

ستنز نانو کریستال های بسیار خالص تیتانات باریم با استفاده از روشی اصلاح شده

روح اله عشیری^۱، علی نعمتی^۲

۱- مربی، گروه مهندسی و علم مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد دزفول، ایران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

*ro_ashiri@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۱۲/۰۴، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۳/۲۱)

چکیده

در این تحقیق از یک روش سل-ژل اصلاح شده برای تهیه نانوذرات تیتانات باریم استفاده شد. در این مسیر، یک روشی مقرون به صرفه و سریع نسبت به روش های مشابه به کار گرفته و با استفاده از آن نانوذرات بسیار خالص فرآوردی گردید. عواملی چون انتخاب دقیق و اصلاح شده مواد آغازگر، استفاده از نسبت های بهینه انتخاب شده ی مواد آغازگر و همچنین کنترل شرایط هیدرولیز منجر به فرآوری نانوذرات ریزتر تیتانات باریم در زمان کمتر و دمای پایین تر در مقایسه با تحقیقات قبلی شد. در مقایسه با تحقیقات مشابه، سل مناسب ظرف ۹۰ دقیقه تهیه شد ولی محققین دیگر آن را در بیشتر از ۸ ساعت تهیه کرده اند. همچنین نانوذرات تیتانات باریم با کلسیناسیون ژل خشک به مدت یک ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد فرآوری شدند که نمونه های مشابه در این دما حاوی فازهای کربناتی بودند. به نظر می رسد روش پیشنهاد شده در این تحقیق در مقایسه با روش های مشابه برای تولید در مقیاس صنعتی برتری محسوس داشته باشد.

واژه های کلیدی:

روش سل-ژل اصلاح شده، نانوذرات، تیتانات باریم.

۱- مقدمه

دستگاه های الکترواپتیک^۱، حافظه های فروالکتریک^۲، حسگرهای دمایی، رطوبت، گاز و... [۶-۷] می باشد. پیشرفت های اخیر در دستگاه های الکترونیکی ساخته شده از تیتانات باریم نشان از یک روند پیوسته از کوچک شدن و مینیاتوره شدن^۳ آنها داشته که به طور همزمان همراه با بهبود کارایی آنها می باشد [۷]. برای مینیاتوره کردن نیاز به کوچک سازی ابعاد^۴ مواد اولیه یا رسیدن به مواد با ساختار ریز

ضریب دی الکتریک بالا و همچنین تلفات الکتریکی کم تیتانات باریم سبب شده تا این ماده مهمترین ماده جهت ساخت خازن های سرامیکی خصوصاً برای ساخت خازن های چندلایه سرامیکی (MLCC)^۱ باشد [۱-۵]. علاوه بر آن تیتانات باریم یکی از مهم ترین اجزای مدارهای مجتمع^۲ برای کاربردهای متنوع نظیر ردیاب های مادون قرمز^۳، مبدل های پیزوالکتریک^۴

روش سعی و خطا و دیگری طراحی پروسه فرآوری بر اساس مبانی علمی فرآیند انتخابی بوده به نحوی که با این طراحی‌ها هزینه‌های تولید کاهش یابد. در تحقیقات اخیر روش‌های سل-ژل مختلفی برای سنتز تیتانات باریم بکار گرفته شده است [۱-۴] اما در تحقیق حاضر با استفاده از روشی اصلاح شده و جدید با دستکاری پروسه فرآوری بر اساس مبانی علمی فرآیند سل-ژل، نانوکریستال‌های ریزتر، در دما و زمان کمتر کلسیناسیون نسبت به تحقیقات مشابه فرآوری شده‌اند. از مهم‌ترین عوامل موثر در این روش اصلاح شده انتخاب بهینه مواد آغازگر^{۱۱} و نسبت‌های مولی آنها و استفاده از یک فرآیند هیدرولیز کنترل شده دو مرحله‌ای بوده که منجر به بهبود شرایط سنتز و کاهش قابل ملاحظه هزینه‌های فرآوری شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از یک روش سل-ژل استاتی اصلاح شده^{۱۲} برای فرآوری تیتانات باریم استفاده شد. نگارندگان در تحقیق قبلی خود از روشی مشابه برای تهیه پوشش‌های نانومتری اپتیکی استفاده نمودند [۱۲] که آن روش با اعمال اصلاحاتی برای فرآوری نانوذرات در تحقیق حاضر بکار گرفته شده است. در ابتدا سل با استفاده از مواد آغازگری نظیر اسید استیک گلاسیال^{۱۳} (مرکب با خلوص ۱۰۰ درصد)، استات باریم (مرکب با خلوص بالاتر از ۹۹ درصد)، تترایزوپروپیل آلکوکسید (TTIP)^{۱۴} مرکب با خلوص بیشتر از ۹۸ درصد، ۲ پروپانول (مرکب با خلوص بیشتر از ۹۹ درصد) و آب بدون یون^{۱۵} تهیه شد. نسبت مولی مواد آغازگر سل که شامل اسید استیک، استات باریم، TTIP، ۲- پروپانول و آب بدون یون بود، به ترتیب برابر ۶، ۱، ۱، ۱۵۰ می‌باشد.

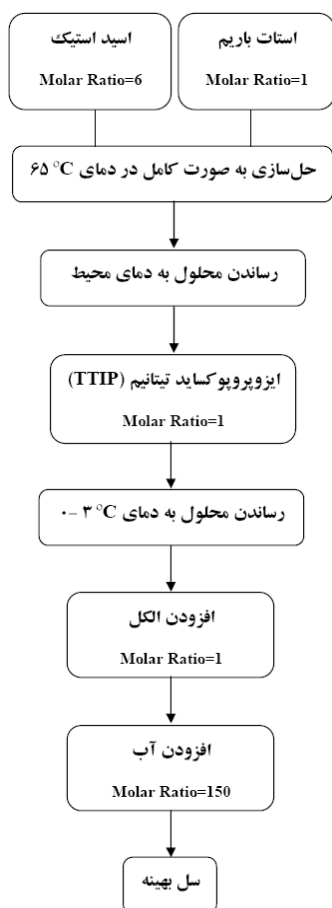
در این تحقیق از اسید استیک برای حل کردن استات باریم استفاده شد تا در اثر این انحلال یون‌های Ba^{2+} در محلول ایجاد شوند، TTIP هم حامل یون‌های Ti^{4+} می‌باشد. در این روش فرآوری از یک فرآیند جدید هیدرولیز (هیدرولیز دو مرحله‌ای^{۱۷}) استفاده گردید که در مورد چرایی آن در ادامه بحث

می‌باشد [۸]. برای رسیدن به نیازهای بازار در خصوص مینیاتوره کردن خازن‌های چندلایه و نیز ساخت دستگاه‌های الکترونیکی میکرونی و نانویی قابل اطمینان، نانوذرات بسیار همگن تیتانات باریم نیاز است زیرا در این شرایط قابلیت سینترپذیری مناسب بوده و می‌توان به ریز ساختار که مشکل از دانه‌هایی با ابعاد نانو باشند رسید.

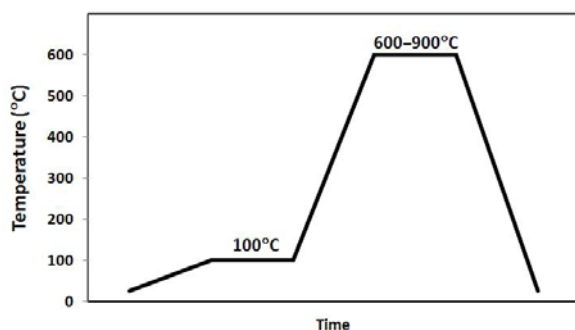
به طور کلی دو روش عمده فرآوری شامل روش‌های سنتی و پیشرفته^۹ برای فرآوری نانوذرات تیتانات باریم وجود دارد. در روش سنتی تیتانات باریم از مخلوط کردن حالت جامد کربنات باریم و اکسید تیتانیم در دماهای بالا حدود $1200^{\circ}C$ فرآوری می‌شود [۹]. تیتانات باریمی که از این طریق سنتز می‌شود، شامل غیریکنواختی‌هایی در اندازه ذرات بوده و شامل ذرات با ابعاد زیر میکرون^{۱۱} نیز می‌باشد. گستره وسیع توزیع اندازه ذرات، فازهای چندگانه^{۱۱} و وجود غیر قابل اجتناب غیر همگنی، وجود تخلخل و ناخالصی‌ها، تنها برخی از معایب روش‌های سنتی فرآوری تیتانات باریم می‌باشد. یکی از مهم‌ترین عوامل تاثیر گذار در سنتز نانوذرات تیتانات باریم با خاصیت دی الکتریک منحصر به فرد، خلوص بسیار بالا می‌باشد. به همین دلیل است که روش‌های سنتی تا به حال برای فرآوری تیتانات باریم برای کاربردهای پیشرفته به طور گسترده بکار گرفته نشده‌اند. نیاز مبرم دستگاه‌های نانوالکتریکی به تیتانات باریم سبب شده که روش‌های پیشرفته و نو نظیر روش‌های شیمیایی [۱۰] برای تولید پودرهای نانومتری بسیار خالص به کار گرفته شوند. این التزامات و همچنین مزایایی نظیر دمای پایین پروسه سنتز، همگن بودن در مقیاس اتمی، کنترل ساده استکیومتری محصولات [۱۱] و عدم وجود آلودگی‌ها و ناخالصی‌ها در مواد سنتز شده [۴] منجر به استفاده از روش سل-ژل برای تولید نانوذرات شده است.

یکی از مهم‌ترین چالش‌هایی که در حال حاضر محققین در حوزه نانو با آن روبرو هستند تولید اقتصادی این محصولات است تحقیقات باید به سمتی جهت داده شوند که این محصولات با هزینه بسیار پایین‌تر فرآوری و تهیه شود. در راستای نیل به این هدف مهم دو رویکرد کلی وجود دارد یکی

استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت فیلیپس مدل Vega Tescan XL31 و میکروسکوپ الکترونی عبوری ساخت شرکت فیلیپس مدل CM200 انجام شد.



شکل (۱): روش تهیه سل بهینه و نسبت‌های مربوطه.



شکل (۲): روند خشک کردن و کلسیناسیون ژل‌ها.

می‌شود. روش تهیه سل که خود حاصل آزمایشات متعددی بود به این صورت است که ابتدا استات باریم در اسیداستیک حل می‌شود که برای این انحلال، دمایی در حدود 65 °C نیاز است. پس از آنکه این انحلال به صورت کامل صورت گرفت محلول به دمای محیط آورده می‌شود. در ادامه TTIP به محلول اضافه می‌شود و مخلوط برای همگن شدن چند دقیقه‌ای هم زده می‌شود. پس از این مرحله دمای مخلوط به یک محدوده بحرانی در حدود 3-2 °C آورده می‌شود و پس از آن 2- پروپانول به مخلوط اضافه می‌شود تا فرآیند هیدرولیز جزئی شروع شود و نیز مانع از واکنش شدید TTIP و آب شود که در مرحله بعدی به مخلوط اضافه می‌شود. با افزودن آب بدون یون به مخلوط هیدرولیز در سر تا سرمخلوط صورت می‌پذیرد که این واکنش، شروع واکنش‌های سل- ژل است. در فلوجارت شکل (۱)، روند تهیه سل که در بالا تشریح گردید، آورده شده است. در حین کلیه مراحل تهیه سل، مخلوط توسط همزن مغناطیسی^{۱۸} به شدت همزده می‌شود. حاصل این مراحل یک سل شفاف و بدون رنگ بود. پس از ژل شدن سل، ژل حاصله در دمای 100 °C خشک و سپس ژل خشک^{۱۹} حاصله در دمای مختلف طبق شکل (۲) تحت عملیات کلسیناسیون قرار می‌گرفت تا ژل خشک تبدیل به پودر نانومتری تیتانات باریم شود.

از مهم‌ترین روش‌های مشخصه‌یابی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت می‌توان به روش‌های FT-IR، XRD، SEM، TEM اشاره کرد. برای اطلاع از وجود و نوع گروه‌های عاملی^{۲۰} در ژل خشک از طیف‌سنجی FT-IR استفاده شد که در این تحقیق، این ارزیابی توسط دستگاه طیف‌سنج هیٹاچی^{۲۱} مدل 3140 انجام شد. بررسی ساختار کریستالی، فازها و اندازه کریستالیت‌های موجود در پودر کلسینه شده از طریق آنالیز XRD با استفاده از دستگاه فیلیپس^{۲۲} مدل PW3710 که با ولتاژ 40 kV و آمپراژ 30 mA کار می‌کرد، انجام شد. همچنین در این آنالیز از تابش با طول موجی معادل Cu K α ، سرعت اسکن برابر 10 درجه بر دقیقه در محدوده 5-75 درجه در دمای اتاق استفاده شد. بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات تهیه شده با

۳- نتایج و بحث

در این تحقیق با استفاده از یک روش سل-ژل اصلاح شده، نانوذرآت تیتانات باریم در دمای پایین تر و زمان کمتر نسبت به تحقیقات قبلی فرآوری شدند. یکی از مهمترین دلایل رسیدن به این مهم به کارگیری روش نو برای فرآوری بود که در ادامه در خصوص چگونگی اصلاح و بهینه سازی ها و همچنین چرایی آنها بحث می شود. در مقایسه با بسیاری از تحقیقات قبلی [۱۰-۴] در این تحقیق از یک روش هیدرولیز دو مرحله ای در دمای پایین استفاده شد. همچنین از نسبت های مولی کم اسیداستیک و الکل (۲_ پروپانول) و نسبت های مولی بالای آب بدون یون استفاده گردید و بر خلاف تحقیقات قبلی هیچگونه ماده اصلاح کننده ای^۳ نظیر استیل استون استفاده نشد [۱۳ و ۱۰]. این شرایط تاثیر مهم و قابل توجهی در کاهش دما و زمان فرآوری محصول نهایی دارند.

در خصوص چرایی استفاده هیدرولیز دو مرحله ای باید گفت TTIP به شدت به آب حساس بوده و در معرض آب با سرعت زیاد هیدرولیز می شود و تشکیل رسوبات سفید رنگی می دهد که دارای ترکیب شیمیایی $Ti(OH)_4$ می باشند. اگر چنین اتفاقی در حین فرآوری رخ دهد به دلیل خروج یون Ti^{4+} از محلول، دیگر $BaTiO_3$ قابلیت تشکیل نخواهد داشت لذا باید از تماس مستقیم TTIP با آب جلوگیری کرد. بر این اساس، افزودن آب باید در آخرین مرحله تهیه سل انجام شود و این زمانی است که دیگر یونهای Ti^{4+} وارد محلول شده اند. به این دلیل در این روش تهیه سل، از یک فرآیند هیدرولیز دو مرحله ای استفاده شد به این ترتیب که پس از معرفی ۲_ پروپانول به محلول اسیداستیک و استات باریم و TTIP، هیدرولیز جزئی رخ می دهد و پس از همگن شدن کل مخلوط، آب به محلول افزوده می شود تا فرآیند هیدرولیز کامل گردد و واکنش های سل-ژل شروع شوند. در این مرحله دیگر رسوبی مشاهده نمی شود و می توان نتیجه گرفت که این روش با توجه به عدم خروج یون های Ti^{4+} قابلیت کاربری برای تهیه و فرآوری تیتانات باریم را داراست.

تفاوت دیگر این روش با روش های محققین دیگر این است که

عملیات هیدرولیز در این جا در یک شرایط بحرانی صورت می پذیرد که این شرایط بحرانی شرایط نزدیک به دمای انجماد آب است. از آنجایی که یکی از کلیدی ترین عوامل در تسریع واکنش های سل-ژل افزایش دما است، پس هرچه دما در حین انجام واکنش های سل-ژل پایین تر باشد، زنجیره های پلیمری-فلزی^۴ کوچکتری در مخلوط ایجاد می شوند. این زنجیره ها پس از خشک کردن و کلسیناسیون تبدیل به پودرهای نهایی می شوند. پس می توان ادعا کرد زنجیره های کوچکتر منجر به ریزتر شدن پودرهای حاصله می شود. پس می توان انتظار داشت که از یک چنین روشی پودرهای نانو ساختار ریزتری نسبت به تحقیقات مشابه فرآوری شود. نتایج حاصله نیز مؤید این تحلیل می باشد.

انتخاب بهینه مواد آغازگر و استفاده از نسبت های مولی بهینه، اصلاح دیگری است که بر روش فرآوری محققین قبلی اعمال شد. از آنجایی که مقدار ۲_ پروپانول و اسید استیک استفاده شده در این تحقیق بسیار کمتر از تحقیق های قبلی است [۲ و ۶] و از اصلاح کننده ای نظیر استیل استون نیز استفاده نشده، هزینه فرآوری به شدت کاهش می یابد. فرآوری سریع، یکی دیگر از مزایای این روش اصلاح شده می باشد چرا که برخلاف روش های سایر محققین، سل تنها در ظرف ۹۰ دقیقه تهیه می شد ولی محققین قبلی بیشتر از ۸ ساعت صرف تهیه سل های مشابه نموده اند [۲ و ۱۴]. تمامی این شرایط منجر به کارگیری روشی شد که قابلیت های مطلوبی برای تولید صنعتی دارد.

در این تحقیق برای بررسی گروه های عاملی موجود در ترکیب ژل خشک، از آنالیز FT-IR استفاده شد. به بیان بسیار ساده، روش مشخصه یابی FT-IR بیشتر برای شناسایی اجزاء (گروه های عاملی) یک ماده که ساختار کریستالی ندارد و از زنجیره های پلیمری تشکیل شده، بکار می رود. هر ترکیب یا پیوند، در یک عدد موج مشخصه^۵ (منحصربه فرد) پیوندش در اثر نیروی تابش داده شده، به ارتعاش درمی آید که به واسطه این ارتعاش مقداری از نیروی تابش را جذب می کند و این پدیده در طیف به صورت جذب (کاهش میزان عبوردهی) نمایان می شود. هرچه تعداد جذب ها بیشتر باشد، شدت پیک حاصله بیشتر و پیک

افزایش دما خود فازهای کربناتی هم تجزیه شده و تیتانات باریم بوجود می‌آید و این تجزیه تا دمای 730°C ادامه می‌یابد. شاهد این مدعا یک پیک گرماگیر در حدود 675°C می‌باشد که مربوط به تجزیه کربنات‌ها و تشکیل تیتانات باریم می‌باشد. آخرین پیک گرمایی که مشاهده می‌شود در دمای 846°C است که مربوط به استحاله پلی‌مورفی تیتانات باریم از ساختار مکعبی به تتراگونال است.

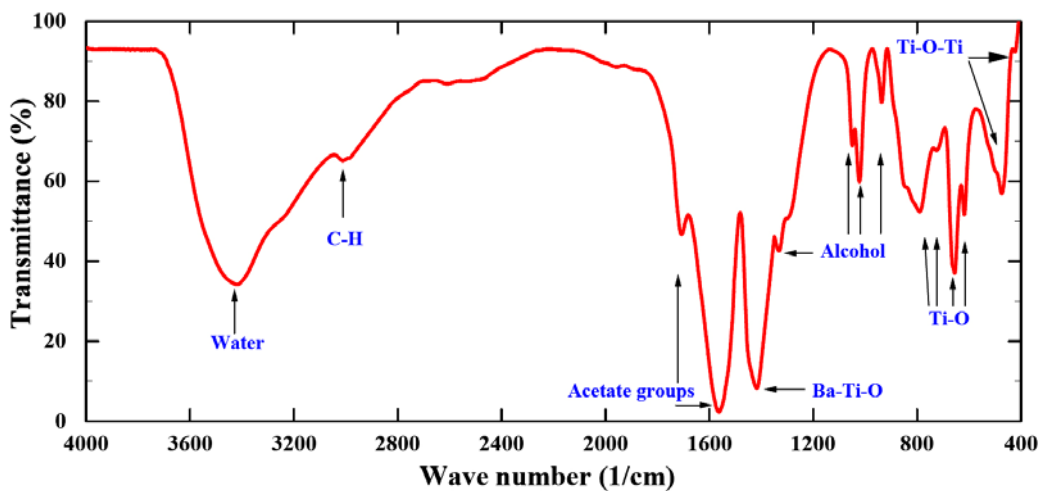
به خاطر ماهیت فرآیند سل-ژل و واکنش‌های آن، محصولات سل-ژل آمورف بوده و ساختار کریستالی ندارند و به همین دلیل است که برای ارزیابی ژل خشک از آنالیز FT-IR استفاده شد. بر این اساس برای رسیدن به ساختار کریستالی باید این محصولات را خشک و در ادامه کلسیناسیون نمود. شکل (۵) الگوهای پراش اشعه X پودرهای کلسینه شده به مدت یک ساعت در دماهای 600°C ، 700°C و 800°C را نشان می‌دهد.

همان طوری که در روی شکل نیز بوضوح مشخص شده است، الگوی پراش در دمای 600°C وجود تیتانات باریم به همراه کربنات باریم [۲۱] را نشان می‌دهد. الگوی پراش در دمای 800°C نشان می‌دهد. در این دما الگوی پراش اشعه X وجود غالب تیتانات باریم با ساختار مکعبی با مقدار ناچیزی فاز ناخالصی (کربنات باریم) را نشان می‌دهد که تمام این آلودگی زمانی که نمونه در دمای 800°C حرارت داده شود تجزیه شده و پیک مرتبط با آن از الگوی پراش حذف می‌گردند و پراش نشان دهنده صد درصد پلی‌مورفی مکعبی تیتانات باریم با ساختار پروسکایت است [۲۲].

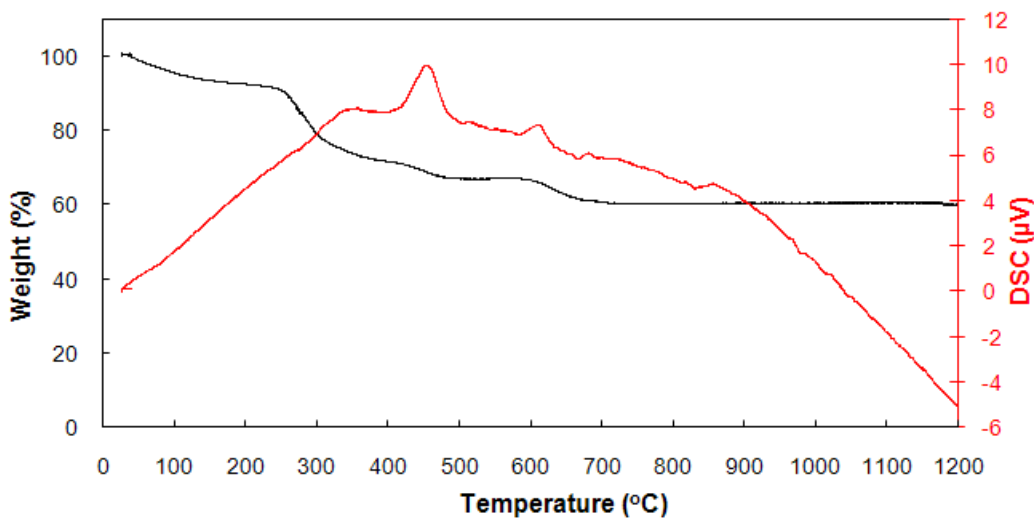
با افزایش دما از 800°C به 900°C شدت پیک‌ها افزایش یافته و پهنای پیک در نصف ارتفاع آن (FWHM) کاهش می‌یابد که با توجه به رابطه شرر [۲۳] می‌توان دریافت که اندازه کریستالیت‌های حاصله با افزایش دما در حال افزایش است. اندازه متوسط کریستالیت‌های تیتانات باریم از روی پیک مرتبط با صفحه کریستالی (۱۱۰) در $2\theta=31/49^{\circ}$ با استفاده از رابطه شرر محاسبه گردید و در نمودار شکل (۶) آورده شده است که از این نمودار دو دریافت مهم می‌توان داشت.

تیزتر بوده و در اینجا نیز مشابه آنالیز XRD عرض پیک در نصف ارتفاع^{۲۶} آن مرتبط با مقدار پیوندهای موجود از آن نوع خاص در ساختار ماده مورد ارزیابی است. نتایج آنالیز FT-IR ژل خشک در شکل (۳) آورده شده است. همان طوری که در شکل ملاحظه می‌شود جذب در عدد موج برابر 3461 cm^{-1} مشخصه ارتعاش کششی پیوند O-H بوده که ناشی از وجود آب در ژل خشک می‌باشد [۳]. جذب در 3016 cm^{-1} به خاطر ارتعاش کششی پیوند C-H بوده که به خاطر گروه‌های عاملی -CH₃ و CH₂ می‌باشد [۱۵]. دو جذب در عدد موج‌های 1702 cm^{-1} و 1567 cm^{-1} مشخصه پیوندهای مربوط به گروه‌های استاتی بوده که به یون‌های باریم چسبیده‌اند این پیک‌ها در واقع مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و غیرمتقارن گروه‌های کربوکسیلاتی^{۲۷} (COO-) می‌باشد که از طریق استات باریم به ترکیب ژل خشک افزوده شده‌اند [۱۶]. جذب در 1421 cm^{-1} مرتبط با پیوند O-Ba-Ti می‌باشد [۱۷]. جذب‌های در 1331 ، 1049 ، 1022 و 934 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات گروه‌های الکلی می‌باشد. در نهایت جذب‌های زیر 800 cm^{-1} به طور کلی به پیوند فلز-اکسیژن (M-O) برمی‌گردند [۱۸] که حاصل شده از پیوندهای Ti-O-Ti و Ti-O می‌باشند [۱۹-۲۰].

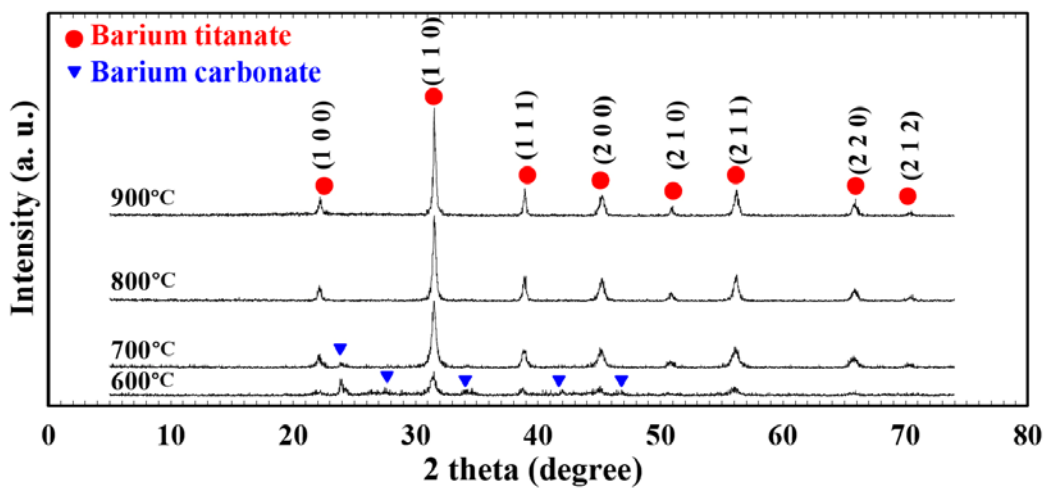
به منظور بررسی تغییرات و استحاله‌های وابسته به افزایش دما در ساختار ژل خشک، آنالیز حرارتی در محدوده دمائی 1200°C -۵۰ انجام و در شکل (۴) آورده شده است. نتایج آنالیز کاهش وزن ناشی از حرارت (TGA)، نشان می‌دهد که نمونه آنالیز شده تا دمای 1200°C دارای ۴۰ درصد کاهش وزن بوده که شامل سه مرحله‌ی خروج آب موجود در ساختار ژل خشک و ترکیبات فرار، تخریب شبکه ژل و خروج ترکیبات آلی آزاد شده و تجزیه استات‌ها و اکسیدشدن و تشکیل فازهای کربناتی، تجزیه حرارتی ترکیبات آلی و کربنات‌ها و تشکیل تیتانات باریم می‌باشد. منحنی DSC دارای ۴ پیک می‌باشد که پیک در دمای 453°C مربوط به واکنش تخریب ساختار و شبکه ژل و آزاد شدن ترکیبات آلی فرار و تشکیل فازهای کربناتی آمورف می‌باشد. پیک در دمای 611°C وابسته به کریستالی شدن ساختار می‌باشد. این کریستاله شدن با فازهای کربناتی آغاز می‌شود و با



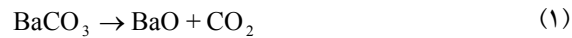
شکل (۳): طیف FT-IR ژل خشک شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد.



شکل (۴): آنالیز تجزیه حرارتی (DTA/TGA) ژل خشک.



شکل (۵): الگوی پراش اشعه X پودرهای کلسینه شده در دماهای ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی گراد برای یک ساعت.

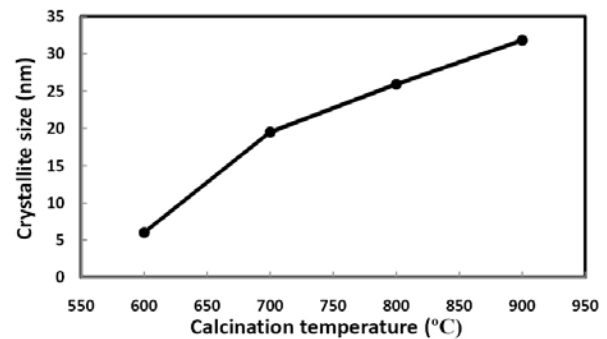


همان‌طوری که ملاحظه می‌شود در ابتدا کربنات باریم تجزیه شده و پس از واکنش با اکسیدتیتانیم، تشکیل تیتانات باریم می‌دهد. پس هرچه مقدار ترکیبات کربناتی بیشتر باشد، انتظار می‌رود تیتانات باریم در دماهای بالاتر و زمان‌های بیشتر در کلسیناسیون فرآوری شود.

الگوی پراش اشعه X، تشکیل تیتانات باریم خالص با ساختار مکعبی را در دمای °C ۸۰۰ پیش‌بینی نموده بود. شکل (۷) تصویر SEM پودرهای فرآوری شده در این شرایط را نشان می‌دهد. همان‌طوری که ملاحظه می‌شود پودرها به شدت آگلومره هستند که این امر به خاطر ماهیت فرآیند سل-ژل و انجام واکنش‌های مختلف حین خشک کردن ژل می‌باشد. البته برای جلوگیری از آگلومره شدن، می‌توان در حین فرآوری از افزودنی‌های نظیر استیل استون یا اتیلن دی آمین استفاده کرد که متاسفانه این ترکیبات اثر دوگانه داشته چرا که با معرفی آنها به محلول، یک سری ترکیبات کربناتی در حین کلسیناسیون ایجاد می‌شود و دمای فرآوری بالا می‌رود. اما از آنجاکه آگلومره‌ها با پیوندهای ضعیف ثانویه تشکیل شده‌اند از طریق حمام آلتراسونیک یا آسیاب کم انرژی می‌توان آنها را از هم باز یا دی‌آگلومره نمود. می‌توان گفت که ذرات کوچکی که در هر آگلومره مشاهده می‌شود در واقع همان ذرات تیتانات باریم می‌باشد.

شکل (۸) تصویر TEM پودر بدست آمده بعد از یک ساعت کلسیناسیون در دمای °C ۸۰۰ را نشان می‌دهد. این تصویر وجود برخی آگلومره‌ها و ذرات نانومتری تیتانات باریم را نشان می‌دهد. اندازه کریستالیت‌های موجود در این تصویر در محدوده ۵۳-۶ نانومتر بوده که به طور تقریبی اندازه میانگین کریستالیت‌های آن در حدود ۲۹ نانومتر است. این نتیجه سازگاری خوبی با نتایج حاصله از رابطه شرر دارد که در شکل (۶) آورده شده بود. الگوی پراش سطح انتخابی (SEAD)^{xxviii} نیز وجود یک سری دایره‌های نه چندان واضح در مرکز را نشان می‌دهد که تایید کننده این مطلب‌اند که پودر حاصله نانومتری

یکی اینکه کریستالیت‌های موجود دارای ابعاد نانویی بوده و دیگر اینکه افزایش دما منجر به افزایش اندازه کریستالیت‌ها می‌شود.



شکل (۶): نمودار اندازه متوسط کریستالیت‌های پودر حاصله بر اساس دما، محاسبه شده از طریق رابطه شرر.

مزیت قابل توجه روش اصلاح شده مورد استفاده در این تحقیق این است که در مقایسه با تحقیقات مشابه پیشین، نانوذرات ریزتر در دماهای پایین‌تر و زمان‌های کوتاه‌تر فرآوری شده‌اند. برای مثال یو [۱۰]، زینگ [۲]، لی [۱۴] و همکاران‌شان تیتانات باریم خالص با ساختار مکعبی را به ترتیب با کلسیناسیون در دمای ۹۰۰ در دو ساعت، ۸۰۰ در چهار ساعت و °C ۸۰۰ با دو ساعت فرآوری نموده‌اند اما در این تحقیق نانوذرات خالص و ریزتر در دمای °C ۸۰۰ به مدت یک ساعت فرآوری شدند.

در خصوص چرایی این رخداد چنین می‌توان بیان نمود که مقدار کمتر ۲ پروپانول و اسیداستیک منجر به تولید مقادیر کمتر ترکیبات کربناتی در حین کلسیناسیون می‌شود که این منجر به کاهش دما و زمان کلسیناسیون و فرآوری می‌شود. در مقایسه با تحقیقات دیگر [۱۲-۱۰] استفاده نکردن از استیل استون نیز در کاهش دما و زمان کلسیناسیون تاثیرگذار است. در خصوص ارتباط بین دما، زمان کلسیناسیون و پیوندهای کربناتی، می‌توان گفت که پیوندهای کربناتی باید شکسته شوند تا باریم، تیتانیم و اکسیژن بتواند با هم واکنش دهند و ترکیب نهایی را بوجود آورند. از آنجایی که شکستن این پیوندها مستلزم صرف انرژی است، پس هرچه مقدار این ترکیبات بیشتر باشد، کلسیناسیون نیاز به انرژی بیشتری دارد که این انرژی بیشتر، از طریق افزایش دما و زمان کلسیناسیون تامین می‌شود. تیتانات باریم براساس واکنش‌های زیر تشکیل می‌شود:

هزینه‌های فرآوری برای تولید اقتصادی، بسیار مناسب می‌باشد. علاوه بر این، ریزتر بودن این محصول، ساخت دستگاه‌های الکترونیکی میکرو و نانو ساختار بر پایه‌ی تیتانات را ممکن می‌سازد.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق پودر نانو ساختار تیتانات باریم با استفاده از یک روش سل-ژل اصلاح شده تهیه شد. از روش‌های مشخصه‌یابی FT-IR، XRD، SEM و TEM برای مطالعه و بررسی پودر حاصله استفاده گردید که نتایج آنها مؤید هم بود. در مقایسه نتایج حاصله در این تحقیق با نتایج تحقیق قبلی می‌توان دریافت که شرایط هیدرولیز، نوع انتخاب و نسبت مواد آغازگر اثر بسیار مهم و تعیین کننده‌ای بر شرایط فرآوری و هزینه‌های آن دارد. با کنترل و انتخاب بهینه‌ی این سه عامل موثر، نانوذرات تیتانات باریم ریزتر در دماهای پایین‌تر و زمان‌های کمتر نسبت به تحقیق‌های دیگر فرآوری شد.

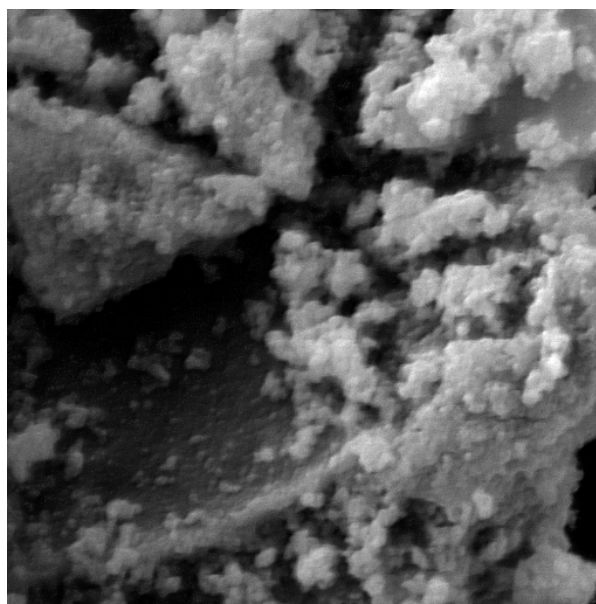
۵- تشکر و قدر دانی

نویسنده اول بر خود لازم می‌داند از حمایت‌های دانشگاه آزاد اسلامی واحد دزفول تشکر و قدردانی نماید.

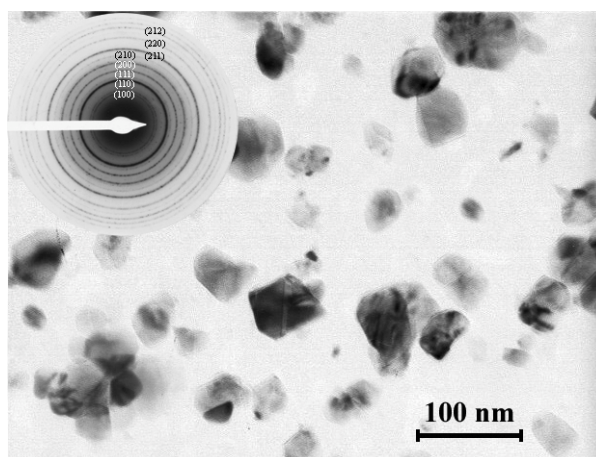
۶- مراجع

- [1] O. A. Harizanov, "Formation and crystallization of acac derived sol-gel BaTiO₃", Materials Letters, Vol. 34, 1998.
- [2] X. Xing, "Phase evolution of barium titanate from alkoxide gel-derived precursor", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 384, 2004.
- [3] B. Cui, P. Yu, J. Tian, Zh. Chang, "Preparation and characterization of Co-doped BaTiO₃ nanosized powders and ceramics", Materials Science and Engineering B, Vol. 133, 2006.
- [4] W. Luan, L. Gao, "Influence of pH value on properties of nanocrystalline BaTiO₃ powder", Ceramics International, Vol. 27, 2001.
- [5] L. Simon-Seveyrat, A. Hajjaji, "Re-investigation of synthesis of BaTiO₃ by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation route for piezoelectric applications", Ceramic International, Vol. 33, 2007.
- [6] Y. Kim, K. Ryu, "Structure and electron charge-density analysis of nano-sized BaTiO₃ powder prepared by solvothermal method", Current Applied Physics, Vol. 6S1, 2006.

است. این الگو همچنین وجود حلقه‌های هم مرکزی با شعاع بزرگتر را نشان می‌دهد که ناشی از پلی کریستاله بودن آگلومره‌ها می‌باشد. صفحات کریستالی متناظر آنها بر روی الگو مشخص شده است.



شکل (۷): تصویر SEM پودر حاصله از کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ °C برای یک ساعت.



شکل (۸): تصویر TEM پودر حاصله از کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ برای یک ساعت و الگوی پراش SEAD آن.

در انتها بنظر می‌رسد که روش پیشنهاد شده در این تحقیق یک گزینه مطلوب و جذاب برای تولید صنعتی نانوذرات تیتانات باریم می‌باشد چراکه در این روش، نانوکریستال‌های بسیار خالص و ریزتر تیتانات باریم در دماهای پایین‌تر و زمان‌های کمتر در مقایسه با تحقیقات قبلی فرآوری می‌شوند. همچنین

- [15] M. Sasani Ghamsari, A.R. Bahramian, "High transparent sol-gel derived nanostructured TiO₂ thin film", *Materials Letters*, Vol. 62, 2008.
- [16] M. Burgos, M. Langlet, "The sol-gel transformation of TIPT coatings: a FTIR study", *Thin Solid Films*, Vol. 349, 1999.
- [17] S. Tangwiwat, S. J. Milne, "Barium titanate sols prepared by a diol-based sol-gel route", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 351, 2005.
- [18] V. A. Vasiljev, K.A. Vorotilov, M.I. Yanovskaya, L.I. Solovjeva, A.S. Sigov, "Preparation of Transparent, Partially-Crystallized BaTiO₃ Monolithic Xerogels by Sol-Gel Processing", *Journal of Sol-Gel Science Technology*, Vol. 13, 1998.
- [19] O. Harizanov, A. Harizanova, T. Ivanova, "Formation and characterization of sol-gel barium titanate", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 106, 2004.
- [20] A. Ianculescu, "Structure-properties correlations for barium titanate thin films obtained by rf-sputtering", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, 2007.
- [21] JCPDS table no. 45-1471.
- [22] JCPDS table no. 5-0626.
- [23] B. D. Cullity, "The Elements of X-Ray Diffraction", second ed., Addison Wesley, California, 1978.
- [7] W. Lu, M. Quilitz, H. Schmidt, "Nanoscaled BaTiO₃ powders with a large surface area synthesized by precipitation from aqueous solutions: Preparation, characterization and sintering", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, 2007.
- [8] F. Guangneng, H. Lixia, "Synthesis of single-crystal BaTiO₃ nanoparticles via a one-step sol-precipitation route", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 279, 2005.
- [9] T. Yan, L. Xiao-Lin, "Synthesis of monodispersed barium titanate nanocrystals hydrothermal-recrystallization of BaTiO₃ nanospheres", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 281, 2005.
- [10] P. Yu, "Preparation and characterization of BaTiO₃ powders and ceramics by sol-gel process using oleic acid as surfactant", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 473, 2007.
- [11] D. R. Uhlmann, G. Teowee, "The Future of Sol-Gel Science and Technology", *Journal of Sol-Gel Science Technology*, Vol. 8, 1997.
- [12] R. Ashiri, A. Nemati, M. Sasani Ghamsari, "Characterization of optical properties of amorphous BaTiO₃ nanothin films", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 355, 2009.
- [13] O. A. Harizanov, "Sol-gel BaTiO₃ from a peptized solution", *Materials Letters*, Vol. 34, 1998.
- [14] B. Lee, J. Zhang, "Preparation, structure evolution and dielectric properties of BaTiO₃ thin films and powders by an aqueous sol-gel process", *Thin Solid Films*, Vol. 388, 2001.

۷- پی نوشت

- 1- Multi Layer Ceramic Capacitors (MLCCs)
- 2- Integrated Circuits (ICs)
- 3- Infrared detectors
- 4- Piezoelectric transducers
- 5- Electro-optic devices
- 6- Ferroelectric memories
- 7- Miniaturization
- 8- Downsizing
- 9- Conventional and advanced methods
- 10- Submicron
- 11- Multiple phases
- 12- Precursors
- 13- A modified acetate sol-gel route
- 14- Glacial
- 15- Tetra Iso Propyl Alkoxide
- 16- Deionized
- 17- Two-step hydrolysis
- 18- Magnetic stirrer
- 19- Xerogel
- 20- Functional groups
- 21- Hitachi spectrophotometer
- 22- Philips
- 23- Modifier
- 24- Organometallic
- 25- Characteristic Wavenumber
- 26- Full Wide at Half-Maximum (FWHM)
- 27- Symmetric & Asymmetric [(COO-)] stretching vibrations
- xxviii- Selected Area Electron Diffraction (SAED)