

سنتز نانوساختارهای تیتانات باریم با استفاده از روش شیمیایی سولوترمال

صاحبعلی منافی^{۱*}، سید رحیم کیاحسینی^۲ و ایمان فرح بخش^۳

- ۱- گروه مهندسی مواد، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران
- ۲- گروه مهندسی مکانیک، واحد دامغان، دانشگاه آزاد اسلامی، دامغان، ایران
- ۳- گروه مهندسی مکانیک، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۰۴/۱۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۰۶/۱۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۰۹/۱۲

چکیده

در این تحقیق به منظور سنتز نانوساختارهای باریم تیتانات از روش شیمیایی سولوترمال (Synthesis method solvothermal) استفاده شد. پارامترهای دما، زمان و نوع عامل پراکنده‌ساز مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها در دماهای مختلف ۱۶۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ °C و زمان‌های ۲، ۴ و ۶ h و بوسیله عوامل پراکنده‌ساز شامل Dolapix CA، Dolapix ET85 و CTAB سنتز شدند. جهت مشخصه‌یابی فازهای باریم تیتانات سنتز شده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. مشخص گردید که تمام پودرهای سنتز شده شامل فاز نانوساختار باریم تیتانات می‌باشند. با استفاده از روش ویلیامسون-هال و شرر، متوسط اندازه دانه برای نمونه‌های سنتز شده در محدوده ۴۰-۳۰ nm محاسبه شد و همچنین ساختار کریستالی فاز سنتز شده به صورت مکعبی مشخص شد. به منظور بررسی مورفولوژی نانوذرات باریم تیتانات سنتز شده در نمونه‌های تک‌فاز باریم تیتانات، از میکروسکوب الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد که بر اساس آن، ذرات سنتز شده، همگن و مورفولوژی آنها تقریباً کروی با توزیع یکنواخت اندازه ذرات و پراکندگی مناسب بین ذرات بود.

واژه‌های کلیدی: تیتانات باریم، نانوساختار، روش سولوترمال، عامل پراکنده‌ساز، ثابت دی‌الکتریک.

۱- مقدمه

ثابت دی‌الکتریک بالا، گستره وسیعی در ساخت اجزای الکترونیکی مانند خازن‌های چند لایه، رزیستورهای برق، حسگرهای پیزوالکتریک و انواع ابزارهای الکتریکی و نوری دارد [۵-۸]. بدلیل افزایش تقاضای بشریت، ویژگی‌های دی‌الکتریک (اساساً غیرهادی) مواد سرامیکی به سرعت در حال افزایش هستند. در عین حال بشر برای کاهش اندازه

خانواده پروسکایت شامل بسیاری از تیتانات‌ها است که کاربردهای الکتروسرامیکی مختلفی از قبیل الکترونیک، الکتریکی-نوری و کاربردهای الکترومکانیکی دارد [۴-۱]. تیتانات باریم با ساختار پروسکایت یک ماده فروالکتریک با

* عهده‌دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: a_manafi@iau-shahrood.ac.ir

دستگاه‌های ارتباطی به کوچکترین و سبکترین حالت ممکن تلاش می‌کند. به سبب این تمایل مواد با ثابت دی‌الکتریک بالا مانند تیتانات باریم امروزه در بین مواد سرامیکی از اهمیت زیادی برخوردار شده‌اند [۹،۱۰].

نانوساختارهای تیتانات باریم با توجه به حوزه وسیع کاربردی‌شان، از جمله مهمترین مواد با ساختار پروسکایت محسوب می‌شوند [۲،۱۱]. در رابطه با چگونگی تولید این ماده روش‌های حالت جامد و شیمیایی وجود داشته که از بین روش‌های موجود، فعال‌سازی مکانیکی، هیدروترمال و سل-ژل بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۴-۱۲]. تولید پودر تیتانات باریم به روش حالت جامد دارای مشکلات مختلفی می‌باشد که از جمله آنها می‌توان به تولید در دمای بالا، غیرهموزن بودن، آلوده شدن توسط ناخالصی‌ها با توزیع اندازه ذرات غیریکسان اشاره کرد. اما در روش‌های شیمیایی همچون روش هیدروترمال و سل-ژل متوسط دماهای استفاده شده در طول این فرآیندها بدلیل پایین بودن نه تنها منجر به کاهش هزینه‌های انرژی مصرفی بلکه افزایش واکنش‌پذیری مواد می‌شود. با استفاده از این روش امکان تولید نانوذراتی با کیفیت بالا (تولید ذرات با اندازه یکسان) در حجمی بالا وجود دارد [۱۷-۱۵].

از جمله ویژگی‌ها و یا به عبارت دیگر برتری‌های این روش نسبت به سایر روش‌های تولید، می‌توان به امکان سنتز در دمای پایین، ابزار ساده جهت تولید مواد، تهیه محصولاتی با خلوص بالا، راندمان تولید بسیار بالا، تولید قطعات اپتیکی با اشکال پیچیده، سنتز ترکیبات یکنواخت به صورت اکسیدهای کامپوزیتی، امکان طراحی ترکیب شیمیایی و بدست آوردن ترکیب همگن، امکان استفاده از محصول به اشکال خاص مثل الیاف، آنروژل و تهیه پوشش سطوح، امکان استفاده از این فرآیند برای سنتز مواد در حالت بی‌شکل و بکارگیری آنها جهت لایه‌های نازک، تولید مواد دارای خواص فیزیکی اصلاح شده مانند ضریب انبساط حرارتی پایین و جذب پرتو UV کم و شفافیت اپتیکی بالا، واکنش‌پذیری شیمیایی بالای پیش ماده‌ها بدلیل انجام فرآیند

در فاز محلول، کنترل دقیق ساختار مواد با امکان تنظیم متغیرهای مرحله اولیه تشکیل سل و تشکیل شبکه و سرمایه‌گذاری اولیه کم و در عین حال کیفیت بالای محصولات اشاره نمود [۲۱-۱۸].

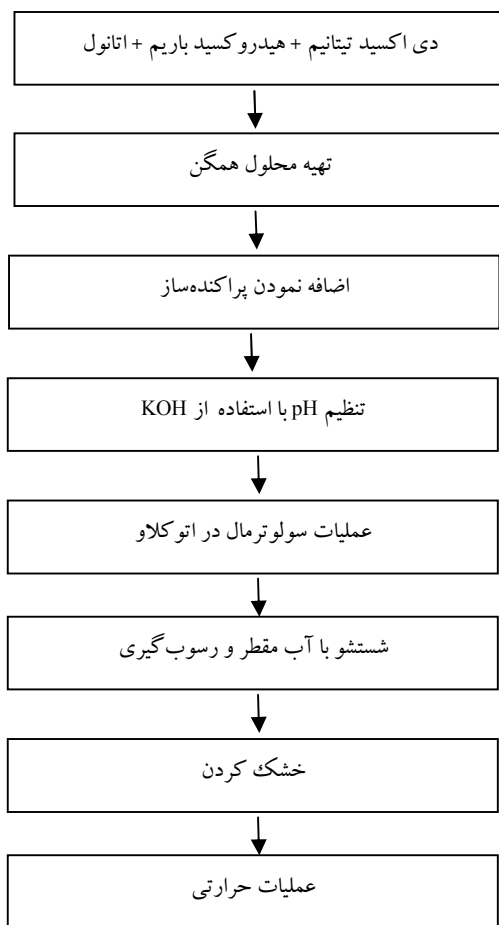
تحقیقات مختلفی در خصوص بررسی خواص تیتانات باریم سنتز شده به روش هیدروترمال انجام شده است. ایکرت و همکارانش [۲۲] رفتار سینتیکی و مکانیزم‌های غالب در سنتز تیتانات باریم را مطالعه کرده‌اند. همچنین در تحقیق دیگری از هنینگ و همکارانش [۲۳]، خواص باریم تیتانات سنتز شده به روش هیدروترمال مورد بررسی قرار گرفته است. در تحقیقات مختلف ترکیب تیتانات باریم به زمینه مواد مختلفی اضافه شده است و به عنوان کامپوزیت مورد استفاده قرار گرفته است. به عنوان مثال جیایو و همکارانش [۱۷]، کامپوزیت تیتانات باریم/هیدروکسی اپاتیت را به روش هیدروترمال تولید و مورد بررسی قرار داده‌اند.

با توجه به اهمیت و کاربردهای گسترده ذکر شده در رابطه با پودر تیتانات باریم و از آنجائیکه تاکنون پژوهش‌های اندکی در زمینه تولید این ماده با استفاده از موادی همچون کربنات باریم و دی‌اکسید تیتانیم به روش سل-ژل صورت گرفته است، در این پژوهش سعی می‌شود تا نانوساختارهای این ترکیب به روش سولوترمال و با استفاده از مواد ذکر شده، تولید شوند. از جمله متغیرهای مجهول این تحقیق دما، عامل پراکنده‌ساز و زمان انجام واکنش می‌باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از مواد اولیه دی‌اکسید تیتانیم از نوع آناناز و هیدروکسید باریم با فرمول شیمیایی $Ba(OH)_2$ و انواع پراکنده‌ساز شامل CTAB, Dolapix CA, Dolapix ET85 استفاده گردید و با روش سولوترمال سعی گردید تا نانوذرات تیتانات باریم سنتز گردد.

مطابق فلوجارت ارائه شده در شکل ۱، جهت سنتز نانوذرات تیتانات باریم، ابتدا محلولی حاوی هیدروکسید باریم و دی



شکل ۱: فلوجارت مراحل سنتز نانوذرات تیتانات باریم.

اکسید تیتانیم با نسبت مولی ۱:۱ و اتانول به عنوان ماده حلال تهیه گردید. محلول حاصل، به مدت ۲ ساعت هم زده شد تا محلول کاملاً همگنی بدست آمد. پس از آن، pH محلول‌ها، با افزودن هیدروکسید پتاسیم تا محدوده ۱۴ تنظیم گردید. سپس سه نوع پراکنده‌ساز مختلف، شامل Dolapix ET85، Dolapix CA و CTAB به محلول‌ها اضافه شد. نمونه‌ها را در اتوکلاو ریخته و مطابق جدول ۱، در دماها و زمان‌های مشخص قرار داده شد و سپس پودر نهایی پس از خروج از اتوکلاو به میزان ۵ مرتبه با آب مقطر شستشو شده و در دمای ۸۰ °C به مدت ۳ ساعت خشک گردید و در نهایت در دمای ۱۰۰۰ °C به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی شد.

به منظور بررسی فازی نمونه‌های سنتز شده، از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده گردید. برای این منظور از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل XMD 300 مجهز به منبع نشر کننده CuK_{α} استفاده گردید و بررسی در زاویه پراش ۷۰-۱۰ انجام شد. همچنین به منظور بررسی ریزساختار و مورفولوژی پودرهای سنتز شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA//TESCAN-LMU (SEM) استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز تیتانات باریم در حضور پراکنده‌ساز CTAB

نتایج پراش پرتو ایکس و نمودار ویلیامسون-هال حاصل از نمونه‌های سنتز شده در حضور پراکنده‌ساز CTAB، در شکل‌های ۲ نشان داده شده است.

شکل ۲-الف، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه BTI که با استفاده از پراکنده‌ساز CTAB، تحت دمای ۱۶۰ °C به مدت ۶ ساعت سنتز شده بود، را نشان می‌دهد. پیک‌های مربوط به فازهای آاناتاز و باریم تیتانات در الگوی پراش پرتو ایکس به خوبی قابل مشاهده می‌باشند.

شدت پیک‌ها از مقادیر قابل توجهی برخوردارند که نشان‌دهنده بلورینگی بالای پودر سنتز شده، است. در الگوی

پراش نمونه سنتز شده، فاز باریم تیتانات با پیک‌های مربوط به الگوی مرجع مربوط به فاز باریم تیتانات به شماره کارت 01-075-0211 با گروه فضایی Pm3m و ساختار کریستالی مکعبی مطابقت دارد و فاز آاناتاز با کد مرجع 71JCPDC-1166 منطبق است. همانطور که ملاحظه می‌شود، پیک‌های غالب، مربوط به ترکیب باریم تیتانات می‌باشد، ولی همچنان حضور فاز آاناتاز با شدت پایین، در الگوی پراش مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده کامل نشدن فرآیند سنتز می‌باشد.

متوسط اندازه کریستالی نمونه BTI توسط رابطه دبای-شرر (رابطه ۱) به میزان ۳۵ nm تخمین زده شد [۲۴].

$$D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

جدول ۱: کدگذاری نمونه‌ها با تغییر پراکنده‌ساز، دما و زمان نگهداری در اتوکلاو.

کد نمونه (ID)	نوع پراکنده‌ساز	دمای فرآیند (°C)	زمان فرآیند (h)
BT1	CTAB	160	6
BT2	CTAB	180	2
BT3	CTAB	200	4
BT4	Delopix CA	160	4
BT5	Delopix CA	180	6
BT6	Delopix CA	200	2
BT7	Delopix ET85	160	2
BT8	Delopix ET85	180	4
BT9	Delopix ET85	200	6

به منظور محاسبه متوسط اندازه دانه با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال، با استفاده از مقدار زوایا و عرض پیک‌ها در نصف شدت بیشینه مربوط به چند پیک اصلی، تمام داده‌ها را در نمودار $B\cos(\theta)$ بر حسب $2\sin(\theta)$ وارد کرده، سپس خطی که از بیشترین داده‌ها عبور می‌کند را رسم می‌کنیم. در نمودار حاصل، میزان شیب خط رسم شده برابر با مقدار کرنش شبکه و مقدار عرض از مبدا آن برابر با عبارت $0.9\lambda/D$ می‌باشد که با توجه به ثابت بودن مقدار طول موج پرتو ایکس، مقدار متوسط اندازه دانه محاسبه می‌شود.

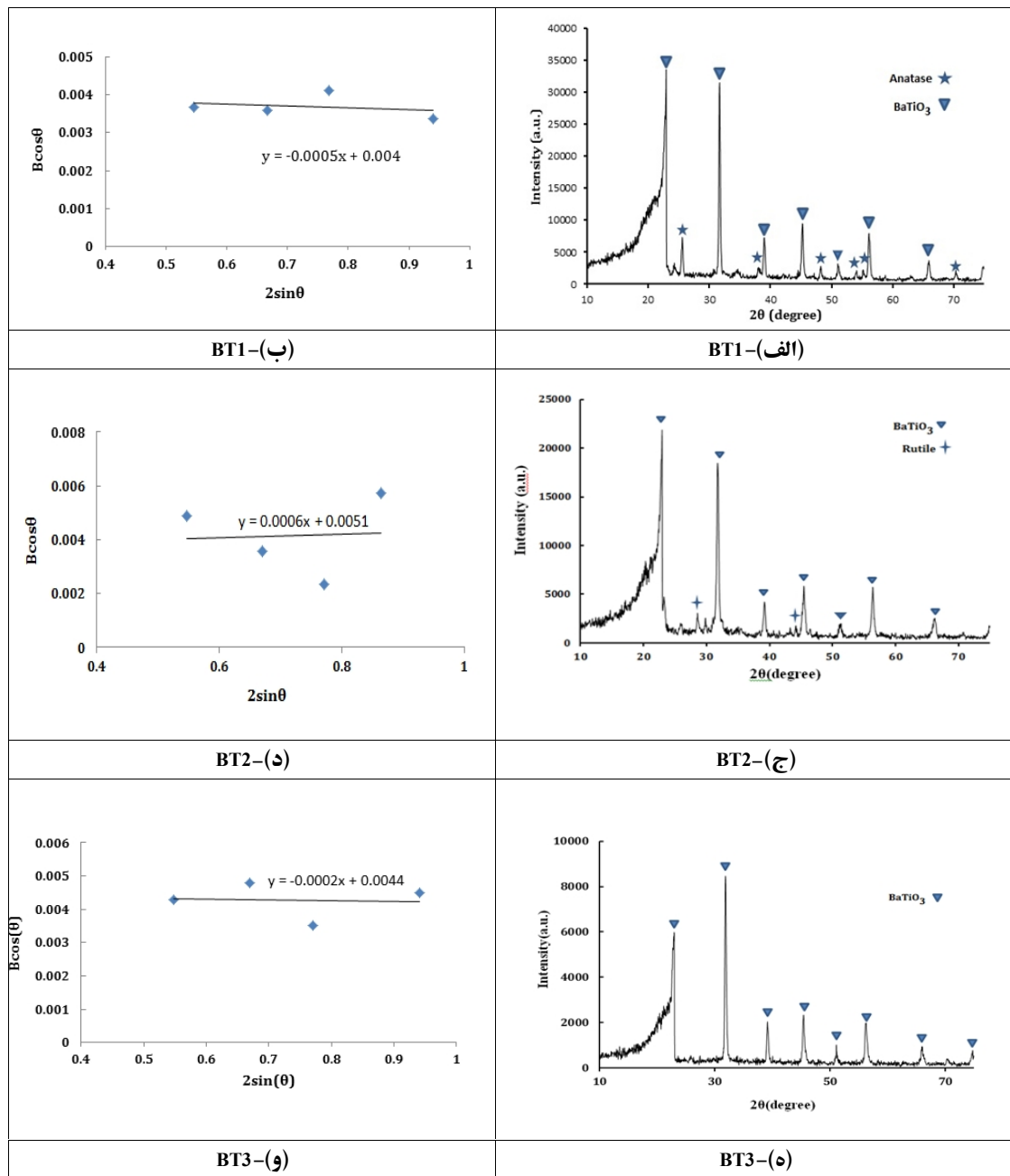
بر اساس داده‌های نشان داده شده در نمودار شکل ۲-ب اندازه دانه کریستالی فاز $BaTiO_3$ موجود در نمونه BT1 بر اساس رابطه ویلیامسون-هال حدود 35 nm محاسبه شد.

شکل ۲-ج، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه BT2 که با استفاده از پراکنده‌ساز CTAB، تحت دمای 180°C به مدت ۲ ساعت سنتز شده است، را نشان می‌دهد. در این شکل پیک‌های مربوط به فاز باریم تیتانات مشاهده می‌گردد و اثراتی از پیک‌های فاز روتایل با شدت پایین نیز در الگوی پراش قابل مشاهده است. تحت شرایط سنتز شده، فاز ناپایدار

در این رابطه، D اندازه کریستالیت‌ها بر حسب نانومتر، λ طول موج پرتو ایکس بر حسب نانومتر (0.154 nm)، B پهنای بلندترین پیک در نصف ارتفاع بر حسب رادیان که به صورت $FWHM$ بیان می‌شود و θ زاویه تفرق بلندترین پیک بر حسب درجه می‌باشد. لازم بذکر است اندازه دانه‌های محاسبه شده با کمک رابطه شرر تخمینی می‌باشد [۲۴]. به منظور تعیین اندازه کریستالیت‌ها، علاوه بر رابطه شرر از رابطه Williamson-Hall (W-H) نیز می‌توان استفاده کرد. بر اساس تئوری ارائه شده توسط W-H عرض پیک در نصف شدت بیشینه تابعی از اندازه دانه و کرنش‌های درون شبکه‌ای است. رابطه W-H به صورت زیر بیان می‌شود [۲۵]:

$$B\cos\theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 2\eta\sin\theta \quad (2)$$

که در آن D اندازه دانه در مقیاس آنگستروم (\AA)، λ طول موج پرتو ایکس برابر با 1.54056 \AA ، B پهنای پیک در نیمه حداکثر شدت بر حسب رادیان، η کرنش شبکه و θ زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش می‌باشد.



شکل ۲: الگوی پراش پرتو ایکس و نمودار ویلیامسون-هال به منظور محاسبه اندازه دانه برای فاز BaTiO_3 نمونه‌های سنتز شده در حضور CTAB در شرایط الف، ب) دمای 160°C و زمان ۶ ساعت، ج، د) دمای 180°C و زمان ۲ ساعت و ه، و) دمای 200°C و زمان ۴ ساعت.

کمتر، انجام پذیر می‌باشد. متوسط اندازه دانه برای نمونه BT2 بر اساس معادله شرر برابر با ۲۸ nm تخمین زده شده است. شکل ۲-د، نمودار مربوط به محاسبه اندازه دانه، به روش ویلیامسون-هال نمونه BT2 را نشان می‌دهد. اندازه دانه بر

آناتاز به فاز پایدار روتایل تبدیل شده است. علاوه بر این، با توجه به شدت پیک‌ها، فاز باریم تیتانات سنتز شده، از بلورینگی مناسبی برخوردار می‌باشد. در مقایسه با نمونه BT1 می‌توان گفت که با افزایش دما، فرآیند سنتز در زمان‌های

سنتز شده بود، را نشان می‌دهد. در این شکل، پیک‌های مربوط به ترکیب کریستالی $BaTiO_3$ و پیک‌های ضعیفی از فاز روتایل را مشاهده می‌گردد. تحت شرایط سنتز شده، میانگین اندازه دانه بر اساس معادله شرر، 29 nm بدست آمد. همچنین با توجه به شکل ۳-ب، با رابطه ویلیامسون-هال اندازه دانه به میزان 29 nm بدست آمد.

در حضور پراکنده‌ساز Dolpix CA، با تغییر دما و زمان فرآیند، نمونه‌های BT5 و BT6، سنتز شدند که در شکل‌های ۳-ج و ۳-د، به ترتیب الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که پیک‌های پراش مربوط به ترکیب تک فاز و کریستالی باریم تیتانات می‌باشد. متوسط اندازه دانه فاز باریم تیتانات مربوط به نمونه‌های BT5 و BT6، بر اساس معادله شرر به ترتیب به میزان 33 nm و 37 nm بدست آمد. همچنین بر اساس نمودارهای نشان داده شده در شکل‌های ۳-د و ۳-و، اندازه دانه فاز $BaTiO_3$ بر اساس رابطه ویلیامسون-هال به ترتیب برابر 42 nm و 37 nm بدست آمد.

بر اساس نتایج بدست آمده از نمونه‌های سنتز شده با پراکنده‌ساز Dolapix CA، ملاحظه می‌گردد که با افزایش دمای فرآیند سنتز، میزان بلورینگی فاز نانو ساختار باریم تیتانات بدست آمده، افزایش یافته است. نتایج مشابهی در تحقیق منافی و همکارانش در حضور پراکنده‌ساز Dolapix ET85 نیز گزارش شده است.

۳-۳- سنتز تیتانات باریم در حضور پراکنده‌ساز Dolapix ET85

نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس و تحلیل ویلیامسون-هال نمونه‌های سنتز شده در حضور پراکنده‌ساز Dolapix ET85، در شکل‌های ۴ نشان داده شده است. ملاحظه می‌گردد که پیک‌های اصلی نمونه‌ها، مربوط به فاز نانو ساختار باریم تیتانات می‌باشند که تحت شرایط سنتز شده، از درجه بلورینگی مناسبی برخوردار می‌باشند.

با مقایسه نتایج پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده در این حالت، می‌توان اظهار نمود که اندازه کریستالی باریم تیتانات

اساس رابطه ویلیامسون-هال حدود 27 nm محاسبه شده است. با در نظر گرفتن دمای 200°C و مدت زمان ۴ ساعت، نمونه BT3، سنتز شد. الگوی پراش نمونه سنتز شده در شکل ۲-ه نشان داده شده است. ملاحظه می‌گردد که تمامی پیک‌ها مربوط به ترکیب تک فاز باریم تیتانات می‌باشد و اثراتی از فاز روتایل یا آاناتاز مشاهده نمی‌شود. بنابراین می‌توان گفت، فرآیند سنتز ترکیب تک فاز باریم تیتانات تکمیل شده است. مکانیزم ارائه شده جهت سنتز نانو ذرات $BaTiO_3$ به روش سولوترمال، مکانیزم انحلال-رسوب می‌باشد. بر اساس این مکانیزم، فرآیند چگالشی میان کمپلکس $Ti(OH)_6^{2-}$ با یون‌های Ba^{2+} منجر به نفوذ یون‌های Ba^{2+} به ساختار TiO_2 و شکسته شدن پیوندهای Ti-O می‌شود و در ادامه، جوانه‌زنی $BaTiO_3$ آغاز می‌گردد که هم به صورت هموزن از محلول جامد و هم به صورت هتروژن در سطوح کریستالی TiO_2 انجام پذیر است. سپس بلورینگی و رشد فازی رخ می‌دهد. جزئیات مکانیزم استحاله، به خوبی شناخته شده نیست [۲۶].

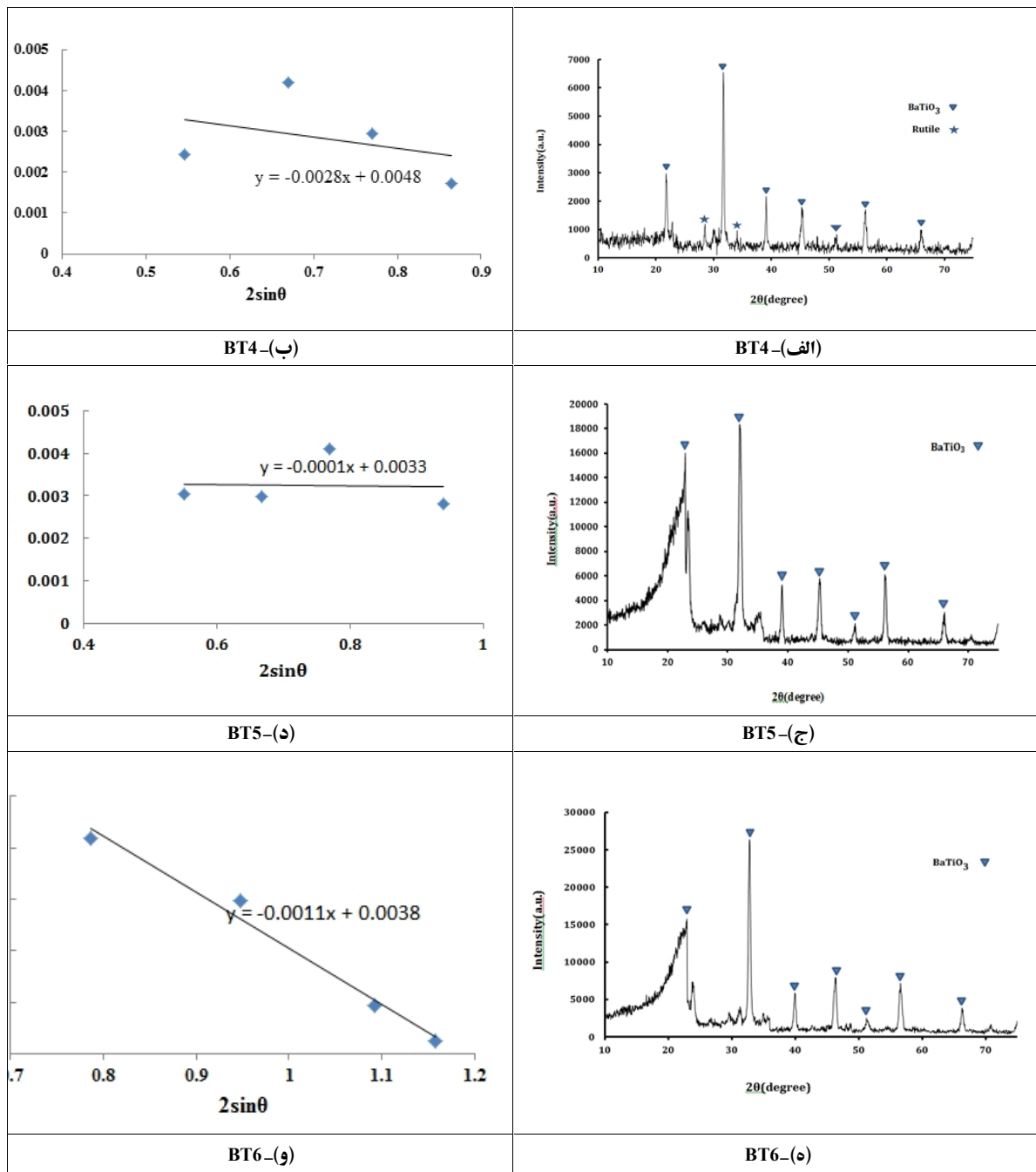
با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس نمونه BT3، با در نظر گرفتن پراکنده‌ساز CTAB، سنتز ترکیب تک فاز کریستالی و نانو ساختار $BaTiO_3$ تحت دمای 200°C و مدت زمان ۴ ساعت، انجام پذیر می‌باشد. متوسط اندازه کریستالی نانو ساختار باریم تیتانات مربوط به نمونه BT3 به میزان 31 nm تخمین زده شد.

بر اساس داده‌های ارائه شده در نمودار شکل ۲-و، اندازه کریستالی نانو ذرات $BaTiO_3$ برای نمونه BT3 به روش ویلیامسون-هال به میزان 32 nm محاسبه گردید.

۳-۲- سنتز تیتانات باریم در حضور پراکنده‌ساز Dolapix CA

شکل‌های ۳، الگوی پراش پرتو ایکس و نمودارهای حاصل از تحلیل ویلیامسون-هال نمونه‌های سنتز شده در حضور پراکنده‌ساز Dolapix CA را نشان می‌دهند.

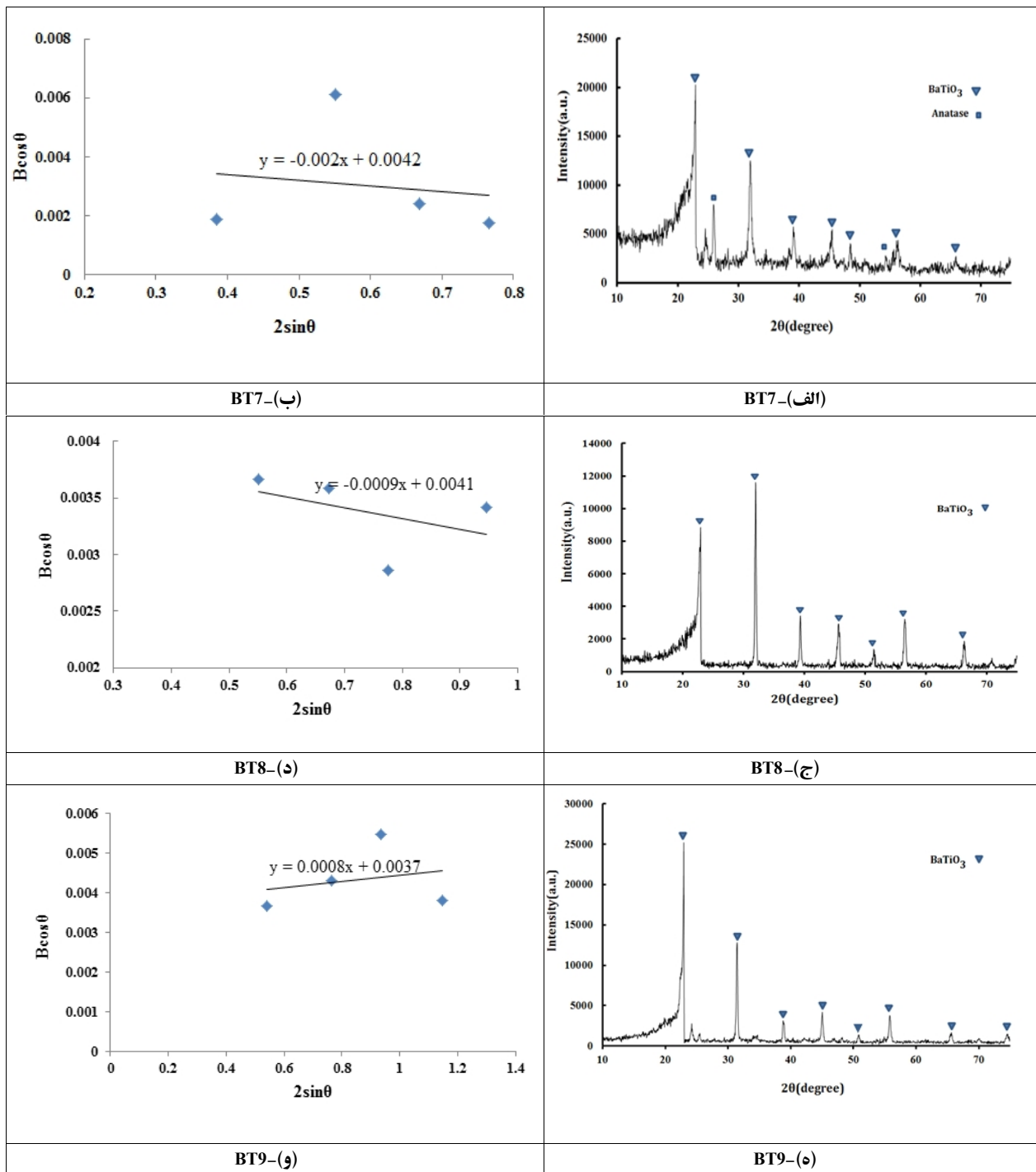
شکل ۳-الف، نمودار پراش پرتو ایکس نمونه BT4 که تحت دمای 160°C به مدت ۴ ساعت و در حضور Dolpix CA



شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس و نمودار ویلیامسون-هال به منظور محاسبه اندازه دانه برای فاز BaTiO₃ نمونه‌های سنتز شده در حضور Dolpax CA در شرایط (ب) دمای ۱۶۰ °C و زمان ۴ ساعت، (ج) دمای ۱۸۰ °C و زمان ۶ ساعت و (د) دمای ۲۰۰ °C و زمان ۲ ساعت.

۳-۴- بررسی پارامتر شبکه نمونه‌های سنتز شده
تحقیقات نشان می‌دهد که با کاهش اندازه دانه در فاز باریم تیتانات، تمایل به تشکیل ساختار مکعبی افزایش می‌یابد. باریم تیتانات به عنوان یک ماده پروسکایت در نزدیکی نقطه

سنتز شده در تمامی آزمایشات انجام شده، تقریباً برابر و در حدود ۳۰-۴۰ nm می‌باشد. همچنین تحت شرایط سنتز شده، فاز باریم تیتانات از درجه کریستالیتی مناسبی برخوردار بوده است.



شکل ۴: الگوی پراش پرتو ایکس و نمودار ویلیامسون-هال به منظور محاسبه اندازه دانه برای فاز BaTiO₃ نمونه‌های سنتز شده در حضور Dolpix ET85 در شرایط الف، ب) دمای ۱۶۰ °C و زمان ۲ ساعت، ج، د) دمای ۱۸۰ °C و زمان ۴ ساعت و ه، و) دمای ۲۰۰ °C و زمان ۶ ساعت.

تیتانات باریم در دمای اتاق می‌باشد. تحت این شرایط با کاهش دمای نمونه، یون‌های Ba²⁺ و Ti⁴⁺ و O²⁻ به ترتیب به

کوری، ۱۳۰ °C تحت گذار فازی از مکعبی به تتراگونال قرار می‌گیرد. فاز تتراگونال تنها فاز پایدار ترمودینامیکی ماده

صفحات مختلف بلوری بوده که مقدار آن برای پرتو ورودی CuK_{α} برابر $1/5404$ آنگستروم می‌باشد. با توجه به این موضوع که زاویه پراش از الگوی پرتو ایکس بدست می‌آید، می‌توان فاصله بین صفحات بلورین را با دقت مناسبی بدست آورد. با داشتن اندیس‌های میلر برای هر صفحه با استفاده از رابطه ۴ می‌توان ثابت شبکه را به ازای هر صفحه محاسبه کرد.

$$a_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (4)$$

در رابطه فوق، a پارامتر شبکه، h و k و l اندیس صفحات و d فاصله بین صفحات می‌باشد. اشکال اساسی در استفاده از این روش برای بدست آوردن ثابت شبکه مقادیر متفاوت ثابت ناشی از صفحات مختلف است. راه حل پیشنهادی برای حل این مشکل توسط Nelson-Riley به کرات مورد استفاده محققان قرار گرفته است. با توجه به این که با افزایش زاویه پراش تا 90° درجه خطای موجود در محاسبه پراش کاهش می‌یابد، با برون‌یابی خط عبوری از بین مقادیر مختلف ثابت شبکه در زاویه 90° درجه می‌توان مقدار دقیقی از ثابت شبکه را تخمین زد. رابطه ۵ عبارت پیشنهادی توسط Nelson-Riley را نشان می‌دهد [۳۲].

$$F(\theta) = 0.5 \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (5)$$

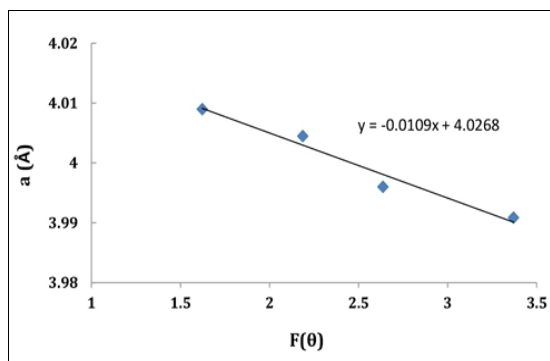
در رابطه پیشنهاد شده توسط نلسون-ریلی، θ زاویه تفرق است. نکته دیگر در محاسبه ثابت شبکه توجه به اعوجاج موجود در پیک‌های پراش پرتو ایکس و این موضوع که نوک پیک نشان‌دهنده مکان واقعی شدت بیشینه نیست، می‌باشد. روش‌های مختلفی برای اصلاح این خطا پیشنهاد شده است. یکی از کارآمدترین این روش‌ها استفاده از مکان نیمه پیک در نصف شدت بیشینه است [۳۲]. در شکل‌های ۵ نمودار مربوط به محاسبه پارامتر شبکه بر اساس رابطه نلسون-ریلی برای نمونه‌های سنتز شده در دمای $160^\circ C$ و

میزان $0/06 +$ آنگستروم، $0/12 +$ آنگستروم و $0/03 -$ آنگستروم در راستای محور c در شبکه مکعبی جابجا می‌شوند و تشکیل ساختار تتراگونال می‌دهند. با این حال، در نانو کریستال‌های باریم تیتانات، اعوجاج ساختاری به واسطه سرد شدن نمونه، منجر به گذار فازی از مکعبی به تتراگونال نمی‌شود، چرا که نانو کریستال‌ها آنقدر کوچک می‌باشند که عیوب ساختاری در ذرات مانع تکمیل شدن گذار ساختاری می‌شود، که در نتیجه این عمل، کرنش‌های زیادی در کریستال‌ها ایجاد می‌شوند که بر اساس تحقیقات انجام شده، کرنش موجود در کریستال‌ها از نوع عیوب نقطه‌ای در شبکه می‌باشند [۲۷، ۲۸]. از آنجائیکه ساختارهای مکعبی و تتراگونال فاز باریم تیتانات وابستگی نزدیکی به یکدیگر دارند، الگوی پراش پرتو ایکس آنها بسیار به یکدیگر شباهت دارند. در الگوی پراش پرتو ایکس استاندارد فاز مذکور، پیک موجود در محدوده زاویه 45° ، مربوط به اندیس صفحه (200) ساختار کریستالی مکعبی می‌باشد، که این پیک در ساختار تتراگونال، به دو پیک (002) و (200) تفکیک می‌شود. همچنین طبق الگوی استاندارد، در محدوده زوایای 51° و 55° ، پیک‌های ساختار تتراگونال فاز باریم تیتانات نسبت به ساختار مکعبی تفکیک شده می‌باشند. با مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس فازهای باریم تیتانات سنتز شده با الگوی پراش استاندارد فازهای مکعبی و تتراگونال، مشخص می‌شود که تمامی پیک‌ها مربوط به ساختار مکعبی می‌باشند [۲۹-۳۱]. جهت محاسبه پارامتر شبکه فاز باریم تیتانات سنتز شده با استفاده از پیک‌های پراش پرتو ایکس، از روش نلسون-ریلی استفاده شده است. با توجه به رابطه براگ (رابطه ۳)، پراش پرتو ایکس از صفحات مختلف بلوری نمی‌تواند نشان‌دهنده فاصله بین صفحات (d) باشد:

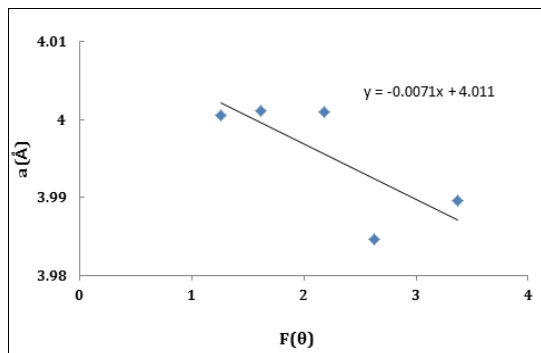
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

که در این رابطه، n عدد صحیح، d فاصله بین صفحات کریستالی، θ زاویه پراش و λ طول موج پرتو ایکس از

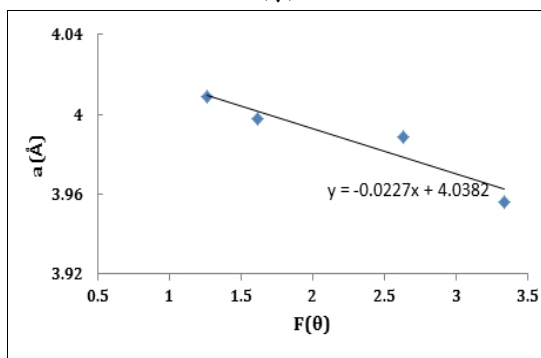
از محاسبات انجام شده مربوط به محاسبه پارامتر شبکه به روش نلسون-ریلی برای نمونه BT6، میزان پارامتر شبکه فاز باریم تیتانات برابر با 4.02 \AA بدست آمد. بنابراین، مشابه شبکه استاندارد با پارامتر شبکه نمونه سنتز شده، می تواند به



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۵: نمودار ارتباط پارامتر شبکه با رابطه نلسون-ریلی برای نمونه‌های الف (BT1، ب) BT4 و ج) BT7.

نمونه‌های سنتز شده به روش‌های فوق، این نمونه نیز از درجه کریستالی مناسب برخوردار می‌باشد. اختلاف میان پارامتر علت وجود عیوب نقطه‌ای در شبکه کریستالی همچون عیوب

در حضور انواع پراکنده‌سازهای CTAB، Delopix CA و Delopix ET85 نشان داده شده‌اند.

با توجه به نمودار شکل ۵-الف، اندازه پارامتر شبکه نمونه BT1 که با استفاده از پراکنده‌ساز CTAB، تحت دمای 160°C به مدت ۶ ساعت سنتز شده است، به میزان 4.02 \AA بدست آمد. میزان پارامتر شبکه فاز باریم تیتانات استاندارد، به میزان 4 \AA ثبت شده است. بنابراین پارامتر شبکه فاز سنتز شده تحت شرایط مذکور، تقریباً برابر با پارامتر شبکه استاندارد بوده که نشان از درجه کریستالیت مناسب فاز و وجود حداقل میزان نقایص و عیوب در شبکه کریستالی می‌باشد.

از محاسبات انجام شده مربوط به محاسبه پارامتر شبکه براساس رابطه نلسون-ریلی برای نمونه BT2، میزان پارامتر شبکه تقریباً 4 \AA بدست آمد. بنابراین، می‌توان گفت، مشابه نمونه BT1، نمونه سنتز شده از درجه مناسب کریستالیتی و حداقل میزان عیوب شبکه کریستالی برخوردار است.

از محاسبات انجام شده مربوط به محاسبه پارامتر شبکه به روش نلسون-ریلی برای نمونه BT3، میزان پارامتر شبکه برای فاز باریم تیتانات سنتز شده برابر با 4.03 \AA بدست آمد. بنابراین با توجه به میزان پارامتر شبکه نمونه استاندارد، درجه کریستالیت مناسب فاز سنتز شده را می‌توان تایید نمود.

با در نظر گرفتن نمودار شکل ۵-ب، که مربوط به محاسبه اندازه پارامتر شبکه برای نمونه BT4، می‌باشد، میزان پارامتر شبکه فاز سنتز شده برابر با 4.01 \AA بدست آمد. بنابراین، مشابه نمونه‌های قبلی، فاز سنتز شده، از میزان بلورینگی مناسب برخوردار می‌باشد.

از محاسبات انجام شده مربوط به محاسبه پارامتر شبکه به روش نلسون-ریلی برای نمونه BT5، میزان پارامتر شبکه فاز باریم تیتانات برابر با 4.05 \AA بدست آمد. بنابراین تحت شرایط سنتز شده، فاز بدست آمده از درجه مناسب بلورینگی و حداقل میزان عیوب در شبکه کریستالی برخوردار می‌باشد.

همچنین، بلورینگی مناسب نمونه‌های سنتز شده تحت شرایط مذکور، توسط نمودار مربوط به الگوی پراش پرتو ایکس نیز مشهود می‌باشد.

می توان گفت، با توجه به اندازه نانومتری ذرات سنتز شده، مساحت سطح ذرات و در نتیجه انرژی آزاد سطحی ذرات زیاد بوده و آگلومره شدن ذرات پودری در جهت کاهش انرژی آزاد سطحی ذرات اتفاق افتاده است.

شکل ۷، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه BT6 را که با استفاده از پراکنده ساز Dolapix CA، در دمای 200°C و مدت زمان ۲ ساعت سنتز شده است را با بزرگنمایی های مختلف نشان می دهد. مطابق شکل ۷-الف، مشاهده می شود که میزان پراکندگی ذرات از نمونه BT3 کمتر می باشد. همچنین ترکیب شیمیایی یکنواخت و مورفولوژی تقریباً کروی ذرات نیز در این تصویر مشهود می باشد. با افزایش بزرگنمایی در تصویر ب، مشخص می باشد که در سطح هر ذره نشان داده شده در تصویر الف، جوانه های بسیار ریز و نانومتری تک فاز نیز مشاهده می شود. اندازه نانوکریستالیت های سنتز شده در واکنش های سولوترمال، با تعادل بین جوانه زنی و رشد ذرات تعیین می گردد. در مراحل اولیه فرآیند سنتز، در اثر فوق اشباع شدن یون ها جوانه زنی صورت می گیرد و در ادامه در اثر نفوذ اتم ها، رشد ذرات فازی آغاز می شود. هر چه میزان تمایل به جوانه زنی در طی فرآیند بیشتر شود اندازه ذرات نهایی کوچکتر خواهد شد و هر چه میزان تمایل به رشد در فرآیند بیشتر باشد حل شدن ذرات کوچکتر بیشتر اتفاق می افتد و اندازه ذرات نهایی بزرگتر خواهد شد. میزان این تمایل با توجه به نوع حلال، دما و زمان واکنش تغییر می یابد [۳۳].

شکل ۸، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه BT8 را که با استفاده از پراکنده ساز Dolapix ET85، در دمای 180°C و مدت زمان ۴ ساعت سنتز شده است را با بزرگنمایی های مختلف نشان می دهد.

تصویر شامل ذرات نانومتری با ترکیب شیمیایی یکنواخت می باشد که جهت کاهش انرژی سطحی به صورت آگلومره در مجاورت یکدیگر قرار گرفته اند. آگلومره های تشکیل شده نسبت به نمونه های BT3 و BT6 از نوع نرم می باشند.

بین نشینی، جانیشینی و تهی جای در شبکه کریستالی باشد و یا اینکه می تواند ناشی از وجود عیوب خطی مانند نابجایی ها و عیوب حجمی مانند حفره ها در نمونه باشد. شبکه کریستالی با وجود این عیوب دچار کرنش شده، فواصل اتمی تغییر می کند و در نتیجه باعث مغایرت میزان پارامتر شبکه نمونه سنتز شده با نمونه استاندارد می شود. این عیوب با سیر تکمیلی فرآیند سنتز به میزان زیادی کاهش می یابد.

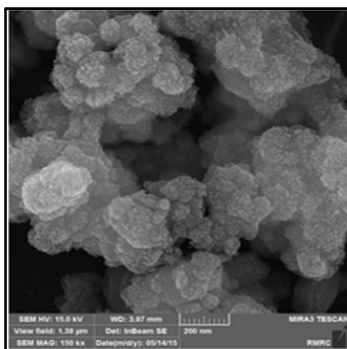
شکل ۵-ج، نمودار مربوط به محاسبه پارامتر شبکه به روش نلسون-ریلی را برای نمونه BT7، نشان می دهد. طبق نمودار، میزان پارامتر شبکه برای فاز باریتم تیتانات سنتز شده برابر با $4/03 \text{ \AA}$ بدست آمد. بنابراین با توجه به میزان پارامتر شبکه نمونه استاندارد، درجه کریستالیت مناسب فاز سنتز شده را می توان تایید نمود. از محاسبات انجام شده مربوط به محاسبه اندازه پارامتر شبکه نمونه های BT8 و BT9، میزان پارامتر شبکه فاز سنتز شده به ترتیب برابر با $4/03 \text{ \AA}$ و $4/01 \text{ \AA}$ بدست آمد. بنابراین، مشابه نمونه های قبلی، فازهای سنتز شده، از میزان بلورینگی مناسبی برخوردار می باشد.

۳-۵- بررسی نمونه های سنتز شده توسط SEM

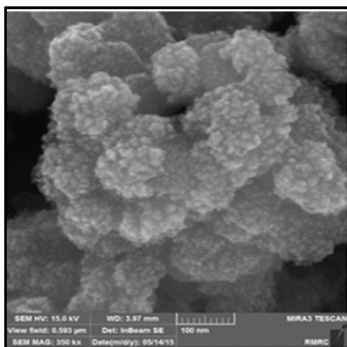
به منظور بررسی مورفولوژی نانوکریستالیت های باریتم تیتانات سنتز شده در نمونه های تک فاز BT3، BT6 و BT8 از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد.

شکل ۶، تصاویر SEM، نمونه BT3 که با استفاده از پراکنده ساز CTAB در دمای 200°C و مدت زمان ۴ ساعت سنتز شده است را با بزرگنمایی های مختلف نشان می دهد. مطابق شکل ۶-الف، ترکیب شیمیایی ذرات سنتز شده، همگن و مورفولوژی آنها تقریباً کروی می باشند. توزیع یکنواخت اندازه ذرات و پراکندگی مناسب بین ذرات نیز در این تصویر مشهود می باشد. افزایش بزرگنمایی در تصویر د، نشان می دهد که بر سطح هر ذره، جوانه های بسیار ریز و نانومتری مشاهده می شود. همچنین آگلومره شدن ذرات پودری نیز در این تصویر قابل مشاهده است.

می توان گفت، به علت پایین تر بودن دمای فرآیند، نفوذ اتم‌ها و یکنواخت شدن سطح ذرات کمتر اتفاق افتاده است.

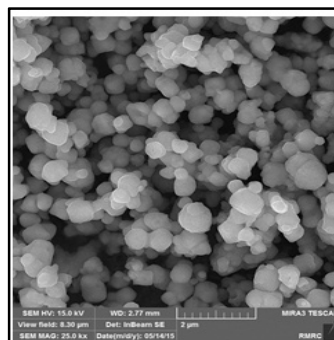


(الف)

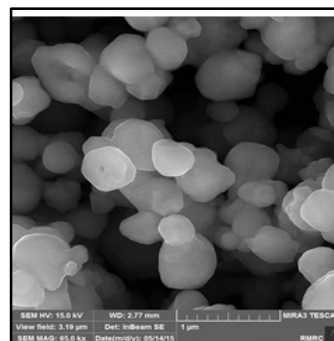


(ب)

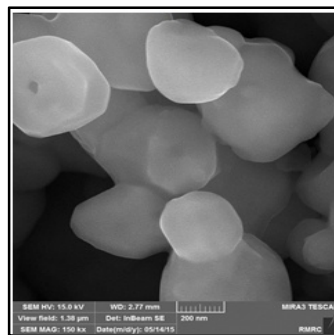
شکل ۷: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه BT6 با بزرگنمایی، (الف) ۱۵۰ kX و (ب) ۳۵۰ kX.



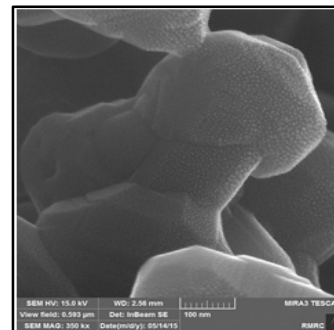
(الف)



(ب)

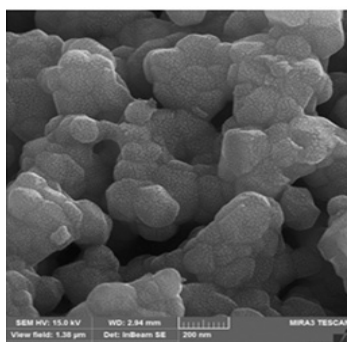


(ج)

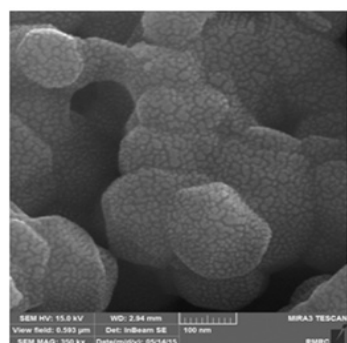


(د)

شکل ۶: تصاویر SEM نمونه BT3 با بزرگنمایی‌های مختلف، (الف) ۲۵ kX (ب) ۶۵ kX (ج) ۱۵۰ kX (د) ۳۵۰ kX.



(الف)



(ب)

شکل ۸: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه BT8 با بزرگنمایی، (الف) ۱۵۰ kX و (ب) ۳۵۰ kX.

- [7] F. Li, L. Wang, L. Jin, D. Lin, J. Li, Z. Li, Z. Xu, S. Zhang, *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, **62**, 2015, 18.
- [8] J. Kimura, M.T. Chentir, T. Shimizu, H. Uchida, H. Funakubo, *AIP Advances*, **6**, 2016, 015304.
- [9] E.J. Juarez-Perez, R.S. Sanchez, L. Badia, G. Garcia-Belmonte, Y.S. Kang, I. Mora-Sero, J. Bisquert, *The journal of physical chemistry letters*, **5**, 2014, 2390.
- [10] J. Suchanicz, T. Kruzina, V. Pozdeev, S. Popov, *Phase Transitions*, **89**, 2016, 310.
- [11] I. Mondal, M. Srikanth, K. Srinivasu, Y. Soujanya, U. Pal, *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 2017, 2597.
- [12] R. Ashiri, A. Nemat, M.S. Ghamsari, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **25**, 2014, 5345.
- [13] Y. Cao, K. Zhu, Q. Wu, Q. Gu, J. Qiu, *Materials research bulletin*, **57**, 2014, 162.
- [14] X. Yang, Z. Ren, G. Xu, C. Chao, S. Jiang, S. Deng, G. Shen, X. Wei, G. Han, *Ceramics International*, **40**, 2014, 9663.
- [15] M.A. Gomes, A.S. Lima, K.I. Eguluz, G.R. Salazar-Banda, *Journal of Materials Science*, **51**, 2016, 4709.
- [16] H. Jiao, K. Zhao, L. Ma, Y. Tang, X. Liu, T. Bian, *Journal of Alloys and Compounds*, **693**, 2017, 225.
- [17] H. Jiao, K. Zhao, T. Bian, Y. Tang, *Journal of Alloys and Compounds*, **715**, 2017, 73.
- [18] V. Buscaglia, M.T. Buscaglia, "Nanoscale Ferroelectrics and Multiferroics: Key Processing and Characterization Issues, and Nanoscale Effects", 2016 ,
- [19] A. Koka, Z. Zhou, H. Tang, H.A. Sodano, *Nanotechnology*, **25**, 2014, 375603.
- [20] J. Wang, G. Chen, J. Yin, C. Luo, X. Zhao, *Smart Materials and Structures*, **26**, 2017, 035036.
- [21] M. Singh, B. Yadav, A. Ranjan, M. Kaur, S. Gupta, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **241**, 2017, 1170.
- [22] J.O. Eckert, C.C. Hung-Houston, B.L. Gersten, M.M. Lencka, R.E. Riman, *Journal of the American Ceramic Society*, **79**, 1996, 2929.
- [23] D. Hennings, S. Schreinemacher, *Journal of the European Ceramic Society*, **9**, 1992, 41.
- [24] B.E. Warren, "X-ray Diffraction" Courier Corporation, 1969.
- [25] G. Williamson, W. Hall, *Acta metallurgica*, **1**, 1953, 22.
- [26] A. Habib, N. Stelzer, P. Angerer, R. Haubner, *Bulletin of Materials Science*, **34**, 2011, 23.
- [27] X. Ren, *Nature materials*, **3**, 2004, 91.
- [28] G.E. Dieter, D.J. Bacon, "Mechanical metallurgy" McGraw-Hill, New York, 1986.
- [29] Y. Mao, S. Mao, Z.G. Ye, Z. Xie, L. Zheng, *Materials Chemistry and Physics*, **124**, 2010, 1232.
- [30] K. Uchino, E. Sadanaga, T. Hirose, *Journal of the American Ceramic Society*, **72**, 1989, 1555.
- [31] M. Frey, D. Payne, *Physical Review B*, **54**, 1996, 3158.
- [32] J.W. Hastie, "Materials Chemistry at High Temperatures Characterization", Springer Science & Business Media, 2013.
- [33] L. Ju, "Synthesis and Investigation on Phase Transition of BaTiO₃ and Cr³⁺-Doped BaTiO₃ Nanocrystals", University of Waterloo, 2009.

۴- نتیجه گیری

طبق بررسی‌های صورت گرفته در رابطه با سنتز نانوساختارهای باریم تیتانات به روش سولوترمال و تحت تاثیر پارامترهای دما، زمان و نوع عامل فعال کننده، نتایج زیر حاصل شد:

- افزایش دمای فرآیند منجر به افزایش درجه کریستالیت فاز سنتز شده باریم تیتانات می‌شود.

- اندازه دانه نانوساختارهای سنتز شده بر اساس معادلات شرر و ویلیامسون-هال، در محدوده ۴۰-۳۰ nm محاسبه شد.

- با مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس فازهای باریم تیتانات سنتز شده با الگوی پراش استاندارد فازهای مکعبی و تتراگونال، مشخص می‌شود که تمامی پیک‌ها مربوط به ساختار مکعبی می‌باشند.

- حضور پیک‌های آاناتاز و روتایل در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده در دمای ۱۶۰ °C و مدت زمان‌های ۲، ۴ و ۶ ساعت نشان‌دهنده عدم تکمیل کامل فرآیند سنتز می‌باشد.

مراجع

- [1] J. Xue, J. Wang, D. Wan, *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, 2000, 232.
- [2] A.A. Aal, T. Hammad, M. Zawrah, I. Battisha, A.A. Hammad, *Acta Physica Polonica A*, **126**, 2014, 1318.
- [3] N. Rajamanickam, K. Jayakumar, K. Ramachandran, *Nano-Structures & Nano-Objects*, **9**, 2017, 19.
- [4] S.A. Manafi, M. Jafarian, *International Journal of Physical Sciences*, **8**, 2013, 1277.
- [5] S.H. Shin, Y.H. Kim, M.H. Lee, J.Y. Jung, J. Nah, *ACS Nano*, **8**, 2014, 2766.
- [6] C.W. Ahn, J.J. Choi, J. Ryu, W.H. Yoon, B.D. Hahn, J.W. Kim, J.H. Choi, D.S. Park, *Materials Letters*, **141**, 2015, 323.