتریکی گزارش نگردیده است.

از آنجا که برای اولین بار برای آلومینای آندیک هدایت الکتریکی گزارش می شود، هیچ توجیهی برای وجود هدایت الکتریکی در این ماده وجود ندارد. تنها توجیحات قابل تامل

ذرات باردار درون سُل احساس می شود) در طول زمان باوجود ثابت بودن ولتاژ اعمالی است. منشا کاهش نیروی محرکه برق رانی (کاهش میدان برق رانی موثر درون سُل) را می باید به افزایش ضخامت لایه (ژل) PZT در طول زمان نسبت داد زیرا به نظر می رسد که ژل PZT نیز بشدت عایق بوده و مقاومت الکتریکی نانولوله همزمان با افزایش ضخامت آن به سرعت افزایش می یابد که (تحت ولتاژ کل ثابت) به معنای افت پتانسیل بیشتر در دیواره و در نتیجه کاهش نیروی محرکه برق رانی است.

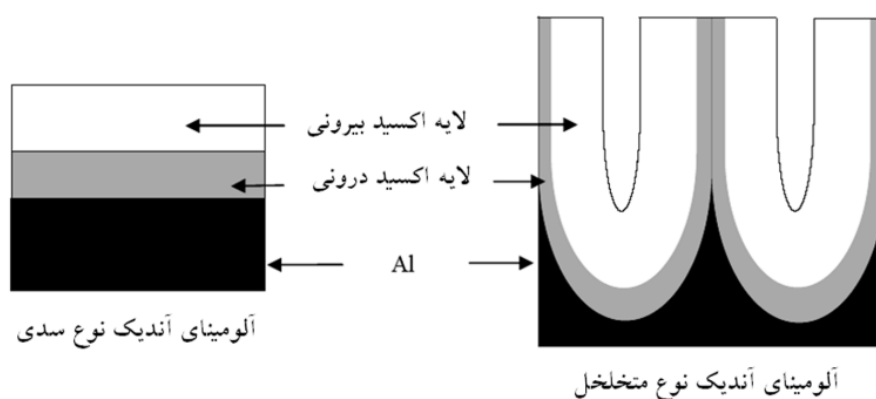
### ج: مکانیزم رشد ساختار لوله مانند

تا پیش از این، تنها تکنیک موثر جهت تولید ساختارهای لوله مانند از ترکیبات پیچیده نظیر ترکیب PZT، افزایش ترکندگی محلول پیش ماده از طریق افزودن ترکیبات پلیمری به آن محلول بود. در این تکنیک مستقیما از غشاهای آلومینایی آندیک به عنوان قالب رشد استفاده می شود و محلول سُل حاوی پلیمر دیواره داخلی حفرات غشای آلومینایی را تر و یک لایه جامد حاوی پیش مواد زیرکونیوم، تیتانیم و سرب بر سطح داخلی آنها ایجاد می نماید تا پس از پخت در اتمسفر اکسیدی تبدیل به نانولوله های PZT گردند [۸]. اما مشاهده شد که در پژوهش حاضر بدون کاربرد پلیمر در محلول، تولید نانولوله های PZT با موفقیت انجام شده است. علاوه بر این، در پژوهش حاضر، برای رانش سُل به درون حفرات قالب یک میدان الکتریکی به سُل اعمال شد. این در حالی است که بررسیهای مشابه انجام شده به کمک قالبهای پلیمری (پلی کربناتی) نشان می دهد که در این حالت (رشد برق رانی) می بایست ساختار میله مانند و نه ساختار لوله مانند حاصل شود [۱۶-۱۸].

ذرات معلق جامد وقتی در یک الکتروود پخش شوند دارای بار الکتریکی سطحی خواهند شد. این بار الکتریکی به چند دلیل به وجود می آید. از جمله وقتی که سطح ذرات حاوی عاملهای (شیمیایی) باشند که توانایی یونیزه شدن داشته باشند (از جمله در طی فرآیند هیدرولیز) ذرات دارای بار سطحی خواهد گردید. باردار شدن سطح ذره سبب می شود که برای

این نسبت در طی زمان آندایزینگ ثابت بوده و با افزایش ضخامت لایه اکسید (رشد حفرات) تغییر نمی نماید. در هنگام آندایزینگ آلومینیوم از درون لایه اکسیدی جریان الکتریکی عبور می کند. به عبارت دیگر، هدایت الکتریکی در فصل مشترک الکترولیت - اکسید آندیک وجود دارد. بررسیها نشان می دهند که در این هدایت هر دو هدایت یونی و الکترونی درون لایه های اکسیدی آندیک وجود دارد اما هنگام اعمال میدانهای الکتریکی قوی (نظیر شرایط آندایزینگ در این پژوهش)، جریان الکترونی عبورکننده بطور قابل ملاحظه ای کمتر از جریان یونی است. در ارتباط با مشاهده لومینسانس در لایه اکسید آلومینیوم آندیک، نقش این جریان جزئی قابل توجه است زیرا به نظر می رسد که در هنگام آندایزینگ، الکترونها به سرعت توسط نقاط محبوس کننده بار، که تهی جاهای اکسیژن درون لایه اکسیدی بیرونی می باشند، جذب می شوند. حضور این تهی جاها درون ساختار اکسید آلومینیوم آندیک پیش از این بخوبی اثبات شده و متداول است که آنها را هنگامی که الکترون جذب می کنند با نام مراکز رنگ می شناسند. بر این مبنا، امکان جذب یک یا حتی دو الکترون توسط هر تهی جای اکسیژن وجود دارد که در نتیجه آن نقاط رنگ خنثی (که به F-centre مشهورند) یا یک بار یونیزه (که F<sup>+</sup>-centre خوانده می شوند) درون ساختار

مربوط به مشاهده پدیده لومینسانس در این ماده می باشد که برای توجیه آن لازم است نحوه تشکیل ساختار اکسید آلومینیوم نانومتخلخل را بطور کامل تشریح نمود. اکسید آلومینیوم آندیک دارای دو دسته بندی نوع متخلخل و نوع سدی است. همانگونه که در شکل ۸ به صورت شماتیک نشان داده شده، هر دو نوع لایه های آلومینای آندیک سدی و متخلخل دارای یک لایه درونی و یک لایه بیرونی اکسید آلومینیوم است که نامگذاری لایه ها به بیرونی و درونی از نظر نوع فصل مشترک آنها انجام می شود، بدین صورت که لایه درونی دارای فصل مشترک با فلز و لایه بیرونی دارای فصل مشترک با الکترولیت است. بررسیهای انجام شده نشان می دهند که لایه درونی متشکل از اکسید آلومینیوم خالص است اما لایه بیرونی، اکسید آلومینیومی است که یونها درون آن نفوذ کرده اند و دارای درصد قابل توجهی عیوب نقطه ای نظیر ناخالصیها و یونها است. علاوه بر این، بررسیهایی که بر روی قالبهای اکسید آلومینیوم انجام شده مشخص کرده که این لایه دارای درصد قابل توجهی تهی جاهای (جاهای خالی) اکسیژن در ساختار خود است. نسبت حجمی این دو ناحیه نیز وابسته به نوع الکترولیت آندایزینگ است. از جمله برای اکسید آلومینیومی که در اسید فسفریک تولید شده، ناحیه بیرونی حدود دوسوم ضخامت کل لایه آندیک را در برمی گیرد [۲۰].



شکل ۸. شمایی از ساختار دولایه اکسید آلومینیوم آندیک. فلز آلومینیوم در تماس با لایه درونی است که آلومینای خالص است و لایه بیرونی در تماس با الکترولیت و آغشته به آتیونهاست.

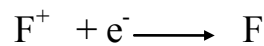
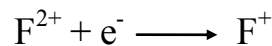
کنند. بدین ترتیب هدایت الکتریکی می تواند در لایه اکسیدی بیرونی محقق شود. اما در عین حال تاکنون موقعیت معدودی از ترازهای غیرذاتی ناشی از ناخالصیها درون آلومینا مورد بررسی قرار گرفته است و در آینده باید ترازهای غیرذاتی ناشی از سایر ناخالصیها نیز سایر بررسی گردد.

بر مبنای آنچه اشاره شد، به دلیل وجود ترازهای انرژی ذاتی و غیرذاتی در نوار ممنوعه اکسید آلومینیوم آندیک که ناشی از الکترونهاى محبوس در تهی جاهای اکسیژن و یا الکترونها یا حفره های آزاد ناشی از یونیزه شدن گرمایی یا تحت میدان ناخالصیها و یونها هستند، یک جریان الکترونی می تواند میان درون لایه اکسید ایجاد گردد. بدین ترتیب جریان الکترونی در فصل مشترک اکسید با یک الکتروولت (یک محلول حاوی ذرات باردار) ایجاد خواهد شد. بر این مبنای شکل ۹ تصویری شماتیک از آنچه هنگام تشکیل لایه در طی فرآیند برق رانی می تواند رخ دهد را نمایش می دهد. همانگونه که در این شکل تصویر شده، بازکردن انتهای حفرات به کمک سونش باریکه یون و ایجاد یک پوشش رسانا بر سطح تحتانی یک غشای آلومینای آندیک امکان دسترسی مستقیم به لایه اکسیدی بیرونی غشا (لایه روشنتر در شکل ۹) را فراهم نموده است. با توجه به ساختار دولایه آلومینای آندیک و وجود ترازهای انرژی قابل اشغال در نوار ممنوعه، که به آنها اشاره شد، چنین به نظر می رسد که اتصال دادن این مجموعه به الکتروود منفی و اعمال اختلاف پتانسیل الکتریکی سبب فعال شدن هدایت الکترونی در لایه اکسیدی بیرونی قالب شده است. از این رو، در تماس قرارگرفتن لایه اکسیدی بیرونی با محلول سُل PZT، که حاوی نانوخوشه های باردار این ماده است، امکان مبادله مستقیم الکترون با خارج را برای سُل فراهم و سبب خنثی شدن بار الکتریکی نانوخوشه های باردار درون محلول و در نتیجه رشد برق رانی نانولوله بر سطح داخلی حفرات می گردد.

**د: بررسی ساختار فازی نانولوله های تولید شده**

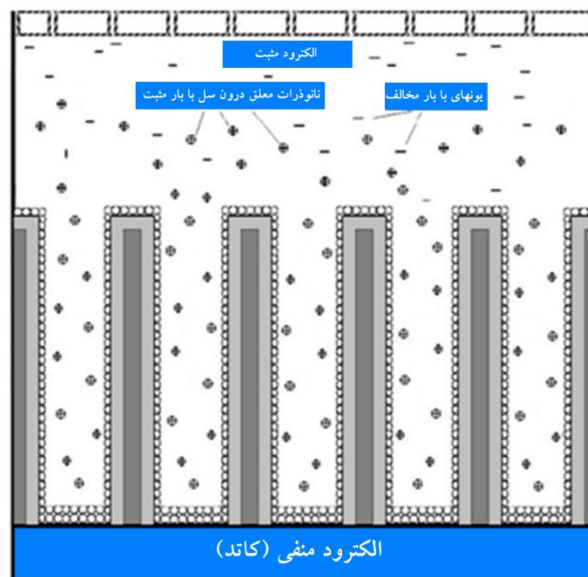
ترکیبات فروالکتریکی که به روش سنتز بر پایه قالب تولید

لایه اکسیدی بیرونی ایجاد می گردد، مطابق روابط زیر [۲۱]:



وجود تهی جاهای اکسیژن دارای الکترونهاى محبوس در لایه اکسیدی بیرونی می تواند ترازهای انرژی ذاتی درون نوار ممنوعه اکسید آلومینیوم ایجاد نماید. این مساله البته بخوبی در آلومینای بلورین اثبات شده و پیش از محاسبات ابتدا به ساکن مربوط به این ترازها در اکسید آلومینیوم فاز گاما، که نزدیکترین ساختار بلورین آلومینا به آلومینای آندیک است، انجام گرفته است [۲۲]. این محاسبه نشان می دهد که حضور مستقیم تهی جای اکسیژن خنثی (F-centre) در ساختار، دو تراز انرژی ذاتی در حدود ۶/۵ eV و ۶/۹ eV زیر نوار هدایت ایجاد می کنند که با توجه به آنکه گاف انرژی این ماده ۷/۲ eV است دو تراز پذیرنده به ارتفاع حدود ۰/۷ eV و ۰/۳ بالای نوار ظرفیت ایجاد می شود. اما یونیزه کردن و تولید تهی جای اکسیژن دوبار یونیزه (F<sup>2+</sup>-centre) سبب افزایش اندکی در مقدار انرژی ترازهای فوق خواهد شد. بدین ترتیب دو تراز انرژی ذاتی در حدود ۶/۵ eV و ۶/۳ eV زیر نوار هدایت ایجاد می شود که در نتیجه دو تراز پذیرنده به ارتفاع حدود ۰/۷ eV و ۰/۹ eV بالای نوار ظرفیت ایجاد می شود. از این رو با توجه به محتمل بودن حضور F<sup>+</sup>-centre ها و یا F-centre ها در این ساختار حداقل ارتفاعی که یک الکترون برای تحریک از نوار ظرفیت نیاز خواهد داشت کمتر از ۷/۲ eV خواهد بود. بدین ترتیب در دمای محیط بخوبی امکان تحریک و انتقال الکترونهاى نوار ظرفیت به این ترازها و در نتیجه وقوع رسانش نوع p درون لایه اکسیدی بیرونی وجود خواهد داشت.

از سوی دیگر، ناخالصیها و یونهای وارد شده به درون لایه اکسیدی بیرونی نیز ترازهایی غیرذاتی درون لایه اکسید ایجاد می نمایند [۲۳]. در اثر تحریک گرمایی در دمای اتاق و یا هنگام اعمال یک میدان آنداپزینگ بزرگ، ترازهای ناشی از ناخالصیها و یونهای وارد شده به درون لایه اکسیدی بیرونی ممکن است یونیزه شده و الکترونها یا حفره های آزاد ایجاد

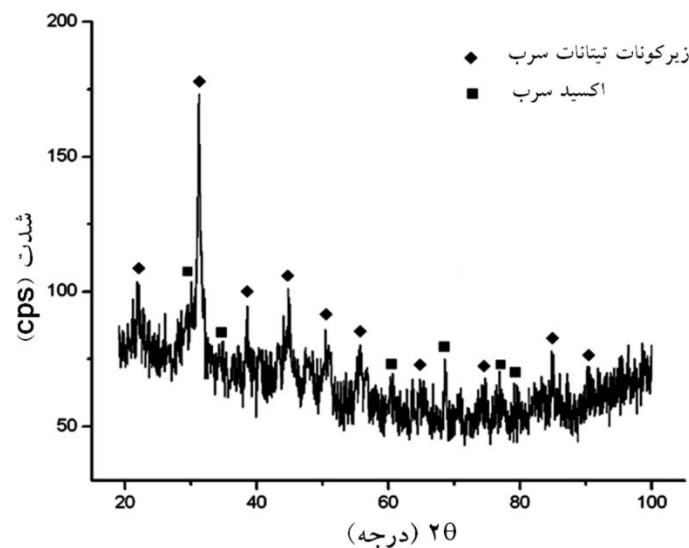


شکل ۹. شماتیک رشد ساختار لوله مانند درون قالب رشد تهیه شده.

نمونه ها سپس در دمای  $350^{\circ}\text{C}$  به مدت حدود ۳۰ دقیقه حرارت داده شدند تا از سوختن کامل اجزای آلی اطمینان حاصل گردد. از دمای سوختن  $350^{\circ}\text{C}$  تا دمای نهایی پخت  $700^{\circ}\text{C}$  سرعت گرمایش نمونه بالا ( $\sim 25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) انتخاب گردید تا تشکیل فاز میانی پایروکلر به حداقل مقدار ممکن برسد [۱۳]. نمونه ها به علاوه پس از اتمام پخت در اتمسفر هوا و تا حوالی دمای خشک کردن، درون کوره، خنک گردیدند.

پس از پخت، جهت شناسایی دقیقتر ترکیب و بررسی تاثیر فرآیند تولید بر ساختار فازی نانولوله های تولید شده، نمونه ها به کمک پراش اشعه ایکس (XRD) آنالیز گردیدند. شکل ۱۰ طیف XRD قالب آلومینایی حاوی نانولوله های PZT را نشان می دهد. قالب مورد استفاده پس از پر شدن با سل PZT پخت شده که با توجه به ترکیب اولیه سل حضور فازهای زیر در نمونه محتمل است: فاز پروسکایت PZT با رابطه  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ، فاز پایروکلر PZT با رابطه  $\text{Pb}_{1+x}^{2+}\text{Pb}_{1-x}^{4+}(\text{Zr}^{4+}, \text{Ti}^{4+})_2\text{O}_{7-x}$ ، تیتانات سرب یا PT پروسکایت با رابطه  $\text{PbTiO}_3$ ، PT پایروکلر با رابطه  $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ ، زیرکونات سرب یا PZ یا پروسکایت با رابطه  $\text{PbZrO}_3$  و اکسیدهای واکنش نکرده زیرکونیوم، تیتانیوم و سرب.

می شوند در ابتدا آمورف می باشند. در نتیجه می بایست آنها را عملیات حرارتی (زینتر) نمود تا فاز فروالکتریک موردنظر در آنها تشکیل شود. فاز دارای رفتار فروالکتریک در محلول جامد PZT، فاز پروسکایت است. اما هنگام حرارت دادن از دمای اتاق، معمولا ابتدا شاهد تبلور فاز پایروکلر PZT از ماده آمورف در دماهای متوسط ( $350-500^{\circ}\text{C}$ ) هستیم [۲۴]. این فاز در دماهای بالاتر به فاز پروسکایت استحاله می یابد که در صورت عدم کارایی کافی فرآیند پخت، حضور مقداری از این فاز در ترکیب نهایی نمونه پس از پخت همراه با فاز پروسکایت انتظار می رود. این فاز غیرفروالکتریک است و با حضور آن خواص فروالکتریک کل ساختار افت می کند. در نتیجه لازم بود که با اتخاذ تدابیر مناسب تشکیل این فاز را به حداقل رساند و یا در صورت امکان کاملا حذف نمود. همچنین به دلیل کاربرد پیش مواد ارگانومتالیک حاوی کربن در تهیه سل PZT، لازم بود که شرایط پخت به گونه ای تنظیم شود که این مواد فرصت کافی برای سوختن بیابند. در پژوهش حاضر، از یک منحنی تک پخت (شکل ۱) برای زینتریگ نانولوله های رشد داده شده استفاده شد اما برای تامین اهداف فوق، منحنی پخت ویژه ای به کار گرفته شد. سرعت گرمایش اولیه نمونه ها نسبتا کم ( $\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) انتخاب شد تا فرصت بیشتری جهت تبخیر حلال فراهم گردد.



شکل ۱۰. طیف پراش اشعه X یک نمونه قالب پر شده با سل PZT پس از پخت در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  (◆) زیرکونات تیتانات سرب پروسکایت (■) اکسید سرب

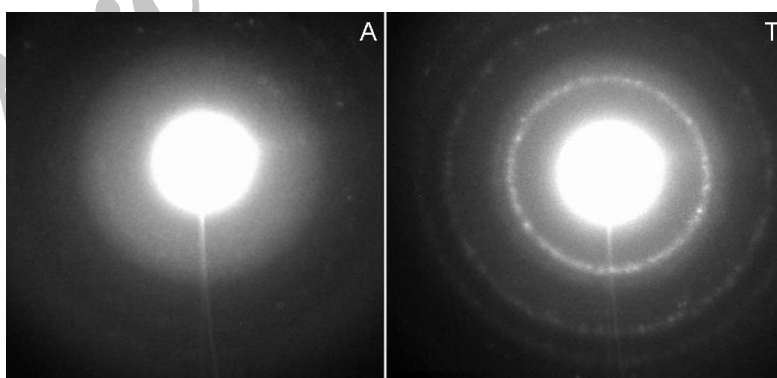
مشاهده نمی شود. اما، علاوه بر فاز غالب پروسکایت PZT، نمونه دارای مقدار جزئی اکسید سرب به شکل یک فاز ثانویه است. این در حالی است که هیچ فاز واکنش نکرده اکسید تیتانیم یا اکسید زیرکونیوم درون نمونه مشاهده نمی گردد. این مساله نشاندهنده واکنش پذیری قوی پیش مواد آلیکوکساید مورد استفاده از این دو عنصر می باشد و به علاوه نشان می دهد که منشا اکسید سرب واکنش نکرده فقط سرب مازاد افزوده شده در ترکیب اولیه سل است. سرب مازاد به دلایل متعددی، شامل جبران تبخیر سرب در حین پخت نمونه، ممانعت از تشکیل فاز نامطلوب پایروکلر PZT در خلال پخت و نیز بهبود تبلور ماده آمورف به فاز پروسکایت PZT، به ترکیب نمونه افزوده می شود [۲۷]. اما در عین حال مشاهده شده که با افزودن سرب مازاد به ترکیب اولیه سل، جهت تامین اهداف مورد اشاره، احتمال دارد که مقداری فاز واکنش نکرده اکسید سرب همراه با فاز پروسکایت PZT درون لایه باقی بماند [۲۸]. این مساله از وجوه مختلف نامطلوب است زیرا اکسید سرب سمی بوده و به علاوه سبب افت خواص الکتریکی نمونه می شود. به همین جهت بررسیهای پراش اشعه ایکس و TEM فراوانی بر روی پودر و لایه های نازک PZT انجام گرفته تا درصد بهینه ای برای سرب مازاد به

شناسایی تمامی پیکها بر مبنای کارتهای استاندارد JCPDS هر یک از آنها صورت گرفت. فاز پروسکایت PZT بر مبنای کارت استاندارد 33-784 شناسایی گردید اما فاز پایروکلر PZT دارای کارت استاندارد JCPDS نیست و از این رو بررسی احتمال وجود این فاز درون نمونه به سادگی فاز پروسکایت PZT نیست. در عین حال محاسبات کامپیوتری فراوانی توسط گروههای پژوهشی مختلف برای استخراج مقادیر  $d(hkl)$  این فاز انجام گرفته است. در اینجا برای بررسی احتمال حضور فاز پایروکلر PZT در ترکیب نهایی از مقادیر  $d(hkl)$  که توسط K.E. Wiedeman محاسبه شده [۲۵]، استفاده گردید زیرا بررسیهای انجام گرفته نشان می دهند که این محاسبات با داده های پراش اشعه X و نیز پراش TEM همخوانی دارد [۲۶]. بررسی احتمال حضور فاز PT پایروکلر البته بسادگی و به کمک کارت JCPDS شماره 26-142 صورت گرفت. به علاوه احتمال تشکیل فازهای پروسکایت تیتانات سرب و زیرکونات سرب به ترتیب با کارتهای JCPDS شماره 2-804 و 3-655 مورد ارزیابی قرار گرفت. خطوط پراش اشعه ایکس شکل ۱۰ نشاندهنده تشکیل موثر فاز پروسکایت PZT به صورت فاز غالب درون نمونه می باشد و اثری از تشکیل فازهای محتمل پایروکلر در نمونه

(شکل ۱۰) مشاهده می گردد. هیچ یک از خطوط درون طیف شکل ۱۰ را نمی توان به یک فاز بلورین آلومینا نسبت داد. عدم مشاهده فاز بلورین آلومینا در نمونه قابل انتظار است زیرا اکسید آلومینیوم آندیک آمورف می باشد و معمولا در بررسیهای اشعه ایکس قابل آشکارسازی نیست. به علاوه تاکنون گزارشی از تبلور این ماده در حوالی دمای پخت مورد استفاده ( $700^{\circ}\text{C}$ ) ارایه نشده است. بررسیهای انجام شده نشان می دهند که از حوالی دمای  $800^{\circ}\text{C}$  این ماده به فاز گامای آلومینا متبلور خواهد شد، فازی از آلومینا که بیشترین قرابت را با اکسید آلومینیوم آندیک دارا است.

ساختار فازی قالب آلومینایی و نیز نانولوله های تولید شده به کمک بررسیهای پراش الکترونی درون میکروسکوپ TEM نیز مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱۱ طیف به دست آمده از یک نانولوله را با ماتریس آلومینایی قالب رشد آن مقایسه نموده است. تصویر سمت چپ نشان می دهد که ماتریس آلومینایی رشد آمورف است که این مساله عدم مشاهده فاز آلومینایی در بررسیهای XRD قالبهای آلومینایی حاوی نانولوله ها را به خوبی تایید می نماید. تصویر دوم مربوط به دیواره نانولوله است و ساختار چندبلوری نانولوله را بخوبی تایید می نماید.

دست آید. از آنجا که بررسیهای فازی انجام شده نشان می دهند که حداکثر میزان اکسید سرب قابل انحلال در ساختار پروسکایت PZT برابر  $10\% \text{mol}$  است [۲۹]، در پژوهش حاضر جهت تبلور موثر نانولوله های تولید شده، در ترکیب اولیه سل PZT مقدار سرب مازاد  $10\% \text{mol}$  انتخاب گردید و به کمک بررسیهای فازی تاثیر این افزودنی مورد بررسی قرار گرفت که بررسیهای انجام شده نیز به خوبی تاثیر افزودن سرب مازاد را نمایش داد [۱۴]. از این جهت، مشاهده مقدار جزئی اکسید سرب در ساختار فازی نهایی مربوط به پدیده دیگری است. در مرحله سوزاندن اجزای آلی سئل، وجود کربن درون ژل آمورف PZT اتمسفری احیایی ایجاد می کند که سبب احیای اکسید سرب آمورف به سرب اتمی می گردد. این پدیده "جدایش سرب" نامیده می شود و کمابیش در نمونه هایی که حاوی اکسید سرب مازاد هستند، مشاهده می گردد [۳۰]. جدایش سرب سبب جوانه زنی سرب اتمی از اکسید سرب آمورف (ناشی از تجزیه استات سرب) و در نتیجه (عملا) سبب خروج این ماده از ژل آمورف PZT در مراحل تبلور می شود. سرب اتمی البته در هنگام پخت نهایی در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  در اتمسفر هوا، دوباره اکسید می شود و باقیمانده آن به شکل اکسید سرب واکنش نکرده



شکل ۱۱. الگوی پراش الکترونی قالب آلومینایی رشد نانولوله ها (A) و یک نانولوله PZT (T)

نانومتخلخل مخصوص رشد ساختارهای لوله مانند PZT از طریق سونش باریکه یون و پوشش دهی غشاهای آلومینایی تهیه شده تولید گردید. غشاها از آندایزینگ دومرحله ای فویل های تجارتي متداول آلومینیوم تولید شدند و از یک ولتاژ

### نتیجه گیری

در پژوهش حاضر نانولوله های PZT به روش سنتز درون قالب و با استفاده از غشاهای دست ساز اکسید آلومینیوم آندیک با موفقیت تولید گردیدند. برای اولین بار، یک قالب

- F. Scott, *Ferroelectric nanotubes*, Rev. Adv. Mater. Sci. 4(2003) 114-122.
6. U. A. Shaislamov, S. K. Hong, B. Yang, *Fabrication of PZT tubular structures by a template-wetting process*, J. Korean Ceram. Soc., 44(2007) 141-143.
  7. M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, U. Goesele, and J. H. Wendorff, *Nanotubes by Template Wetting: A Modular Assembly System*, Angew. Chem. Int. Ed. 43(2004) 1334 – 1344.
  8. O. Zhigalina, E. Mishina, N. Sherstyuk, K. Vorotilov, V. Vasiljev, A. Sigov, O. Lebedev, Y. Grigoriev, M. De Santo, R. Barberi, and T. Rasing, *Crystallization of PZT in Porous Alumina Membrane Channels*, Ferroelectrics, 336 No.1(2006) 247-254.
  9. O. Jessensky, F. Müller, and U. Gösele, *Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina*, Appl. Phys. Lett., 72(1998) 1173-75.
  10. A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, *Fabrication and microstructuring of hexagonally ordered two-dimensional nanopore arrays in anodic alumina*, Adv. Mater., 11(1999) 483-487.
  11. G. Yi and M. Saye, *An Acetic Acid/Water Based Sol-Gel PZT Process I: Modification of Zr and Ti Alkoxides with Acetic Acid*, J. Sol-Gel Sci. Tech., 6(1996) 65-74.
  12. G. Yi and M. Sayer, *An Acetic Acid/Water Based Sol-Gel PZT Process II: Formation of a Water Based Solution*, J. Sol-Gel Sci. Tech., 6 (1996) 75-82.
  13. A. Nourmohammadi, S. Schulze, M. A. Bahrevar, and M. Hietschold, *Growth of lead zirconate titanate nano-sized tubes*, Proc. of the 16th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, edited by T. Tsurumi, Nara Institute of Science and Technology, Nara, Japan, (2007) 608-611.
  14. A. Nourmohammadi, S. Schulze, M. A. Bahrevar, and M. Hietschold, *Electrodeposition of lead zirconate titanate nanotubes*, J. Mat. Sci. 43(2008) 4753-4759.
  15. A. Nourmohammadi, M. A. Bahrevar, and M. Hietschold, *Sol-gel electrophoretic deposition of PZT nanotubes*, Materials Letters, 62(2008) 3349-3351.
  16. S. J. Limmer, S. Seraji, M. J. Forbess, Y. Wu, T. P. Chou, C. Nguyen, and G. Cao, *Electroforetic growth of lead zirconate titanate nanorods*, Adv. Mater. 13(2001)1269-72.
  17. S. J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, T. P. Chou, C. Nguyen, and G. Cao, *Template-based growth of various oxide nanorods by sol-gel electrophoresis*, Adv. Funct. Mater., 12(2002) 59-64.
  18. G. Cao, *Growth of oxide nanorod arrays through sol electrophoretic deposition*, J. Phys. Chem. B, 108(2004) 19921-19931.
  19. L. Besra, M. Liu, *A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)*, Prog. Mater. Sci., 52(2007) 1-61.
  20. I. Vrublevsky, V. Parkoun, J. Schreckenbach and W. A. Goedel, *Dissolution behaviour of the barrier layer of porous oxide films on aluminum formed in*

DC برای راندن سُل PZT به درون حفرات قالب استفاده شد. تغییر پارامترهای آندایزینگ، تولید قالبهایی با ابعاد مختلف حفرات را امکان پذیر نمود. ولتاژ آندایزینگ، در هر دو مرحله، در محدوده ۵۵-۱۲۰ Volts انتخاب شد تا حفراتی با قطر متوسط ۸۰-۱۶۰ nm تولید گردد و زمان مرحله دوم آندایزینگ در محدوده ۲۴-۱۱ ساعت انتخاب گردید تا طول حفرات در محدوده ۳۰-۸ μm به دست آید. به کمک بررسیهای SEM، کارایی قالب تولید شده در رشد موثر آرایه های بزرگ و کاملاً فشرده از نانولوله های PZT به خوبی نمایش داده شد. بررسیهای فازی با پراش اشعه ایکس نشان دادند که با انتخاب مناسب ترکیب اولیه سُل و نیز منحنی پخت، پس از عملیات حرارتی در دمای ۷۰۰°C، فاز پروسکایت PZT به طور موثر درون حفرات قالب متبلور و از تشکیل فاز نامطلوب پایروکلر ممانعت به عمل آمده است. الگوهای پراش الکترونی نیز ساختار آمورف قالب آلومینایی و بس بلورین نانولوله های تولید شده را نمایش دادند. آرایه های بزرگ و منظم تولید شده گزینه های مناسبی جهت کاربردهای نانولوله های فروالکترونیک نظیر اسکرنهای پیزوالکترونیک، حافظه های DRAM با قدرت ذخیره فوق العاده و مواد فوتونیک با گاف نواری قابل تنظیم می باشند.

#### منابع

1. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceraamics, Materials, Properties, and Applications*, 2nd edition. John Wiley & Sons, Chichester, (2003) 339-410.
2. G. H. Haertling, *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*, J. Am. Ceram. Soc., 82(1999) 797-818.
3. A. Stephen, Wilson, R. P.J. Jourdain, Q. Zhang, R. A. Dorey, C. R. Bowen, M. Willander, Q. U. Wahab, M. Willander, S. M. Al-hilli, O. Nur, E. Quandt, C. Johansson, E. Pagounis, M. Kohl, J. Matovic, B. Samel, W. van der Wijngaart, E. W.H. Jager, D. Carlsson, Z. Djinovic, M. Wegener, C. Moldovan, R. Iosub, E. Abad, M. Wendlandt, C. Rusu, K. Persson, *New materials for micro-scale sensors and actuators An engineering review*, Materials Science and Engineering: R: Reports, 56(2007) 1-129.
4. B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics Academic Press*, London, 1971.
5. F. D. Morrison, Y. Luo, I. Szafraniak, V. Nagarajan, R. B. Wehrspohn, M. Steinhart, J. H. Wendorff, N. D. Zakharov, E. D. Mishina, K. A. Vorotilov, A.S. Sigov, S. Nakabayashi, M. Alexe, R. Ramesh, and J.

26. C. K. Kwok and S. B. Desu, *Pyrochlore to perovskite phase transformation in sol-gel derived lead-zirconate-titanate thin films*, Appl. Phys. Lett. 60 No.12(1992) 1430-2.
27. R. N. Jacobs, and L. Salamanca-Riba, *Role of Pb excess in the crystallization of lead zirconate titanate films derived via sol-gel processing*, J. Mater. Res., 18(2003) 1405-141.
28. M. Klee, R. Eusemann, R. Waser and H. van Hal, *Processing and electrical properties of Pb (Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (x=0.2-0.75) films: Comparison of metallo-organic decomposition and sol-gel processes*, J. Appl. Phys., 72 No. 4(1992) 1566-1576.
29. A. D. Polli, F. F. Lange, and C. G. Levi, *Metastability of the fluorite, pyrochlore, and perovskite structures in the PbO- ZrO<sub>2</sub>- TiO<sub>2</sub> system*, J. Am. Ceram. Soc., 83(2000) 873-81.
30. R. B. Hadj Tahar, N. B. Hadj Tahar, A. B. Salah, *Low-temperature processing and characterization of single-phase PZT powders by sol-gel method*, J. Mater. Sci. 42(2007) 9801-9806.
- phosphoric acid studied by a re-anodizing technique*, Appl. Surf. Sci., 252(2006) 5100.
21. G.S. Huang, X.L.Wu, .W. Yang, X.F. Shao, G.G. Siu, P.K. Chu, *Dependence of blue-emitting property on nanopore geometrical structure in Al-based porous anodic alumina membranes*, Appl. Phys. A81(2005) 1345-1349.
22. K. Sankaran, G. Pourtois, R. Degraeve, M. B. Zahid, G-M. Rignanese, and J. Van Houdt, *First-principles modeling of intrinsic and extrinsic defects in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Appl. Phys. Lett., 97(2010), 212906-1,-3.
23. I. Vrublevsky, A. Jagminas, J. Schreckenbach and W. A. Goedel, *Electronic properties of electrolyte/anodic alumina junction during porous anodizing*, Appl. Surf. Sci., 253(2007) 4680.
24. L. A. Bursill and K. G. Brooks, *Crystallization of sol-gel derived lead-zirconate-titanate thin films in argon and oxygen atmospheres*, J. Appl. Phys., 75 No.9(1994) 4501-4509.
25. K. E. Wiedemann, M. S. thesis, Virginia Polytechnic Institute & State University, (1983).

Archive of SID