



ساخت لایه‌ی نازک بیسموت تیتانات ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) به روش سل ژل و بررسی خواص ساختاری و اپتیکی آن

سینا رنجبر*، محمود رضایی رکن آبادی، محمد بهدانی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

(دریافت مقاله: ۹۵/۲/۲۱، نسخه نهایی: ۹۵/۶/۱۸)

چکیده: سرامیک‌های بیسموت تیتانات به دلیل ویژگی و کاربردهای قابل توجه مختلف، مورد بررسی بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. در این پژوهش محلول مورد نظر به روش سل-ژل تهیه شده و سپس با استفاده از اسپین کوتینگ روی بستری از شیشه لایه نشانی شده و سپس به بررسی ویژگی ساختاری و اپتیکی آن پرداخته شد. بدین منظور نخست سل اولیه با نسبت‌های مولی معین تهیه شد. پس از مخلوط کردن مواد اولیه و هم زدن آن با استفاده از روش سل-ژل، سل ایجاد شده به روش پوشش اسپینی روی بستر شیشه‌ای با سرعت مشخص نشانده شد. به منظور بررسی نوع فازها از طرح پراش پرتو X، ریخت‌شناسی پوشش میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و در تعیین خواص اپتیکی لایه‌ی نازکی از طیف‌های اپتیکی جذبی و تراگسلی به روش سان و پل استفاده شد که در گستره‌ی نور مرئی عبوری بالای حدود ۸۵٪ بوده است. اندازه شکاف نواری محاسبه شده، ۳/۳۷ eV بوده است.

واژه‌های کلیدی: سل-ژل؛ بیسموت تیتانات؛ لایه‌ی نازک؛ پوشش اسپینی.

مقدمه

اکسیدهای فروالکتریک به طور گسترده‌ای با توجه به ویژگی فروالکتریکی، الکترواپتیکی و نیز ضریب دی‌الکتریک بالا در میکرو الکترونیک، سنسورها، خازن‌ها و ... مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱-۲]. بیسموت تیتانات ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) ماده‌ای فروالکتریک است که اولین بار در سال ۱۹۴۹ میلادی به وسیله اریولیوس و فانگ گشف شد [۳]. این دسته از مواد فروالکتریک که به فروالکتریک‌های گروه اریولیوس یا فروالکتریک‌های شامل لایه‌ی بیسموت شهرت یافتند که با فرمول کلی زیر مشخص می‌شوند:

$$A_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3} = (\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-} \quad (1)$$

که در این فرمول A کاتیون یک، دو یا سه ظرفیتی با شعاع یونی بزرگ مثل ($\text{Bi}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{K}^{+}$) است. همچنین B کاتیونی با شعاع یونی کوچک مثل ($\text{W}^{6+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Fe}^{2+}$) است و m عددی صحیح از یک تا

هشت است و یا عددی کسری مانند $\frac{3}{2}$ ، $\frac{1}{2}$ و ... است. در ترکیب تیتانات بیسموت با فرمول شیمیایی ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), $\text{A} = \text{Bi}$, $\text{B} = \text{Ti}$ و $m = 3$ است [۴].

اریولیوس نخستین بار برای لایه اکسید بیسموت یک ساختار چارگوشی یا شبه چارگوش را پیش بینی کرد [۵]. تحقیقات بعدی نشان داد که بیشتر ترکیبات اریولیوس دارای ساختار راست‌لوزی در فاز فروالکتریک هستند [۶]. بیسموت تیتانات شبیه فازهای دیگر اریولیوس نیست بلکه یک ترکیب دارای ساختار راست‌لوزی و ابعاد سلول واحد در این ساختار $a = 5.450 \text{ \AA}$, $b = 5.4059 \text{ \AA}$ و $c = 32.832 \text{ \AA}$ است که زاویه‌ی بین این پارامترها را رانی و همکاران اندازه گیری کردند [۷]. سرامیک‌های ساخته شده از ترکیبات لایه‌ای $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ به دلیل اینکه قطبش پذیری آنها کم است، خواص پیزوالکتریکی خوبی ندارند. ولی ممکن است به دلیل پایداری زیاد و دمای کوری بالا (بین ۵۵۰ تا ۶۵۰ درجه

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۳۵۳۳۷۱۹۵۵، پست الکترونیکی: sina.ranjbar70911@gmail.com

۳۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شدند تا حلال‌ها و مواد آلی تبخیر شوند. این لایه نشانی را ۱۰ بار به منظور رسیدن به ضخامت دلخواه تکرار کردیم. در مرحله نهایی نمونه ساخته شده در دماهای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت در کوره باز پخت شد.

خواص ساختاری لایه‌ها به وسیله‌ی پراش‌سنج پرتو ایکس با مدل 8-Advance Bruker $\text{CuK}\alpha 1 \lambda = 0.15406\text{nm}$ اندازه‌گیری شدند. ریخت‌شناسی سطح با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VP 1450 اندازه‌گیری شد. همچنین خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از UV-Visible 1800 Shimadzu اندازه‌گیری شدند.

بحث و برداشت

به منظور شناسایی فاز لایه‌ی نازک بیسموت تیتانات از طرح پراش پرتو ایکس بهره گرفتیم. شکل ۲ بیانگر الگوی پراش پرتو X لایه نازک بیسموت تیتانات است که در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۱ ساعت بازپخت شد. الگوی پراش مؤید تشکیل فاز بلوری $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ با ساختار راست‌لوزی با پارامترهای شبکه $a = 5.44 \text{ \AA}$, $b = 3.21 \text{ \AA}$, $c = 5.41 \text{ \AA}$ [۱۰]. در دمای 600°C علاوه بر فاز اصلی پروسکایت، فاز اضافی پیروکلر دیده می‌شود. با توجه به رابطه‌ی شر [۱۱] (رابطه‌ی ۲) و قله‌ی اصلی فاز ایجاد شده در صفحه (۱۱۷)، می‌توان به اندازه بلورک‌های ایجاد شده در لایه نازک پی برد.

$$D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta \quad (2)$$

که در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس به کار برده شده، β پهنای نصف بیشینه‌ی قله‌ی اصلی (FWHM) و θ زاویه پراش پرتو ایکس است. بنابر این رابطه، اندازه‌ی بلورک‌ها برای لایه‌ی نازک بیسموت تیتانات در دمای 600°C حدود ۱۶ نانومتر محاسبه شد.

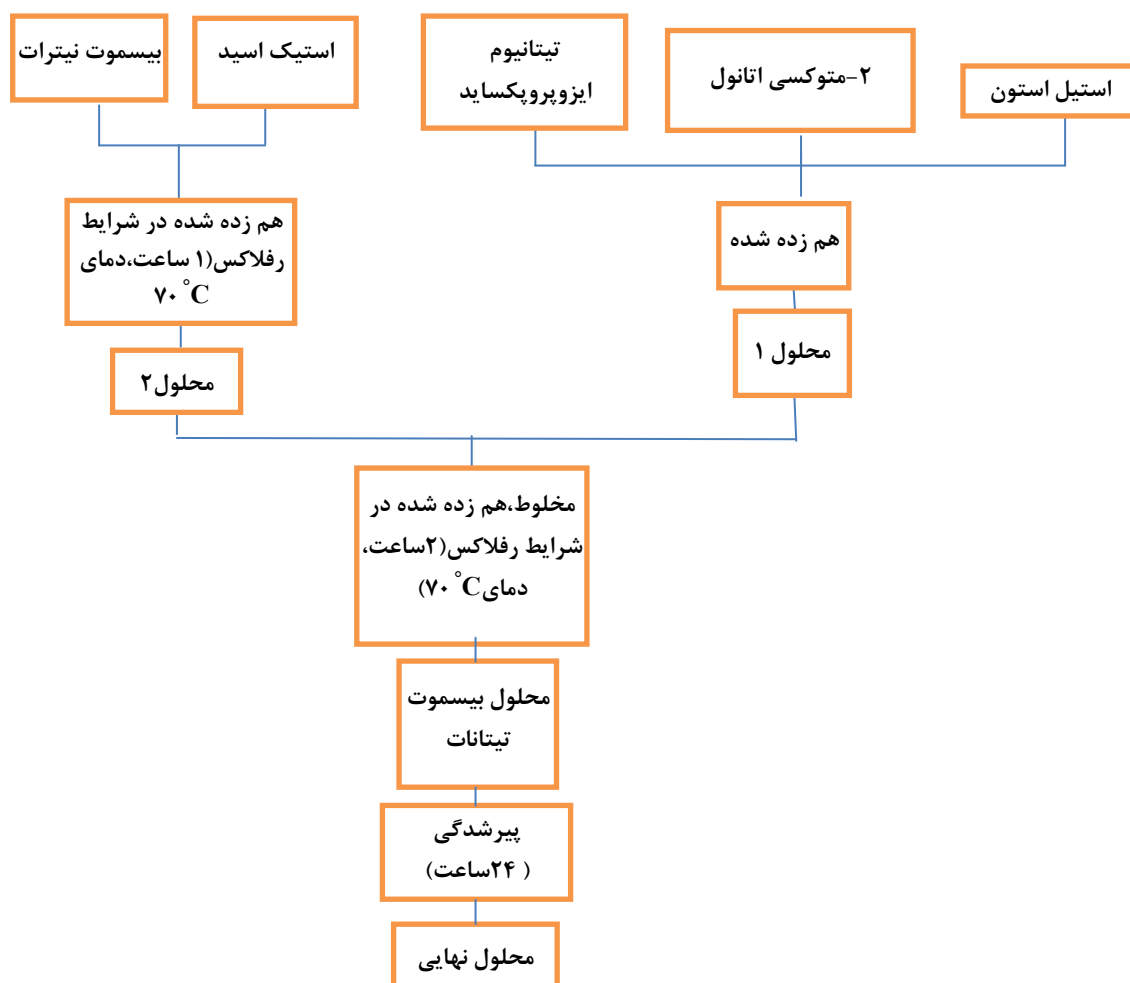
سلسیوس) از سرامیک‌های پیزوالکتریک مهم باشند [۸]. ساخت لایه‌های نازک فروالکتریک به سه روش اصلی انجام می‌شود که عبارتند از: لایه‌نشانی بخار فیزیکی، لایه‌نشانی بخار شیمیایی، سل-ژل. از لایه‌های نازک فروالکتریک به منظور بهره‌برداری از خواص منحصر به فرد الکتروپتیکی، پیروالکتریکی و پیزوالکتریک استفاده می‌شود [۹]. در این پژوهش لایه‌های نازک BIT را روی بستر شیشه‌ای با روش سل-ژل تهیه کرده‌ایم. همچنین خواص اپتیکی و ساختاری لایه‌ها نازک BIT مورد بررسی قرار گرفتند.

شرح روش کار

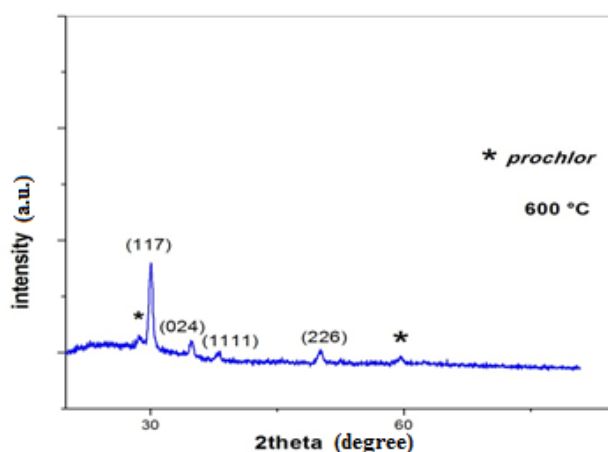
ترکیبات مورد استفاده در ساخت نمونه‌ی لایه نازک بیسموت تیتانات در این پژوهش در جدول ۱ زیر ذکر شده است: به منظور تهیه‌ی سل اولیه، بیسموت نیترات در استیک اسید گلاسیال با نسبت مولی مشخص حل شده و به مدت ۱ ساعت در دمای 70°C درجه سانتیگراد با هم زن مغناطیسی در شرایط بازتابی هم زده می‌شود. پس از حل شدن کامل نیترات بیسموت در استیک اسید یخچالی سل اولیه تا دمای اتاق سرد شد. سپس به صورت جداگانه سل ثانویه را از حل کردن تیتانیوم ایزوپروپوکساید در ۲-متوکسی اتانول تهیه کردیم در این مرحله مقداری استیل استون به عنوان پایدار کننده به محلول اضافه شد. سپس سل ثانویه را به سل اولیه اضافه کردیم و محلول نهایی به مدت ۲ ساعت در شرایط بازتابی در هم زن مغناطیسی هم زده می‌شود تا سل نهایی زرد شفاف حاصل شود. غلظت نهایی محلول 0.2 M است. در شکل ۱ به صورت نمایی مراحل ساخت سل بیسموت تیتانات نشان داده شده است. سپس این محلول روی بسترهای شیشه‌ای که از قبل آماده شده بودند به روش پوشش خار مانند لایه‌نشانی شدند. سرعت لایه‌نشانی 3000 دور در دقیقه و مدت آن ۳۰ ثانیه انتخاب شد. پس از هر مرحله لایه‌نشانی، لایه‌ها در دمای

جدول ۱ ترکیبات مورد استفاده برای ساخت سل بیسموت تیتانات

نام ماده	فرمول شیمیایی	مشخصات وزنی	درصد خلوص
تیتانیوم ایزوپروپوکساید	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	gr/mol ۲۸۴.۲۱۵	٪۹۹.۹
بیسموت نیترات	$\text{Bi}_5\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_{22}$	gr/mol ۱۴۶۱.۹۹	٪۹۹.۹
استیک اسید گلاسیال	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	g/cm ³ ۱.۰۵	٪۹۹.۹
۲-متوکسی اتانول	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	g/cm ³ ۰.۹۶۵	٪۹۹.۹
استیل استون	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	g/cm ³ ۰.۹۸	



شکل ۱ طرح شماتیک مراحل ساخت سل بیسموت تیتانات.



شکل ۲ طرح پراش پرتو X لایه نازک بیسموت تیتانات باز پخت شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت.

شده در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد است. چنانکه از تصاویر SEM برداشت می‌شود، لایه نانوساختار بوده و از یکنواختی

شکل ۳ نشان دهنده‌ی تصویر SEM پوشش نانو ساختار لایه‌ی نازک بیسموت تیتانات روی زیر لایه‌ی شیشه‌ای بازپخت

خوبی برخوردار است، و اندازه‌ی ذرات برای نمونه بیسموت تیتانات حدود ۳۰ نانومتر است.

به منظور بررسی خواص اپتیکی لایه‌ی نازک بیسموت تیتانات، از بیناب تراگیسل به وسیله‌ی بیناب‌سنج استفاده شد. شکل ۴ بیناب تراگیسلی لایه‌ی نازک بیسموت تیتانات را در طول موج‌های مختلف نشان می‌دهد. با استفاده از این نمودار می‌توان اطلاعات زیادی در مورد ویژگی‌های اپتیکی مانند ضریب جذب، ضریب شکست در طول موج‌های مختلف به دست آورد [۱۲].

شکل ۴ نشان می‌دهد که لایه‌ی نازک ساخته شده دارای خاصیت عبوری بالا و قله‌های تداخلی است که دلالت بر یکنواختی بالای آن دارد [۱۳]. همچنین نشان می‌دهد که در گستره‌ی نور مرئی دارای عبور بالا در حدود ۸۵٪ است که همخوانی خوبی با دستاوردهای مشابه دارد [۱۴]. همچنین با استفاده از این نمودار به دلیل داشتن نقاط بیشینه و کمینه‌ی مشخص، می‌توان پارامترهای اپتیکی را محاسبه کرد. در این پژوهش برای محاسبه‌ی پارامترهای اپتیکی مانند ضریب جذب

و ضریب دی‌الکتریک از روش سان پل استفاده کردیم [۱۲]. ضریب شکست n ، لایه‌ی نازک بیسموت تیتانات در ناحیه‌ی تداخلی با استفاده از روش سان پل بدست می‌آید [۱۲].

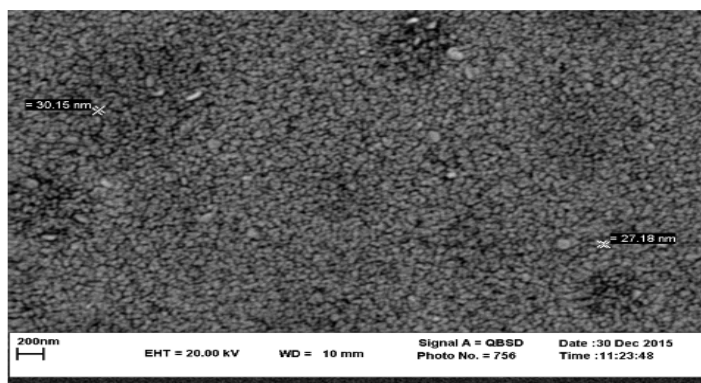
$$n = [N^2 + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (۳)$$

$$N = 2sT + s^2 + 1/2 \quad (۴)$$

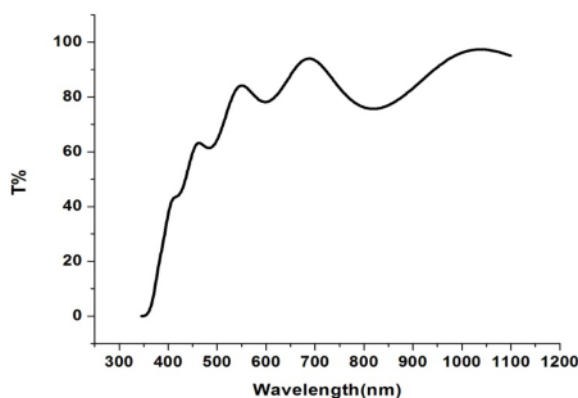
که s ضریب شکست زیر لایه و T برابر است با

$$T = T_{\max} - T_{\min} / T_{\max} T_{\min} \quad (۵)$$

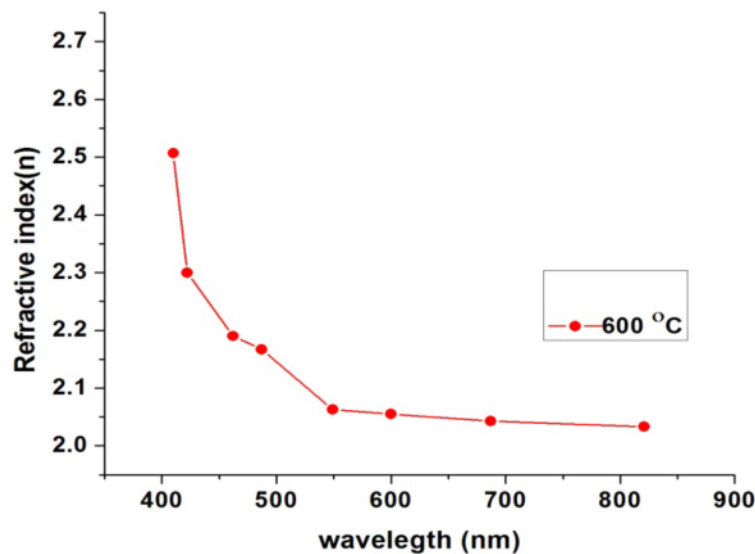
در شکل ۵ تغییرات ضریب شکست با طول موج در گستره‌ی ۴۰۰-۸۰۰ نانومتر نشان داده شدند، تغییر ضریب شکست با طول موج برای لایه‌های نازک ساخته شده در دمای مختلف در شکل ۵ نشان داده شد. به طور کلی می‌توان گفت که با افزایش طول موج ضریب شکست لایه‌ها کاهش می‌یابد، همچنین بیشترین مقدار ضریب شکست مربوط به طول موج ۴۱۰ نانومتر است که مقدار آن را ۲٫۵۰۷ نشان می‌دهد که با مقادیر ضریب شکست در لایه‌ها همخوانی خوبی با گزارشات مشاهده شده دارد [۱۳].



شکل ۳ تصویر SEM لایه نازک بیسموت تیتانات باز پخت شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد.



شکل ۴ طیف عبوری لایه نازک بیسموت تیتانات بازپخت شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد.



شکل ۵ تغییرات ضریب شکست با طول موج برای لایه نازک بیسموت تیتانات در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد.

$$k = \alpha\lambda/4\pi \quad (۸)$$

که شکل ۷ نشان دهنده‌ی ضریب خاموشی لایه نازک بر حسب طول موج. مقدار k برای لایه‌ی نازک مقدار کوچکی است که این مقدار برای طول موج‌های کوچک به سرعت افزایش می‌یابد. که ممکن است ناشی از پراکندگی باشد. همچنین با محاسبه‌ی n و k می‌توان بخش حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک ϵ_1 و ϵ_2 را محاسبه کرد. برای محاسبه از روابط زیر استفاده شد.

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (۹)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (۱۰)$$

تغییرات ϵ_1 بر حسب انرژی فوتون برای لایه نازک بیسموت تیتانات بازپخت شده در دمای مختلف در شکل ۸ نشان داده شده است. بخش حقیقی تابع دی الکتریک روند افزایشی را با افزایش انرژی نشان می‌دهد. بخش حقیقی در طول موج‌های بلند تغییرات خطی کمی دارد، ولی در ناحیه‌ی جذب و در طول موج‌های کوتاه‌تر به دلیل برهم‌کنش شدید بین الکترون و فوتون این تغییرات بیشتر است. اندازه‌ی بخش حقیقی تابع دی الکتریک از بخش موهومی آن بیشتر است. این عددها نشان دهنده‌ی این است که نمونه‌های ساخته شده، دی الکتریک خوبی هستند [۱۵].

از طرف دیگر ضخامت نمونه با استفاده از رابطه‌ی (۶) برای دو بیشینه‌ی مجاور (و یا دو کمینه مجاور) محاسبه شد.

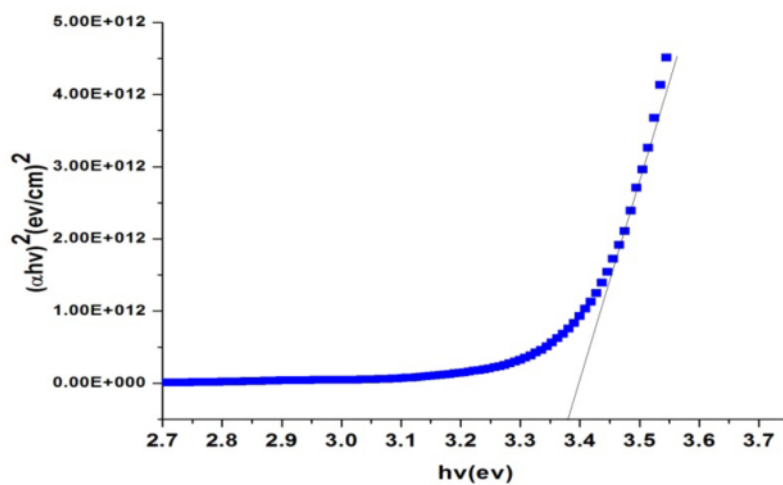
$$d = \lambda_1\lambda_2/2(\lambda_1n_2 - \lambda_2n_1) \quad (۶)$$

ضخامت نمونه‌ها با استفاده از معادله‌ی ۶ اندازه‌گیری شد که برای لایه‌ی نازک بیسموت تیتانات در دمای ۶۰۰ °C برابر ۶۰۸ nm را نشان می‌دهد. از دیگر پارامترهای مهمی که از طیف عبوری قابل محاسبه است می‌توان به گاف نواری اشاره کرد که از برونیایی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ محاسبه شد. با فرض کوچک بودن انرژی فونون‌ها نسبت به فوتون‌های فرودی ($h\nu$)، رابطه‌ی ضریب جذب و گاف نواری به صورت زیر است:

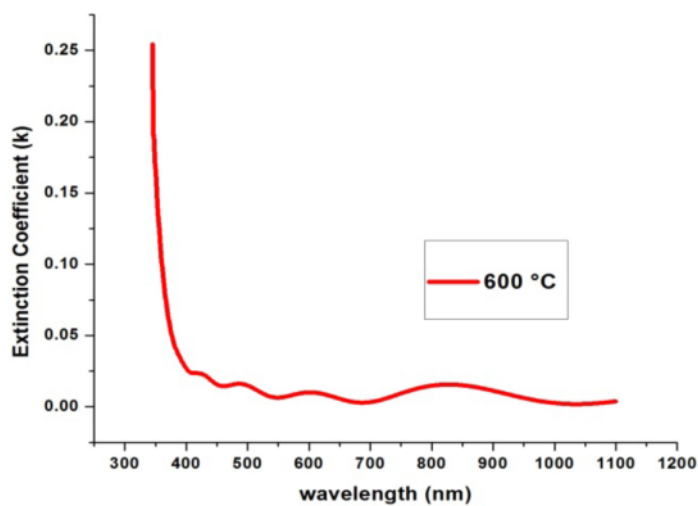
$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^r \quad (۷)$$

در این رابطه B ، ثابتی مستقل از انرژی، E_g گاف نواری اپتیکی و r ثابتی است که مشخص کننده‌ی نوع گذار اپتیکی است، و مقدار آن برای گذار مستقیم برابر ۲ و برای گذار غیر مستقیم برابر است با ۰/۵. در شکل ۶ گاف نواری اپتیکی لایه‌ی نازک بیسموت تیتانات داده شده است.

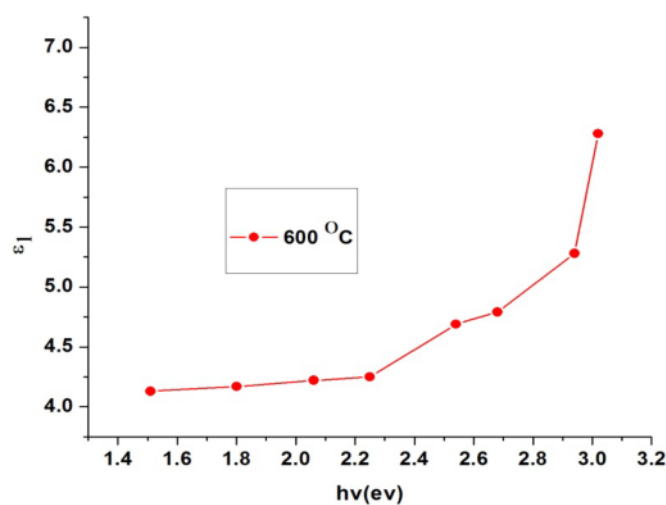
مشاهده می‌شود گاف نواری اپتیکی لایه نازک بیسموت تیتانات نشان داده شده است. این گاف نواری برابر است با ۳/۳۷ eV. که توافق خوبی با کارهای انجام شده دارد [۱۶، ۱۵]. ضریب خاموشی لایه‌ها با استفاده از رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:



شکل ۶ منحنی تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv .



شکل ۷ نمایش ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای لایه نازک بیسموت تیتانات



شکل ۸ نمودار تغییرات ϵ_1 بر حسب انرژی فوتون برای لایه‌ی نازک بیسموت تیتانات در دماهای مختلف.

برداشت

در این پژوهش ساخت لایه‌ی نازک بیسموت تیتانات و خواص ساختاری و اپتیکی آن بررسی شدند. طرح پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که لایه‌های نازک بیسموت تیتانات دارای ساختار اورتورومبیک است و با استفاده از رابطه‌ی شرر اندازه بلورک‌ها برای دمای ۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد حدود ۱۶ نانومتر محاسبه شد. از تصاویر SEM نتیجه می‌شود که برای نمونه‌ی بیسموت تیتانات سطح دارای یکنواختی خوبی است و نیز اندازه ذرات در گستره‌ی ۲۵-۳۰ نانومتر برای نمونه‌ی بیسموت تیتانات تغییر می‌کند. بیناب عبوری در دمای مختلف برای لایه نازک بیسموت تیتانات نشان دهنده این است، نمونه در گستره‌ی مرئی شفاف است. مقدار گاف‌نوری محاسبه شده در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد ۳/۳۷ eV محاسبه شد. مقدار ضریب شکست (n) و ضخامت لایه‌ها از روش سان پل محاسبه شدند، و مشاهده شد که ضریب شکست با افزایش طول موج کاهش می‌یابد. مقادیر ضریب خاموشی و تابع دی‌الکتریک برای لایه‌ی نازک بیسموت تیتانات در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد اندازه‌گیری شد و بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک بر حسب انرژی فوتون رسم شد که با افزایش انرژی مقدار بخش حقیقی افزایش می‌یابد. همچنین این مقادیر تابع دی‌الکتریک نشان‌دهنده این است، که نمونه‌ها دارای خاصیت دی‌الکتریکی خوبی هستند.

مراجع

- [4] Yao W. F., Wang H., Xu X. H., Cheng X. F., Huang J., Shang S. X., Wang M., "Photocatalytic property of bismuth titanate $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ crystals", *Applied Catalysis A: General*, 243(1) (2003) 185-190.
- [5] Aurivillius B., "Dielectric relaxation in layered oxides of the Aurivillius phase family", *Ark kemi*, 1 (1949) 463.
- [6] Subbarao E. C., "Ferroelectricity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and its solid solutions", *Physical Review*, 122(3) (1961) 804.
- [7] Rae A. D., Thompson J. G., Withers R. L., Willis A. C., "Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$." *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 46(4) (1990) 474-487.
- [8] W.A.S S.L. Swartz, Biggers J.V., *ferroelectrics*, 38 (1981) 765
- [9] Safari R. K. P. a. V. F. J. A., "Ferroelectric ceramics: Processing, properties and applications", *J Am Ceram Soc*, vol. 92(4), pp. 626-720, (2007).
- [10] Madeswaran S., Giridharan N. V., Jayavel R., "Sol-gel synthesis and property studies of layered perovskite bismuth titanate thin films", *Materials chemistry and physics*, 80(1) (2003) 23-28.
- [11] Patterson A. L., "The Scherrer formula for X-ray particle size determination", *Physical review*, 56(10) (1939) 978.
- [12] Swanepoel R., "Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films", *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 17(10) (1984) 896.
- [13] Jia C. H., Chen Y. H., Zhang W. F., "Optical properties of aluminum-, gallium-, and indium-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films" (2009).
- [14] Chia W. K., Chen Y. C., Yang C. F., "Electrical and Optical Characteristics of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Film on Indium-Tin-Oxide/Glass", *Japanese journal of applied physics*, 45(6R) (2006) 5087.
- [1] Scott J. F., "Applications of modern ferroelectrics", *science* 315 (5814) 954-959.
- [2] Zhang W. F., Zhang M. S., Yin Z., Gu Y. Z., Du Z. L., Yu B. L., "Large third-order optical nonlinearity in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films by pulsed laser deposition. *Applied physics letters*", 75 (1999) 902.
- [3] Aurivillius B., "Mixed Bismuth Oxides With Layer Lattices. 2. Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ". *Arkiv for kemi*, 1(6) (1950) 499-512.

- [16] Cao Z., Ding A., He X., Cheng W., Qiu P., "Optical properties of BNT thin films grown on Pt/Ti/SiO₂/Si (100) substrates by a CSD processing", *Journal of crystal growth*, 270(1) (2004) 168-173.
- [15] Jia C., Chen Y., Ding L., Zhang W., "Effect of incorporating nonlanthanoidal indium on optical properties of ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ thin films.", *Applied Surface Science*, 253(24) (2007) 9506-9512.