بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

سنتز و بررسی خواص اپتیکی نانوساختارهای تیتانات باریم ($BaTiO_3$)

سید ارسلان حبیبی[۱]، رسول ملک فر[۱]، اکبر چراغی[۲و۱] ، سید ابوالحسن میرمحمدحسینی[۱]، ناصر جعفرزاده[۱]، احمد مشاعی[۱]، فاطمه مقدسی[۱]

[۱]دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، بخش فیزیک، تهران صندوق پستی ۱۷۵- ۱۴۱۱۵

[۲]دانشگاه شهید ستاری-دانشکده علوم پایه

چکیده - دراین تحقیق سنتز تیتانات باریم از طریق فرآیند واکنش حالت جامد و فعال سازی مکانیکی مورد بررسی قرارگرفته است. با توجه به تحریم های اقتصادی انجام شده، ترکیبات و مواد اولیه تهیه شده از معادن داخلی موجود در کشور استفاده و با بکارگیری فرآیند شوک حرارتی، فعال سازی مکانیکی و واکنش حالت جامد، نانوپودر تیتانات باریم تهیه گردیده است. به منظور شناخت فازهای موجود، ساختار و ریخت شناسی نمونه های تهیه شده از روش پراش اشعه ایکس(XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی جذبی مادون قرمزFT-IR استفاده گردید.

کلید واژه- تیتانات باریم، واکنش حالت جامد، فعال سازی مکانیکی.

Synthesis and optical properties investigation of nanostructures barium titanate ($BaTiO_3$)

[1]S.A.Habibi, [1]R.Malekfar, [1]S.Abolhasan MirMohammad Hosseini, [1]N.Jafarzadeh, [1]A.Moshaii, [1]F.Moghaddasi
[1]Tarbiat Modares University, Department of Physics.
[1,2]Shahid Sattari University, Department of Basic Science.

Abstract- In this study, the synthesis of barium titanate by mechanical activation of solid state reaction process has been investigated. Due to the intensified sanctions on I.R. of Iran, the precursor and the initial composition materials have been chosen from local mines and by applying a thermal shock, mechanical activation and solid state reaction; barium titanate nanopowders have been synthesized. In order to identify the phases, structure and morphology of the prepared samples, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and infrared absorption FT-IR spectroscopy were used.

Keywords: barium titanate, solid state reaction, mechanical activation.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-20]

۱- مقدمه

از جمله مواد اولیه مورد استفاده در این سنتز خانواده تیتانات ها می باشد که کاربرد های الکتروسرامیکی مختلفی از قبیل استفاده از آنها در ابزار و ادوات الکترونیکی، الکتریکی، نوری و غیره می باشد. تیتانات باریم، یک ماده فرو الکتریک با ضریب دی الکتریک بالاست که کاربردهای وسیعی در ساخت اجزای الکترونیکی مانند خازن های چند لایه (MLCs) مقاومت های برقی (PTC)، حسگرهای پیزوالکتریک و همچنین ابزارهای الکتریکی و نوری دارد[۲و۱]. به منظور تولید پودرهای تیتانات باریم با ساختاری مناسب و فشرده، کنترل خواص پودر اولیه تیتانات باریم ضروری است. همچنین در دسترس بودن مواد اولیه برای تهیه $BaTiO_3$ و صرفه اقتصادی فرآیند سنتز بسیار مهم هستند[۳]. روش سنتز معدنی این ماده با استفاده از واکنش حالت جامد بین کربنات باریم و اکسید تیتانیوم می باشد. تولید این ماده از این روش بدلیل کم هزینه بودن و سرعت بالای آن نسبت به دیگر روش های تولید تیتانات باریم ترجیح داده می شود. در سنتز از طریق واکنش حالت جامد مشکلات زیادی به همراه دارد. یکی از این موارد عدم کنترل بر ترکیبات به وجود آمده در خلال سنتز می باشد. در اکثر تولیدات بدست آمده از این روش وجود فاز ناخواسته اورتوتیتانات باریم در ترکیب نهایی گزارش شده است. برای رفع این مشکل نیاز به افزایش دمای سنتز و فرآیند آسیاب کاری می باشد[۴]. هدف از این تحقیق، بررسی سازو کار سنتز با استفاده از واکنش حالت جامد و فرآیند فعال سازی مکانیکی و همچنین مقایسه نانوپودرهای حاصل شده با استفاده از مواد اولیه معدنی $BaCO_3$ و TiO_2 می باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

تیتانات باریم بر اساس واکنش های زیر تشکیل می شود:

$$BaCO_3 + TiO_2 \longrightarrow BaTiO_3 + CO_2$$

در جدول (۱) درصد وزنی مناسب جهت خلوص مواد اولیه از مواد معدنی آورده شده است و آنالیز طیف سنجی جذب اشعه ایکس پاشنده (Edax) از نمونه ها صورت گرفته است.

جدول (۱): جرم مولکولی و درصد وزنی عناصر مواد اولیه

(خلوص)	(درصد وزنی)			
ماده معدنی تیتانیا				
Mol.	Ti	Mg	Ca	O
99.54	73.24	5.18	11.02	10.55
ماده معدنی کربنات باریم				
Mol.	Ba		C	O
99.76	71.45		6.66	21.89

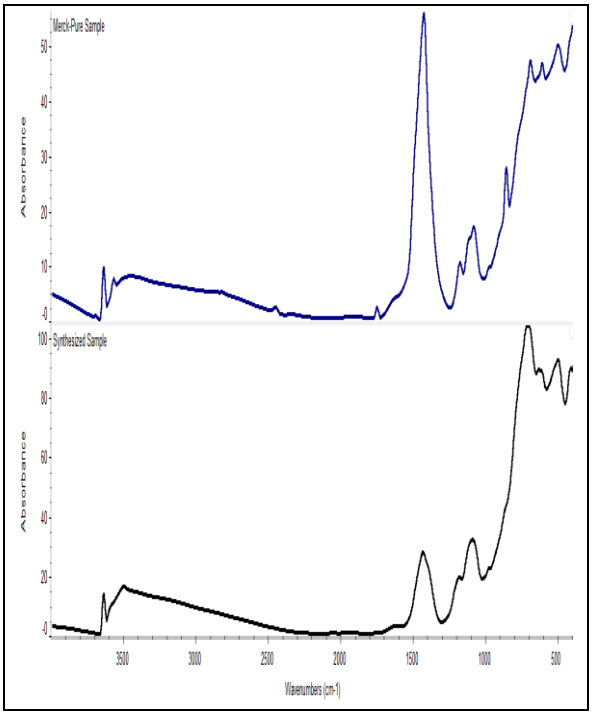
مواد اولیه با درصد وزنی بیان شده در بالا در ترکیب $BaTiO_3$ با یکدیگر مخلوط شدند. مخلوط کردن نمونه ها توسط اسیاب گلوله ای و به مدت ۱۰ ساعت انجام شد. سپس پودرهای آسیاب شده برای انجام فرآیند شوک حرارتی به دو بوته آلومینا منتقل گردیده و در کوره هریوس قابل برنامه ریزی تا دمای۸۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده می شود، بلافاصله پودرها را پس از رسیدن به این دما از داخل کوره درآورده و درون یونولیت هایی که با نیتروژن مایع پرشده اند قرار می‌دهیم و پس از تبخیر کامل نیتروژن مایع جهت دی آگلومره شدن ذرات درون حمام التراسونیک قرارداده می شوند و در نهایت جهت فرآیند تکلیس و گرمادهی نهایی تا دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد با نرخ دمایی $5℃/\min$ مجدداً درون کوره قرارگذاشته می‌شوند. فازیابی پودرهای تهیه شده توسط دستگاه پراش پرتو ایکس با لامپ پرتو $CuK\alpha$ با طول موج $A°$ ۱/۵۴ انجام گرفت. زاویه پراش 2θ از ۲۰ تا ۷۰ درجه انتخاب گردید. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Philips XL30) برای مطالعه ریخت شناسی، دانه بندی و اندازه ذرات ریزساختار تهیه شده استفاده شد.

۳- بحث و نتایج

برای بررسی گروه های عاملی موجود در ترکیب از طیف سنجی FTIR استفاده شد. به بیان بسیار ساده، روش مشخصه یابی FTIR بیشتر برای شناسایی گروه های عاملی یک ماده که از زنجیره های پلیمری تشکیل شده بکار می رود. هر ترکیب یا پیوند در یک عدد موج مشخصه ی (منحصر به فرد) پیوندش در اثر نیروی تابش داده شده، به ارتعاش در می آید که بواسطه این ارتعاش مقداری از نیروی تابش را جذب می کند و این پدیده در طیف به صورت جذب نمایان می شود. هر چه تعداد

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-20]

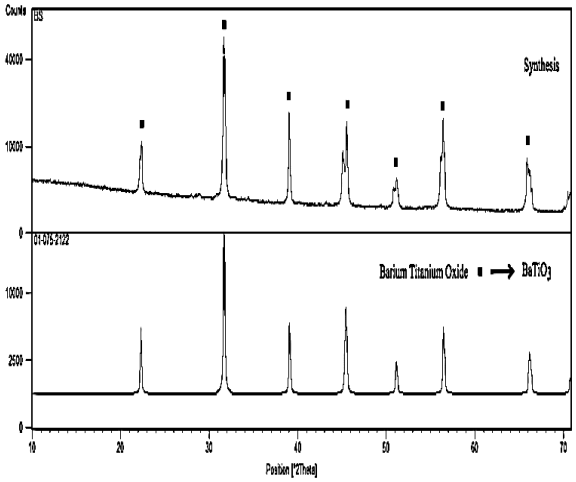
جذب ها بیشتر باشد، شدت و تیزی پیک حاصله بیشترتر بوده و در اینجا نیز مشابه پراش سنجی XRD سطح زیر منحنی ها مرتبط با مقدار پیوندهای موجود از آن نوع خاص در ساختار ماده مورد ارزیابی است. طیف سنجی FTIR نمونه خالص مرک و نمونه سنتز شده در شکل (۱) آورده شده است.



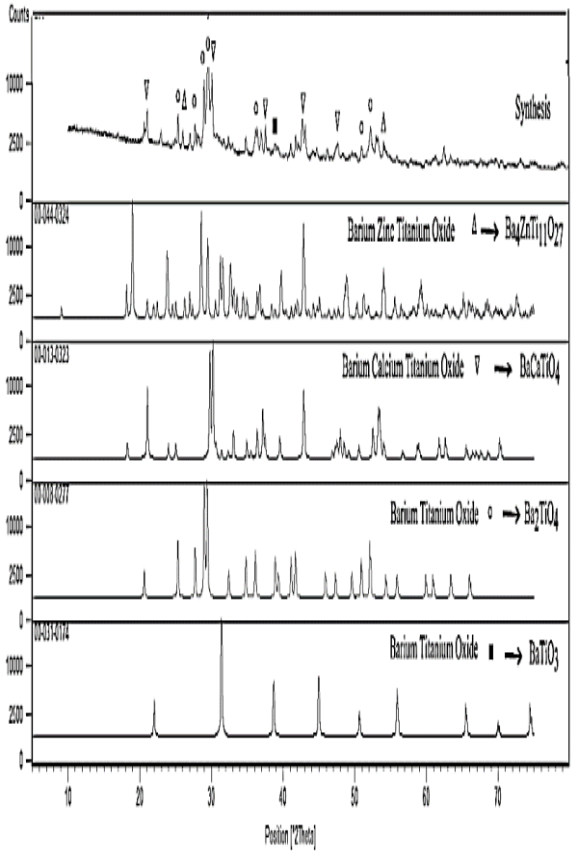
شکل (۱): طیف های جذبی FTIR نمونه خالص مرک (بالا) و نمونه سنتز شده در تحقیق حاضر (پایین) در محدوده طیفی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ .

همان طور که در شکل دیده می شود برای نمونه صنعتی جذب در عدد موج برابر cm^{-1} ۳۶۴۱ مشخصه ارتعاش کششی پیوند O-H بوده که ناشی از وجود آب می‌باشد. جذب در cm^{-1} ۳۵۰۵ به خاطر ارتعاش کششی پیوند C-H بوده که به واسطه گروه های عاملی CH_2 و CH_3 می‌باشد. جذب در cm^{-1} ۱۶۳۳ مرتبط با پیوند Ba-Ti-O می‌باشد. جذب در ۱۴۳۵، ۱۱۸۴ و cm^{-1} ۱۰۹۳ مربوط به ارتعاشات گروه های الکلی می باشد. در نهایت جذب های زیر cm^{-1} ۸۰۰ به طورکلی به پیوند فلز-اکسیژن(M-O) بر می‌گردندکه حاصل از پیوند های Ti-Oو Ti-O-Ti می باشند[۱۰-۵]

الگوهای پراش اشعه X پودر های تفجوشی مرک و صنعتی به ترتیب در شکل (۲) و (۳) نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود الگوی پراش در دمای ۱۳۰۰درجه سانتی گراد وجود تیتانات باریم با ساختار مکعبی با فاز ناخالصی را نشان می دهد که تمام این الودگی زمانی که نمونه مرک در دمای ۱۲۰۰درجه سانتی گراد حرارت داده شود تجزیه شده و پیک مرتبط با آن از الگوی پراش حذف می گردد و نشان دهنده تیتانات باریم با ساختار مکعبی است.



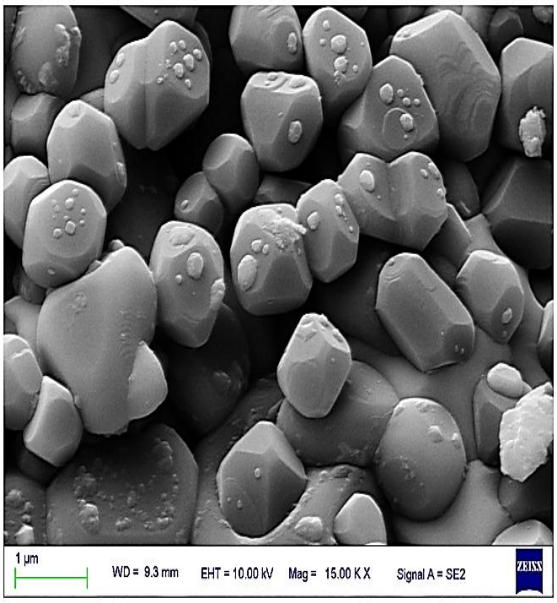
شکل (۲): الگوهای پراش اشعه X پودر های تفجوشی خالص مرک



شکل (۳): الگوهای پراش اشعه X پودر های کلسینه صنعتی

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-20]

شکل (۴) تصویر SEM مربوط به پودرهای صنعتی فرآوری شده را نشان می دهد.



شکل (۴): تصویر SEM حاصله از ترکیبات صنعتی

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق نانوپودر تیتانات باریم با استفاده از مواد اولیه تهیه شده از معادن کشور به روش واکنش حالت جامد تهیه شد. از روش های مشخصه یابی برای ریخت شناسی، دانه بندی و اندازه ذرات ریزساختار تهیه شده و از سامانه های FTIR، XRD و SEM برای مطالعه و بررسی پودر حاصله استفاده گردید که نتایج آنها موید ساختار مورد انتظار بود. در انتها به نظر می رسد که روش پیشنهاد شده یک گزینه مطلوب برای تولید صنعتی نانوذرات تیتانات باریم می باشد.

۵- مراجع

1-T.W. Odom, J.L. Huang, P. Kim, C.M. Lieber, **J. Phys. Chem. B**, 104, 2000, 2794.

2- W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J.H. Hafner, M. Tinkham, H. Park**, Nature,** 411, 2001, 665.

3- E. Brozowski, M.S. Castro, "Lowering the Synthesis Temperature of High-Purity BaTiO3powders by Modifications in the Processing Conditions", **Thermochimica Acta,** 398, 2003, 123-129

4- C. Gomez-Yanez, C. Benitez and H. Balmori-Ramirez,"Mechanical Activation of the Synthesis Reaction of $BaTiO_3$from a Mixture of BaCO3and TiO2Powders", **Ceramics Inter**., 26, 2000, 271-277

5-M. Burgos, M. Langlet, "*The sol-gel transformation of TIPT coatings: a FTIR study*", **Thin Solid Films**, Vol. 349, 1999.

6-S. Tangwiwat, S. J. Milne, *"Barium titanate sols prepared by a diol-based sol–gel route"***, Journal of Non-Crystalline Solids,** Vol. 351, 2005.

7- V. A. Vasiljev, K.A. Vorotilov, M.I. Yanovskaya, L.I. Solovjeva, A.S. Sigov, *"Preparation of Transparent, Partially-Crystallized BaTiO3Monolithic Xerogels bySol-Gel Processing*", **Journal of Sol-Gel Science Technology**, Vol. 13, 1998.

8- O. Harizanov, A. Harizanova, T. Ivanova, "*Formation and characterization of sol-gel barium titanate***", Materials Science and Engineering B**, Vol. 106, 2004.

9- A. Ianculescu, "Structure-properties correlations for barium titanate thin films obtained by rf-sputtering", **Journal of the European Ceramic Society**, Vol. 27, 2007.

10-http://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_ spectroscopy_correlation_table

11-B. D. Cullity, "*The Elementsof X-Ray Diffraction*", **second ed., Addison Wesley, California**, 1978**.**

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-20]