

بررسی ویژگی‌های فیزیکی نانوذرات تیتانات زیرکونات سرب خالص و آلائیده شده با باریم، سنتز شده به روش سل-ژل احتراقی

غلامحسین خرمی^{۱*}، بی بی ملیحه موسوی^۱، محمد علی نژاد مفرد^۲

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بجنورد، بجنورد، ایران

۲- گروه ریاضی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بجنورد، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۵/۱۸، نسخه نهایی: ۱۴۰۲/۷/۱۲)

چکیده: در این پژوهش، نانوذرات تیتانات زیرکونات سرب خالص و آلائیده شده با باریم به روش سل-ژل احتراقی سنتز شده و ویژگی‌های ساختاری، نوری و الکتریکی آنها بررسی گردید. نتایج بررسی‌های ساختاری نشان داد که نمونه‌ها دارای ساختار بلوری چارگوشی با اندازه بلورک‌های حدود ۲۰ تا ۳۰ نانومتر هستند. برای محاسبه ثابت‌های شبکه و میانگین اندازه نانو بلورک‌ها به ترتیب از روش‌های کوهن و نمودار اندازه-کرنش استفاده شد. از میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری و روبشی برای تعیین اندازه و ریختار نانوذرات استفاده گردید که بر این اساس اندازه دانه‌ها حدود ۲ الی ۳ میکرومتر است. ویژگی‌های نوری نمونه‌ها بر پایه روابط کرامرز-کرونیک و بیناب-های تبدیل فوریه فروسرخ تعیین شد. گاف نوری نمونه‌ها براساس رابطه کوبلکا-مونک حدود ۳/۵ الکترون ولت برآورد شد. ثابت دی-الکتریک نمونه‌های خالص و آلائیده به ترتیب ۱۰۵۰ و ۵۷۰ در بسامد ۱۰۰ هرتز بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: تیتانات زیرکونات سرب؛ نانوذرات؛ سل-ژل احتراقی؛ روش کوهن؛ روابط کرامرز-کرونیک.

مقدمه

در دهه‌های گذشته، مواد پیزوالکتریک به دلیل دارا بودن ویژگی‌های قابل توجه در شاخه‌های گوناگون صنعت چون پزشکی، نظامی و الکترونیک به طور گسترده به کار رفته‌اند [۱]. در این بین، خانواده تیتانات زیرکونات سرب (PZT) به دلیل داشتن ضریب جفت شدگی الکترومکانیکی بالا و همچنین ثابت پیزوالکتریک بالا بسیار مورد توجه است [۲]. به دلیل نگرانی دانشمندان از آثار مخرب سرب بر محیط زیست، در سال ۲۰۰۳ اتحادیه اروپا تیتانات زیرکونات سرب را از مواد خطرناکی که باید با مواد سازگار با محیط زیست جایگزین شوند، معرفی کرد [۳-۵]. اگر چه جامعه علمی به این دلیل در پی مواد پیزوالکتریک بدون سرب با ویژگی‌های قابل مقایسه با PZT بوده است، پژوهش‌های اخیر ابن محمد و همکارانش پیرامون آثار زیست محیطی مواد پیزوالکتریک نشان داد که PZT نسبت به برخی از جایگزین‌های بدون سرب فعلی چون سدیم

پتاسیم نیوبایت و سدیم بیسموت تیتانات از نظر زیست محیطی بی خطرتر است [۶]. روش معمول برای تهیه پودر PZT، روش حالت جامد است که در آن از اکسیدهای تیتانیوم، زیرکونیوم و سرب استفاده می‌شود. این روش مشکل‌هایی چون دمای تکلیس بالا، تغییرات فاز زیاد طی مخلوط کردن اکسیدها و عدم تناسب عنصری دارد [۱]. برای رفع این مشکل‌ها باید دمای گرمادهی تا حد امکان، پایین آورده شود تا سرب از ترکیب فرار نکرده و کیفیت فراورده پایانی بهبود یابد. با روش‌های شیمیایی چون سل-ژل و هم‌رسوبی می‌توان افزون بر پایین‌تر آوردن دمای تکلیس، اندازه ذرات را نیز کاهش داد که منجر به چگالش بهتر سرامیک‌های نهایی می‌شود [۷]. به دلیل کاربرد بودن PZT در صنعت، پژوهش‌های بسیاری برای بالا بردن عملکرد سرامیک‌های تیتانات زیرکونات سرب انجام شده است. پژوهشگران نشان دادند که با جایگزینی جزئی کاتیون-های مختلف در ساختار بلوری PZT، می‌توان ضرایب

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۵۶۴۵۵۷۱۹، پست الکترونیکی: khorrani1983@gmail.com

$$(۲) \quad \frac{\text{اسید سیتریک}}{\text{کاتیون های قلزی}} = ۲/۵ \quad \text{و} \quad \frac{\text{اسید سیتریک}}{\text{اسید نیتریک}} = ۱/۳$$

محلول‌های کاتیون‌ها به آرامی به محلول پایه افزوده و پس از رساندن pH محلول به ۷ با آمونیوم، برای یکنواختی محلول به مدت ۲ ساعت تقطیر شد. سل به دست آمده با گرمادهی در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به ژل تبدیل شده و سپس فرایند سوختن ژل در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد انجام شد. پودر سیاه رنگ به دست آمده از احتراق، پس از آسیاب کردن، در کوره الکتریکی ۵۰۰ درجه سانتیگراد با آهنگ ۴ درجه بر دقیقه به مدت ۴ ساعت تکلیس شد تا نانوذرات مورد نظر شکل گیرند. برای اندازه‌گیری ویژگی‌های سرامیکی، نانوپودرهای سنتز شده با پرس هیدرولیکی در فشار ۲۵۰ مگاپاسکال به شکل قرص‌های استوانه‌ای به قطر ۱۱ میلی متر درآمدند. سپس آنها به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد تفجوشی شدند.

رفتار گرمایی و فرایند تشکیل ساختار پروسکایت با گرما وزن سنجی (TGA) بررسی گردید. برای تعیین ساختار بلوری از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل ADVANCE-BRUKER D8 استفاده شد. ریختار نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Leo 912AB و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Leo 1450VP بررسی شد. به منظور مشخصه یابی نوری، از دستگاه‌های بیناب سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) و نورسنج فرابنفش- مرئی (UV-Vis) مدل Shimadzo-1800 استفاده گردید.

بحث و بررسی

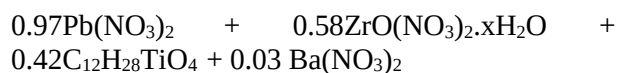
برای بررسی فرایند تکلیس و انتخاب دمای مناسب آن، از روش گرما وزن سنجی (TGA) استفاده شد. نمودار TGA خاکستر به دست آمده از احتراق در شکل ۱ آورده شده است که نمودار کاهش جرم و آهنگ کاهش جرم را بر حسب دما در گستره‌ی دمای اتاق تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. چنان‌طور که دیده می‌شود، سه ناحیه کاهش جرم مجزا در گستره-های دمای اتاق تا ۲۸۰ درجه سانتیگراد، ۲۸۰ تا ۴۱۰ سانتیگراد و ۴۱۰ تا ۴۸۰ سانتیگراد وجود دارد که به ترتیب مربوط به تبخیر حلال‌ها، تجزیه مواد آلی و شکل‌گیری ساختار پروسکایت هستند. پس از دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد تغییرات محسوسی در کاهش وزن مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده تشکیل کامل ساختار پروسکایت است. برای بررسی بیشتر بر

پیزوالکتریکی آن را بهبود بخشید. از جمله عناصری که در این راستا بررسی شده است می‌توان به Nd, Zn, Sr, Mg, Mn و Ba اشاره کرد [۶-۱۰]. تیتانات زیرکونات سرب همچنین یک ماده ممکن برای دستگاه‌های الکترونیکی نوری است که از جمله کاربردهای آن می‌توان به محدودکننده‌های نوری، نوربندها و آشکارسازهای متمرکزکننده خودکار اشاره کرد [۱۱]. یک مزیت مهم مواد بر پایه PZT تولید ارزان و راحت آنها به عنوان قطعه‌های نورتاب برای استفاده در نمایشگرهاست [۱۲]. از این رو، برای تطبیق ویژگی‌های نورتایی با نیازهای مختلف، تیتانات زیرکونات سرب به عنوان شبکه میزبان انتخاب شده و با یون‌های مختلف آلائیده می‌شود. برخلاف پژوهش‌های بسیار پیرامون ویژگی‌های پیزوالکتریکی تیتانات زیرکونات سرب خالص و آلائیده، توجه کمی به ویژگی‌های نوری این مواد شده است.

از آنجا که گزارشی پیرامون اثر باریم بر ویژگی‌های نوری نانوپودر تیتانات زیرکونات سرب نیافتیم، در این پژوهش برای نخستین بار، اثر باریم بر ویژگی‌های ساختاری، نوری و الکتریکی نانوپودر تیتانات زیرکونات سرب با فرمول شیمیایی $(\text{Pb}_{0.97}\text{Ba}_{0.03})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ بررسی شد.

روش تجربی

در این پژوهش، نانوذرات تیتانات زیرکونات سرب خالص و آلائیده با باریم $(\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3)$ با $x=0, 0.03$ به روش سل-ژل احتراقی سنتز شدند. از نیترات سرب $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ، اکسی نیترات زیرکونیوم $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ، ایزوپروپوکسید تیتانیوم $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{TiO}_4$ و نیترات باریم $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ به عنوان پیش‌ماده و همچنین از اسیدهای سیتریک و نیتریک نیز به ترتیب به عنوان عامل پلیمرساز و پایدارکننده استفاده گردید. همه پیش‌ماده‌ها با درجه خلوص ۹۸ درصد از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شدند. نمونه‌ها بر پایه واکنش کلی زیر تشکیل شدند:



برای تهیه محلول‌های کاتیون‌ها، مقدار مناسب از هریک از پیش‌ماده‌ها بر اساس رابطه بالا توزین و به طور جداگانه حل شد. محلول لازم برای تهیه نیز از مخلوط اسید سیتریک و اسید نیتریک تهیه شد؛ نسبت اسیدها از رابطه زیر تعیین گردید:

محاسبه شیب خط برازش شده بر آن، انرژی فعال‌سازی را محاسبه کرد. انرژی فعال‌سازی تشکیل ساختار پروسکایت برای نانوذرات تیتانات زیرکونات سرب سنتز شده، 300 kJmol^{-1} به دست آمد. در پژوهش‌های دیگران، این عدد بین ۲۹۵ تا 494 kJmol^{-1} گزارش شده که این تفاوت به علت استفاده از پیش‌ماده‌ها و روش‌های ساخت متفاوت است [۱۴، ۱۵]. نتایج TGA نشان می‌دهد که کمترین دمای تکلیس مورد نیاز برای شکل‌گیری ساختار بلوری حدود 500°C درجه سانتیگراد است. از این رو، دمای 500°C درجه سانتیگراد برای تکلیس انتخاب گردید.

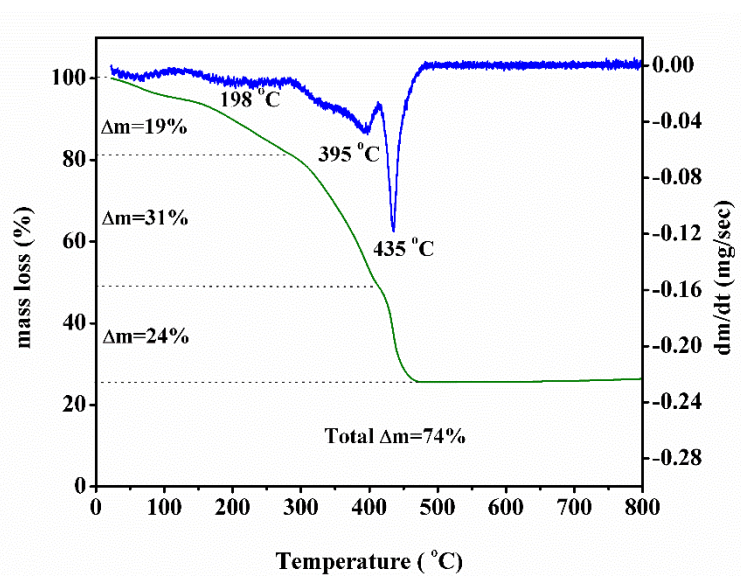
روی سینیتک تشکیل ساختار پروسکایت، انرژی فعال‌سازی این فرآیند با روش کوثر-ردفرن محاسبه شد [۱۳]:

$$\ln\left(-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left\{\frac{AR}{\beta E_a}\left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right)\right\} - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

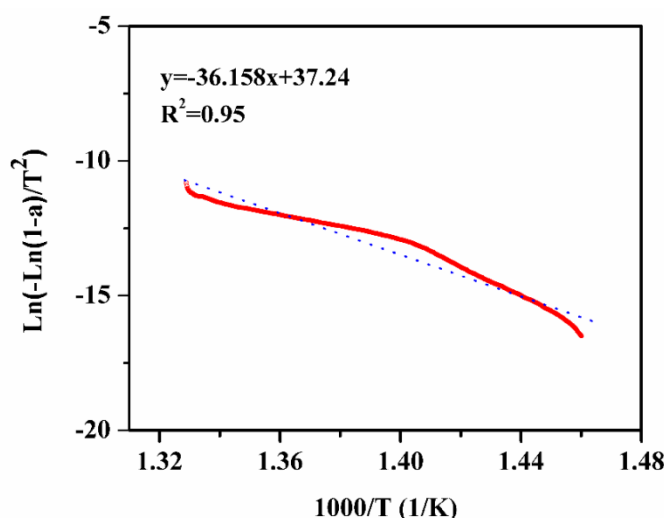
که R و T به ترتیب ثابت جهانی گازها و دما بر حسب کلون هستند و α از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_F} \quad (4)$$

در اینجا m_0 ، m_T و m_F به ترتیب جرم ماده در آغاز واکنش، در دمای T و در پایان واکنش هستند. چنان که در شکل ۲ آورده شده است، می‌توان با رسم طرف چپ رابطه (۳) بر حسب T^{-1}



شکل ۱ نمودار TGA خاکستر تیتانات زیرکونات سرب سنتز شده.



شکل ۲ نمودار محاسبه انرژی فعال‌سازی.

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (5)$$

که λ طول موج پرتوی ایکس به کار رفته، θ زاویه قله پراش و h و k و l شاخص های میلر آن قله هستند. بیشتر خطاهای سامان مند با $\cos^2 \theta$ متناسب هستند [۱۶]. با وارد کردن تابع خطا داریم:

$$\sin^2 \theta - \frac{\lambda^2(h^2 + k^2)}{4a^2} - \frac{\lambda^2 l^2}{4c^2} = -2K \sin \theta \cos^2 \theta \quad (6)$$

که با بازنویسی آن و وارد کردن متغیرهای جدید می شود:

$$\sin^2 \theta = A\delta + B\gamma + C\alpha \quad (7)$$

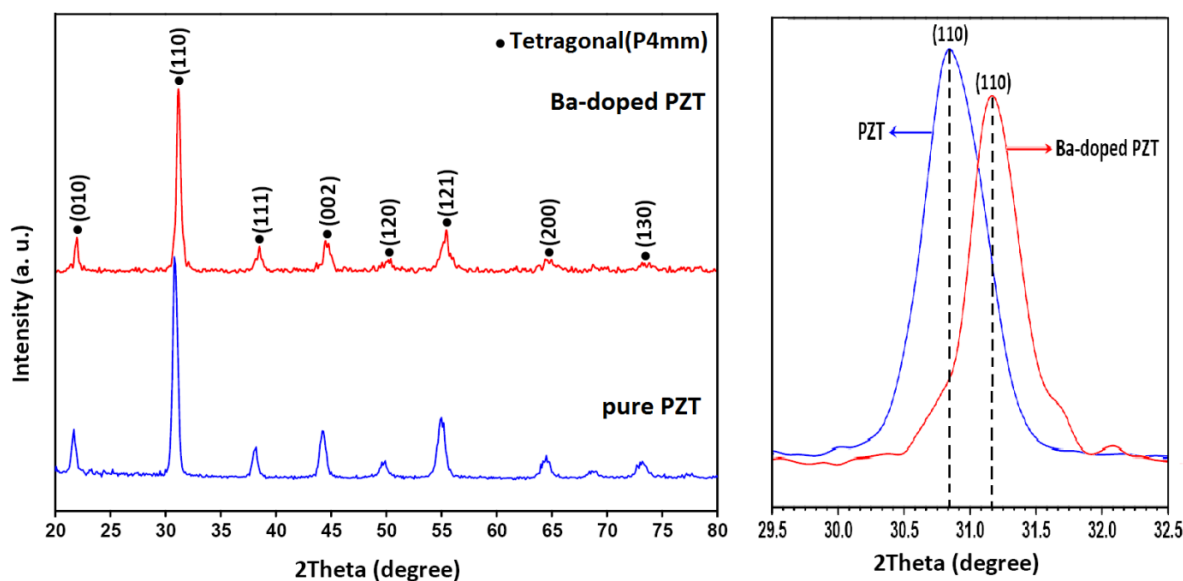
که در آن

$$C = \frac{\lambda^2}{4a^2}, \alpha = h^2 + k^2, B = \frac{\lambda^2}{4c^2}, \gamma = l^2, A = -2K, \delta = \sin \theta \cos^2 \theta \quad (8)$$

مقادیر A ، B و C به روش کمترین مربعات با استفاده از نرم افزار متلب محاسبه و به کمک آن ها، ثابت های شبکه به دست آمدند (جدول ۱). دو عامل اصلی اندازه بلورک ها و کرنش شبکه در پهن شدن قله های براگ نقش دارند که با استفاده از روش نمودار اندازه-کرنش (SSP) و رابطه زیر می توان هر دو را محاسبه کرد [۳، ۷، ۱۸]:

$$(d_{hkl} \beta \cos \theta)^2 = \frac{K}{D} (d_{hkl}^2 \beta \cos \theta) + \varepsilon^2 / 4 \quad (9)$$

الگوهای پراش پرتو ایکس نانوپودرهای $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (با $x = 0.00$ و 0.3) سنتز شده در شکل ۳ آورده شده است. نتایج مشخصه یابی ساختاری نمونه ها نشان می دهد که آنها دارای ساختار بلوری چارگوشی با گروه فضایی $P4mm$ هستند و هیچ قله ی پراشی مربوط به فازهای ناخواسته و ناخالصی دیده نشد. قله های پراش نمونه ها با کارت استاندارد JCPDF با شماره ۰۷۸۴-۳۳-۰۰ همخوانی دارد [۱۵]. چنان که در شکل ۳ دیده می شود، قله ی پراش اصلی نمونه آلائیده شده به سمت زوایای بزرگتر جابه جا شده، که به دلیل تفاوت شعاع یونی کاتیون باریم ($\text{Å } 35/1$) و کاتیون سرب ($\text{Å } 49/1$) است [۶]؛ و هم چنین از شدت آن نیز کاسته شده که نشان دهنده کاهش بلورینگی و وجود بی نظمی بیشتر در ساختار است که این ها می تواند به علت افزایش کرنش شبکه و عیوب ساختاری باشد. در مشخصه یابی ساختاری، خطاهای سامان مند بسیاری به دلایل مختلف از جمله جابجایی نمونه و جذب نمونه وجود دارد [۱۶]. در این پژوهش از روش کوهن که یک روش برون یابی بر اساس روش کمترین مربعات است برای در نظر گرفتن سهم این خطاها در محاسبه ثابت های شبکه استفاده شد [۱۵]. برای ساختار بلوری چارگوشی [۱۷]:



شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس نانوپودرهای سنتز شده.

جدول ۱ خلاصه نتایج به دست آمده از مشخصه‌یابی ساختاری نانوذرات سنتز شده.

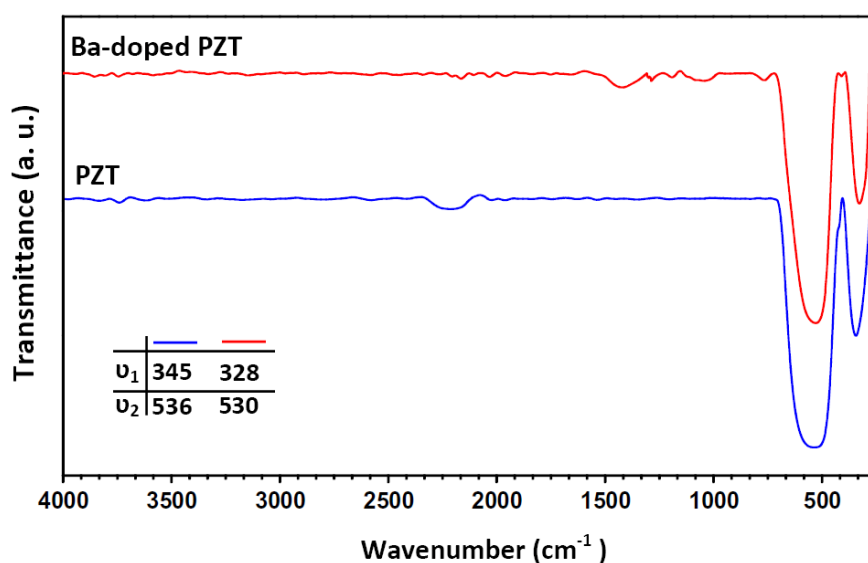
مرجع	$\rho(\text{g/cm}^3)$	ε	$10^{11} \times \delta$ ($1/\text{cm}^2$)	D (nm)	V ($\text{\AA}^3$)	ثابت شبکه		hkl	FWHM ($^\circ$)	2θ ($^\circ$)	
						c/a	a($\text{\AA}$)				
این پژوهش	۸٫۲۹	۰٫۰۲	۲٫۰۹	۲۱٫۸۵	۶۵٫۲۱	۱٫۰۱۲	۴٫۰۰۸۷	۱۱۰	۰٫۳۹۳۶	۳۱٫۰۸۶۲	PZT
این پژوهش	۸٫۱۸	۰٫۰۴	۰٫۶۹	۳۸٫۰۸	۶۵٫۶۳	۱٫۰۱۵	۴٫۰۱۲۹	۱۱۰	۰٫۳۹۳۶	۳۱٫۱۹۱۵	PZT با آلائیده Ba
[۲۵]	--	--	--	۳۳٫۵۲	--	۱٫۰۳۱	۴٫۰۰۶	۱۱۰	۰٫۲۲۹	۳۱٫۱۳	PZT
[۲۱]	--	--	--	۲۷٫۵۲	--	۱٫۰۳	۴٫۰۱۵۷	۱۱۰	۰٫۴۲۴	۳۱٫۰۵	PZT

$$\rho = \frac{nM}{N_a V} \quad (11)$$

که n تعداد اتم‌ها در یاخته یک، M جرم مولی نمونه، N_a عدد آووگادرو و V حجم یاخته یک است [۱۹].
در شکل ۴، بیناب‌های FTIR نمونه‌ها آورده شده است. در بیناب‌های هر دو نمونه، دو کمینه عبور اصلی دیده می‌شود که از مشخصه‌های ساختارهای پروسکایت است [۶، ۷، ۲۰]. این کمینه‌ها به مدهای کششی (۱۷) و خمشی (۲۷) ساختار MO_6 که M اتم زیرکونیوم و یا تیتانیوم است، مربوط می‌شود [۶]. با جایگزینی باریوم به جای سرب، این کمینه‌ها جابجا می‌شوند که این به دلیل تفاوت در جرم آن‌هاست. از روش کرامرز-کرونیک برای محاسبه ضرایب اپتیکی نمونه‌ها بر پایه داده‌های FTIR استفاده شد [۷، ۲۰، ۲۱].

که در آن، D میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها، θ زاویه براگ، β پهنا در نیم ارتفاع بیشینه قله (FWHM) بر حسب رادیان و ε کرنش شبکه هستند. با رسم نمودار $(d_{hkl}\beta \cos \theta)^2$ نسبت به $d_{hkl}^2 \beta \cos \theta$ و برازش خطی نقاط، می‌توان میانگین اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه را به ترتیب با استفاده از مقادیر شیب و عرض از مبدا خط برازش شده، محاسبه کرد. نتایج به‌دست آمده در جدول ۱ آورده شده است. چنان که دیده می‌شود، کرنش شبکه و میانگین اندازه بلورک‌ها با افزودن باریوم افزایش می‌یابند. همچنین، چگالی دررفتگی (δ) و چگالی نانوذرات سنتز شده براساس داده‌های پرتو ایکس و رابطه‌های زیر محاسبه و در جدول ۱ آورده شدند.

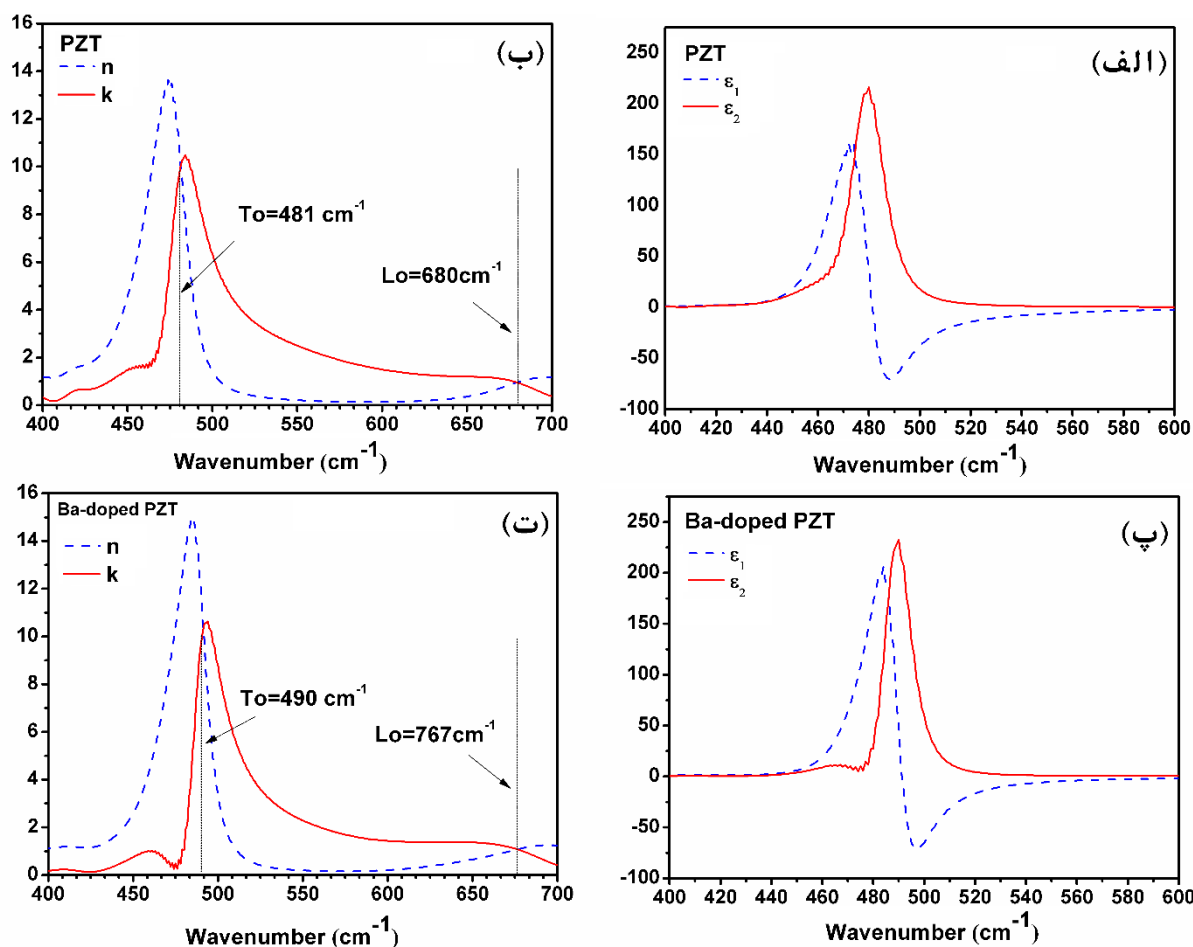
$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (10)$$



شکل ۴ بیناب‌های FTIR نانوذرات سنتز شده.

اندازه ذرات باشد. فونون‌های اپتیکی طولی (LO) و عرضی (TO) در توصیف برهمکنش نور با بلور بسیار مهم هستند. چنان که در شکل ۵ دیده می‌شود، منحنی‌های n و k در دو نقطه هم را قطع می‌کنند، نخستین نقطه که در اعداد موج کوچک‌تر قرار دارد مقدار TO و دومین نقطه تقاطع مقدار مد LO را مشخص می‌کند. خلاصه نتایج به‌دست آمده از بیناب-سنجی FTIR در جدول ۲ آورده و با گزارش‌های دیگران مقایسه شده است.

شکل ۵، نمودارهای محاسبه شده برای بخش‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک (ϵ_1 و ϵ_2)، ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) نمونه‌ها در گستره‌ی اعداد موج ۴۰۰ تا cm^{-1} ۷۰۰ را نشان می‌دهد. تابع دی‌الکتریک نشان دهنده‌ی پاسخ ماده به عوامل خارجی است. قله‌ای که در نمودارهای ϵ_2 و k وجود دارد، نشان می‌دهد که در آن بسامدها، بیشترین اتلاف در ماده وجود دارد، با افزودن باریم، این قله کمی جابه‌جا شده است که می‌تواند به علت اختلاف شعاع یونی و تغییر



شکل ۵ نمودار ضرایب نوری بر حسب عدد موج برای نانوپودرهای (الف و ب) تیتانات زیرکونات سرب خالص و (پ و ت) آلاپیده شده با باریم.

جدول ۲ خلاصه نتایج به دست آمده از روابط کرامرز-کرونیک.

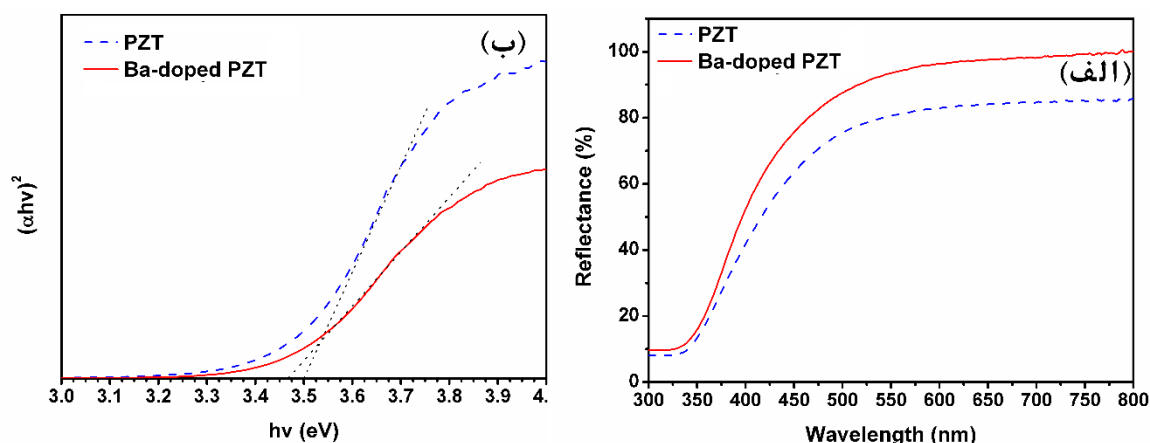
مرجع	ضریب شکست (n)	مد اپتیکی عرضی (cm^{-1})	مد اپتیکی طولی (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	ν_1 (cm^{-1})	
این پژوهش	۱/۱۹	۴۸۱	۶۸۰	۵۳۶	۳۵۴	PZT
این پژوهش	۱/۱۲	۴۹۰	۷۶۷	۵۳۰	۳۲۸	Ba آلاپیده PZT
[۲۲]	--	۵۰۱	۷۷۱	۵۵۲	--	PZT
[۲۱]	--	۴۹۷	۶۷۹	۵۳۶	--	PZT
[۷]	--	۴۹۸	۶۷۶	۵۴۰	۳۴۶	Mn آلاپیده PZT

به دلیل پراکندگی بالا در نانوذرات، مناسب‌تر است که از روش بیناب‌سنجی بازتابی پخشی برای بررسی ویژگی‌های نوری و برآورد گاف نوری نانوذرات استفاده کرد. در شکل ۶ الف، بیناب بازتاب نمونه‌ها آورده شده است. برای محاسبه گاف نوری نانوذرات سنتز شده، از روش کوبلکا-مونک و رابطه تاوک استفاده شد.

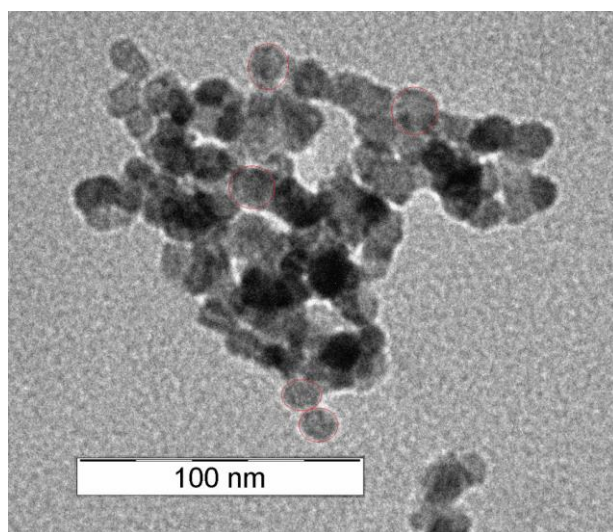
$$(ahv)^n = c(hv - E_g) \quad (۱۲)$$

که α ضریب جذب، $h\nu$ انرژی فوتون فرودی و n برای مواد با گاف مستقیم و غیرمستقیم به ترتیب ۲ و ۰/۵ است [۲۳، ۲۴]. گاف نوری مستقیم از رسم $(ahv)^2$ نسبت به $h\nu$ و برون‌یابی بخش خطی نمودار تا $h\nu = 0$ تعیین شد (شکل ۶ ب). برای تیتانات زیرکونیوم سرب خالص و آلایده شده با باریم گاف نوری مستقیم به ترتیب ۳/۵۰ و ۳/۴۷ الکترون ولت به دست

آمد. که با گزارش‌های دیگران همخوانی خوبی دارد [۷، ۱۱]. به منظور بررسی ریختار نانوذرات سنتز شده، تعیین میانگین اندازه‌ی ذرات و نیز چگونگی توزیع آن‌ها از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. تصویر TEM نمونه تیتانات زیرکونات سرب خالص در شکل ۷ نشان داده شده است. چنان که دیده می‌شود، بیشتر ذرات کروی هستند. برای مشاهده بهتر، به کمک دایره‌های قرمز چند ذره مشخص شده است. به طور میانگین اندازه ذرات حدود ۲۰ تا ۳۰ نانومتر است. ذرات با اندازه بسیار بزرگ و بسیار کوچک در تصویر TEM نمونه دیده نمی‌شود. به بیان دیگر، اندازه همه ذرات در یک گستره کوچک قرار دارد. این امر می‌تواند شاهی بر سنتز موفقیت آمیز نمونه‌ها باشد.



شکل ۶ (الف) نمودار بازتاب نوری نسبت به طول موج و (ب) $(ahv)^2$ نسبت به $h\nu$ برای نانوپودرهای سنتز شده.

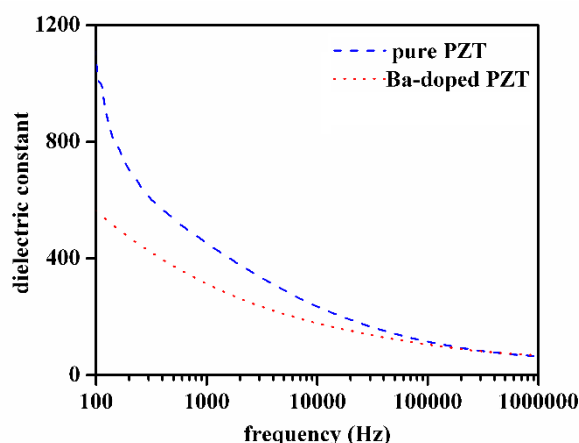


شکل ۷ تصویر TEM نانوپودر تیتانات زیرکونات سرب خالص سنتز شده.

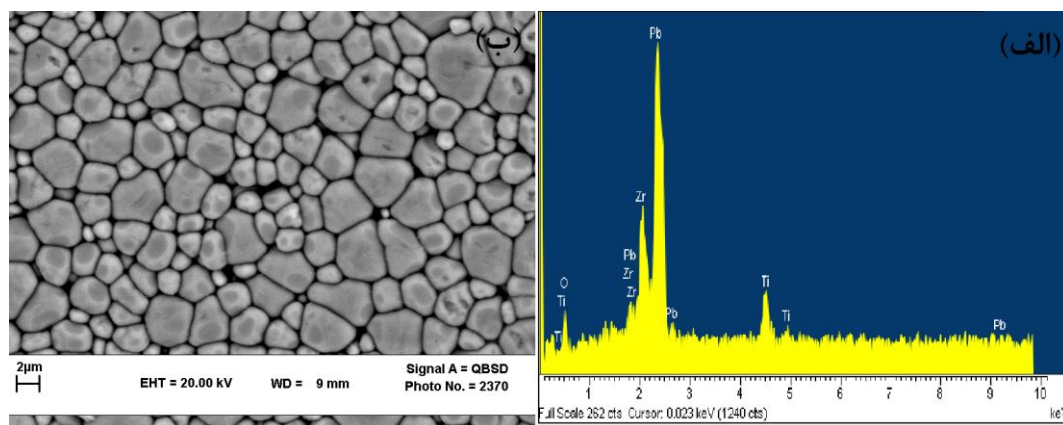
در بسامد ۱۰۰ هرتز برابر با ۸۲۸ گزارش کرده‌اند [۱۱]. همچنین آلوم و همکارانش ثابت دی الکتریک PZT در ۱۰۰ هرتز را، ۳۶۰ به دست آوردند [۱۰]. بالاتر بودن ثابت دی الکتریک نمونه‌ها در این پژوهش در مقایسه با گزارش‌های دیگران می‌تواند به دلیل چگالش بهتر آن‌ها باشد.

در شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح قرص تهیه‌شده از نانوذرات تیتانات زیرکونات سرب خالص به همراه طیف پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) آن آورده شده است. آماده سازی نمونه در کیفیت تصویر بسیار مهم است. که در اینجا، نخست سطح قرص با سمباده‌های با درجه زبری مختلف پرداخت شد و پس از شستشو با الکل، خوردگی گرمایی انجام شد. در شکل ۹، میانگین اندازه دانه‌ها حدود ۲ تا ۳ میکرومتر است و مرز دانه‌ها به خوبی دیده می‌شود. نمودار EDX نمونه نیز وجود عناصر سرب، زیرکونیوم و تیتانیوم را تایید می‌کند.

برای اندازه‌گیری‌های الکتریکی، سطوح قرص‌ها نخست با الکل شستشو داده و سپس با چسب نقره الکتروگذاری شد. برای برقراری اتصال بهتر، نمونه‌ها در کوره با دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه گرمادهی شدند. ثابت دی الکتریک نمونه‌ها با دستگاه LCR سنج در گستره‌ی بسامدی ۱۰۰ هرتز تا ۱۰۰۰ کیلو هرتز اندازه‌گیری شد. شکل ۸ نمودار مقایسه‌ای تغییرات ثابت دی الکتریک نمونه‌ها را در دمای اتاق نشان می‌دهد. چنان که دیده می‌شود، ثابت دی الکتریک با افزایش بسامد به شدت کاهش یافته و سپس تقریباً ثابت می‌شود. این کاهش به دلیل کاهش اثر قطبیدگی بار فضایی است [۲۵]. بالا بودن ثابت دی الکتریک در بسامدهای پایین به دلیل وجود قطبش بار فضایی در مرز دانه‌هاست. ثابت دی الکتریک در بسامدهای ۱۰۰ هرتز و یک کیلوهرتز برای نمونه تیتانات زیرکونات سرب خالص به ترتیب ۱۰۵۰ و ۴۶۵ و همچنین برای نمونه آلائیده شده با باریم به ترتیب ۵۷۰ و ۳۱۰ به دست آمد. سامانتا و همکارانش ثابت دی الکتریک $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ را



شکل ۸. تغییرات ثابت دی الکتریک نسبت به بسامد برای نمونه‌های تهیه شده.



شکل ۹. (الف) نمودار EDX و (ب) تصویر SEM قرص تهیه شده از نانوپودر تیتانات زیرکونات سرب خالص.

برداشت

نانوذرات تیتانات زیرکونات سرب خالص و آلائیده شده با باریم به روش سل-ژل احتراقی با موفقیت سنتز شدند. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که نمونه‌ها دارای ساختار بلوری چارگوشی هستند و هیچ فاز ناخواسته‌ای وجود ندارد. افزودن باریم به ترکیب باعث جابه‌جایی قله‌های پراش و کاهش شدت آن‌ها شد که می‌تواند نشان‌دهنده کاهش بلورینگی باشد. ثابت‌های شبکه با استفاده از روش کوهن و با در نظر گرفتن خطاهای سامان‌مند در مشخصه‌یابی به روش پراش پرتو ایکس محاسبه شد. بیناب‌های تبدیل فوریه فروسرخ نمونه‌ها نیز تشکیل ساختار پروسکایت را تایید کردند. ضریب شکست و مدهای اپتیکی عرضی و طولی نمونه‌ها با استفاده از روابط کرامرز-کرونیک محاسبه گردید. براساس اندازه‌گیری‌های الکتریکی، افزودن باریم منجر به کاهش ثابت دی‌الکتریک شده است. این مواد می‌تواند در ابزارهای اپتوالکترونیکی استفاده شوند.

قدردانی

نویسندگان از عوامل اجرایی مجله بلور شناسی و کانی شناسی ایران تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- [6] Omran K., Mostafa M., Abd El-sade M., Hemeda O., Ubi R., "Effects of Ca doping on structural and optical properties of PZT nanopowders", Results in Physics, 19 (2020) 103580.
- [7] Khorrami G.H., Zak A.K., Kompany A., "Optical and structural properties of X-doped ($X = \text{Mn, Mg, and Zn}$) PZT nanoparticles by Kramers-Kronig and size strain plot methods", Ceramics International, 38 (2012) 5683-5690.
- [8] Khorrami G.H., Zak A.K., Banihashemian S., "Magnetic and dielectric properties on sol-gel combustion synthesis of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}\text{X}_{0.05})\text{O}_3$ ($X = \text{Fe, Ni, and Co}$) nanoparticles", Advanced Powder Technology, 25 (2014) 1319-1324.
- [9] Roy-Chowdhury P., Deshpande S.B., "Effect of dopants on the microstructure and lattice parameters of lead zirconate-titanate ceramics", Journal of materials science, 22 (1987) 2209-2215.
- [10] Alam I., Sa K., Das S., Subramanyam B.V.R.S., Raiguru J., Samanta J., Kumar J., Mahanandia P., "Dielectric Behavior of PZT/Graphene Oxide Composites", physica status solidi (a), 216 (2019) 1900108.
- [11] Samanta S., Sankaranarayanan V., Sethupathi K., "Band gap piezoelectricity and temperature dependence of differential permittivity and energy storage density of PZT with different Zr/Ti ratios", Vacuum, 156 (2018) 456-462.
- [12] Longo V., Silva V., De Figueiredo A., Franco R., Vila C., Cilense M., Varela J.A., Longo J.A., Andres J., "Photoluminescence in quasi-amorphous $\text{Pb}_{0.8}\text{X}_{0.2}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ ($X = \text{Ca, Sr and Ba}$) powders: An optical and structural study, Chemical Physics Letters, 475 (2009) 96-100.
- [13] Naqvi S.R., Tariq R., Hameed Z., Ali I., Naqvi M., Chen W.-H., Ceylan S., Rashid H., Ahmad J., Taqvi S.A., Shahbaz M., "Pyrolysis of high ash sewage sludge: Kinetics and thermodynamic analysis using Coats-Redfern method, Renewable Energy, 131 (2019) 854-860.
- [14] Babushkin O., Lindbäck T., Brooks K., Setter N., "PZT phase formation monitored by high-temperature X-ray diffractometry", Journal of the European Ceramic Society, 17 (1997) 813-818.
- [15] Khajelakzay M., Taheri-Nassaj E., "Crystallization kinetics and growth mechanism of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ nanopowders, Applied Physics A, 116 (2014) 179-183.
- [1] Ghasemifard M., Hosseini S., Zak A.K., Khorrami G.H., "Microstructural and optical characterization of PZT nanopowder prepared at low temperature", Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 41 (2009) 418-422.
- [2] Ghasemifard M., Hosseini S., Khorrami G.H., "Synthesis and structure of PMN-PT ceramic nanopowder free from pyrochlore phase", Ceramics International, 35 (2009) 2899-2905.
- [3] Khorrami G. H., Kompany A., Khorsand Zak A., "Structural and optical properties of $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ nanoparticles synthesized by a modified sol-gel method using starch media", Advanced Powder Technology, 26 (2015) 113-118.
- [4] Khorrami G.H., Kompany A., Zak A.K., "A facile sol-gel approach to synthesize KNN nanoparticles at low temperature", Materials Letters, 110 (2013) 172-175.
- [5] Khorrami G.H., Mousavi M., Dowran M., "Structural and optical properties of KNN nanoparticles synthesized by a sol-gel combustion method", Modern Physics Letters B, 31 (2017) 1750175.

PZT nanotubes fabricated by sol-gel method and porous anodic alumina with high aspect ratio, International Journal of Modern Physics B, 32 (2018) 185009.

[22] Khorrami G.H., Kompany A., Zak A.K., "Structural and optical properties of KNN nanocubes synthesized by a green route using gelatin", Functional Materials Letters, 8 (2015) 1550030.

[23] Mirsalari, Tahanpesar, Sanaeishoar, "Influence of temperature on green synthesis of cobalt oxide nanoparticles by sol-gel method and investigation of its structural and optical properties, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 30 (2022) 535-542.

[24] Rayssi C., Kossi S.E., Dhahri S.E., Khirouni K., "Frequency and temperature-dependence of dielectric permittivity and electric modulus studies of the solid solution $\text{Ca}_{0.85}\text{Er}_{0.1}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_{4x/3}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$)", Rsc Advances, 8 (2018) 17139-17150.

[25] Pakizeh E., "Optical response and structural properties of Fe-doped Pb ($\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}$) O_3 nanopowders", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 31 (2020) 4872-4881.

[16] de Campos M.F., Damasceno J.C., Machado R., Achete C.A., "Uncertainty estimation of lattice parameters measured by X-Ray diffraction, XVIII IMEKO WORLD CONGRESS Metrology for a Sustainable Development September", (2006) 17-22.

[17] "Study of structural, optical, and sensory ethanol properties of tin oxide nanoparticles synthesized by microwave method", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 29 (2021) 677-688.

[18] Khorrami g., Mousavi M., "Effect of gelatin on structural properties of lead-free piezoelectric ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) NbO_3 nanopowders synthesized by a modified sol-gel route in gelatin media", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 25 (2017) 647-654.

[19] Ungar T., "Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening", Scripta Materialia, 51 (2004) 777-781.

[20] Pakizeh E., Moradi M., "Effect of particle size on the optical properties of lead zirconate titanate nanopowders", Journal of the American Ceramic Society, 101 (2018) 335-345.

[21] Pakizeh E., Moradi M., "Kramers-Kronig method for determination of optical properties of