

# ساخت و بررسی خواص دی الکتریک سرامیک‌های اکسیدروی آلانئیده به هافنیوم

عاطفه کارخانه، ساناز علمداری، مجید جعفرتفرشی\*

پردیس علوم پایه، دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان

## چکیده

در این کار پژوهشی، برای اولین بار با تکنولوژی ساده سل ژل، اثر ناخالصی عنصر ارزان قیمت و غیرسمی هافنیوم بر روی خواص دی الکتریکی نانوذرات اکسیدروی بررسی شد و ثابت‌های دی الکتریک با بالاترین مرتبه به دست آمدند. ویژگی‌های ساختاری اکسیدروی آلانئیده به هافنیوم با اندازه بلورک ۵۰ تا ۱ میکرومتر بررسی شد. این ساختارها با استفاده از پراش پرتوایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و همچنین میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی گردیدند. حضور هافنیوم توسط مشخصه‌یابی (EDX) در ساختار تایید شد. نتایج بدست آمده نشان دادند که سرامیک‌های  $ZnO:Hf$  با بالاترین ثابت دی الکتریک به دست آمده تا کنون (از مرتبه  $10^{11}$ )، برای آینده نانو الکترونیک می‌توانند بسیار امید بخش باشند.

واژه‌های کلیدی: اکسیدروی، هافنیوم، خواص دی الکتریک، سرامیک.

ایمیل نویسنده مسئول: [mtafreshi@semnan.ac.ir](mailto:mtafreshi@semnan.ac.ir)

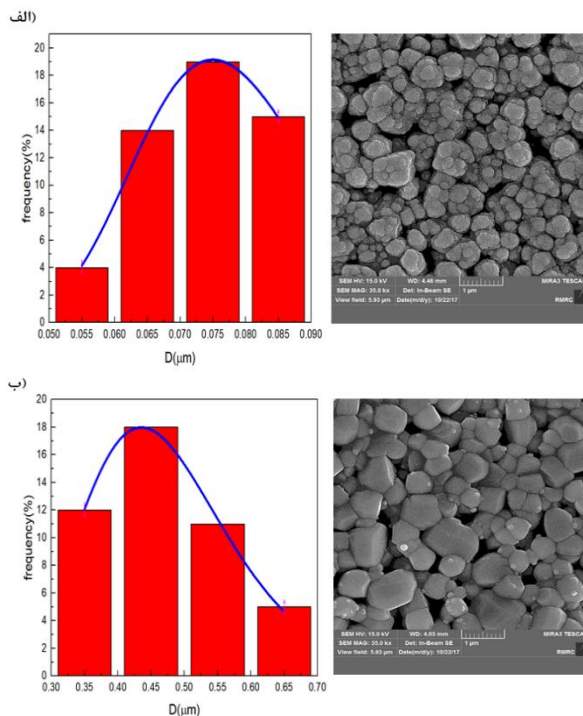
## ۱- مقدمه

اکسیدروی آلانئیده به عنصر- هافنیوم به دلیل اضافه کردن دو الکترون بیشتر به شبکه و افزایش خاصیت الکتریکی به عنوان گزینه مناسب انتخاب شد. با وجود مطالعات بر روی اکسیدروی آلانئیده به هافنیوم، تا کنون مطالعاتی بر روی خواص دی الکتریک سرامیک‌های اکسیدروی با این ناخالصی ارائه نشده است. در مطالعات اخیر ثابت دی الکتریک از مرتبه  $10^4$  در فرکانس ۱۰۰ هرتز برای سرامیک‌های اکسیدروی خالص به دست آمد [۱ و ۲]. سیستم سرامیکی HZO با ساختار غیرپروسکایتی و غیرفروالکتریک یکی از مهمترین مواد با ثابت دی الکتریک بالا است. هدف از این مقاله بررسی اثر آلیش هافنیوم بر خواص ساختاری و دی الکتریکی سرامیک‌های اکسیدروی می‌باشد.

## ۲- بخش تجربی

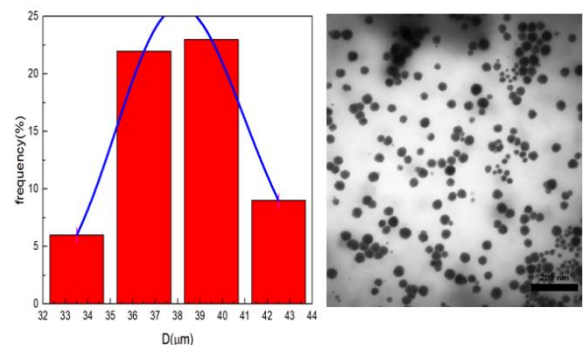
جهت سنتز در ابتدا مقدار مشخص استات روی ۰٫۵ مولار طبق روابط استوکیومتری محاسبه شده، در ۲۰ میلی‌لیتر پروپانول خالص به مدت چند دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار گرفت، سپس چند قطره تری‌اتانول‌آمین را به تدریج به محلول اضافه کرده تا بعد از گذشت ۳۰ دقیقه سل شفاف اکسیدروی خالص به دست آمد. تمامی مواد اولیه با درجه خلوص بالا ۹۹٫۹۹ و از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. در آخر نسبت‌های مختلف ۱۰/۵ و ۲ درصدانی از هافنیوم تترا کلراید را به سل اکسیدروی اضافه کردیم. پودرهای خشک شده حاصل از رسوبات  $ZnO$  و HZO، در کوره‌ی الکتریکی و دمای ۷۰۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت دو ساعت قرار گرفتند. سپس از نانوپودرهای حاصله توسط پرس هیدرولیکی قرص تهیه گردید.

ماده دی الکتریک یک عایق الکتریسیته شامل دوقطبی‌های کوچک خنثی می‌باشد. هنگامی که این مواد در معرض میدان الکتریکی خارجی قرار می‌گیرند، بارهای الکتریکی بر خلاف ماده رسانا درون ماده جریان نمی‌یابند بلکه این دوقطبی‌های الکتریکی مقدار کمی از موقعیت تعادلی خود جابه جا می‌شوند و به آرایش یافتن با میدان الکتریکی تمایل می‌یابند. این پدیده که قطبش نام دارد مهم‌ترین خصوصیت مواد دی الکتریک می‌باشد [۶-۱]. مواد دی الکتریک که ثابت‌های دی الکتریک بزرگی دارند کاربرد بالقوه‌ای در ساخت انواع خازن‌های متراکم با انرژی بالا، پیزوالکتریک‌ها، وریستورها و دستگاه‌های ترموالکتریک دارند [۷]. مواد دی الکتریک پلیمری ثابت دی الکتریک پایینی دارند بنابراین کاربرد آن‌ها در صنعت الکترونیک محدود می‌شود در صورتی که سرامیک‌ها دارای ثابت دی الکتریک نسبتاً بزرگ ویر کاربرد هستند. در بین مواد با ثابت دی الکتریک بزرگ مانند CCTO ها آماده سازی اکسیدروی در مقیاس بزرگ، آسان‌تر و مقرون به صرفه‌تر می‌باشد. اکسیدروی با گاف انرژی مستقیم (۳/۳۷ eV) و انرژی تحریک بزرگ (meV ۶۰) [۸]، ماده بسیار جذابی می‌باشد که به دلیل قابلیت‌های فوق العاده‌اش در دهه‌های گذشته توجه زیادی را به خود جلب کرده است و می‌توان آن را برای طیف وسیعی از کاربردها از جمله دی الکتریک‌ها استفاده کرد [۸]. با وجود مطالعات بسیار بر روی رفتار دی الکتریک انواع نانو ساختارهای اکسیدروی، در طیف گسترده‌ای از درجه حرارت و فرکانس، ثابت دی الکتریک نسبتی اکسیدروی خالص هنوز بسیار کم است. افزایش ثابت دی الکتریک سرامیک‌های اکسیدروی با آلیش عناصر، یک رویکرد موثر برای بهبود خواص دی الکتریکی می‌باشد. در میان عناصر گروه چهار،



شکل ۲: تصویر SEM و منحنی توزیع ذرات سرامیک‌های (الف) اکسیدروی خالص و (ب) اکسیدروی ۱ درصد آلانید به هافنیوم.

تصویر TEM نمونه پودری ۱ درصد آلانید به هافنیوم در مقیاس ۲۰۰ نانومتر در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود ذرات کروی شکل، همگن و تقریباً شش وجهی می‌باشند. متوسط اندازه ذرات حدود ۳۸ نانومتر تخمین زده شد. رسم هیستوگرام آماری توزیع اندازه ذرات نشان‌دهنده توزیع نسبتاً نرمال اندازه ذرات می‌باشد.

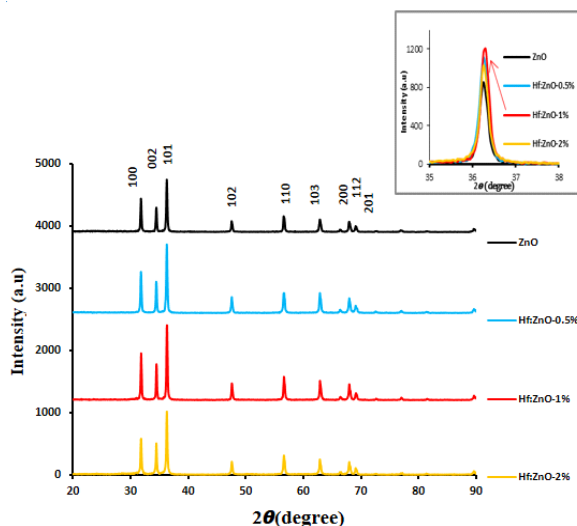


شکل ۳: تصویر TEM و منحنی توزیع ذرات سرامیک اکسیدروی آلانید به ۱ درصد هافنیوم.

برای اندازه‌گیری ثابت دی الکتریک، قرص‌های تهیه شده (قطر ۱۰ mm و ضخامت ۱ mm) پرس سرد یکطرفه و فشار (۲۰۰ MPa) با استفاده از چسب نقره و صفحات آلومینیومی الکترود گذاری شدند. ظرفیت خازنی با استفاده از دستگاه LCR متر در بسامدهای مختلف اندازه‌گیری شد. با توجه به معلوم بودن ابعاد نمونه و استفاده از رابطه  $\epsilon = \frac{dc}{A\epsilon_0}$ ، ثابت دی الکتریک نمونه‌ها تعیین گردید، در این رابطه d ضخامت نمونه، C ظرفیت، A اندازه سطح

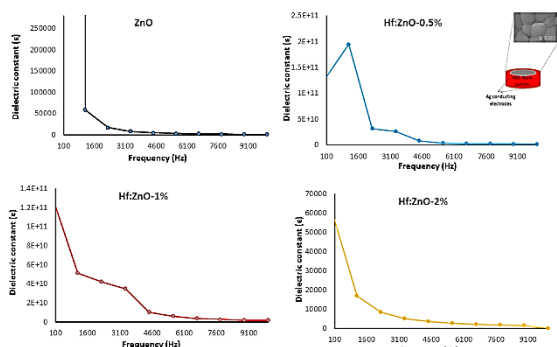
### ۳- تجزیه و تحلیل نتایج

شکل ۱ الگوهای پراش اشعه ایکس سرامیک‌های خالص و آلانید را نشان می‌دهد. قله‌های پراش همه نمونه‌ها در توافق خوبی با الگوی پراش استاندارد ورتزایت اکسیدروی می‌باشند. هیچ قله و فاز اضافی از هافنیوم و اکسیدهای آن مشاهده نشد. همانطور که در شکل دیده می‌شود نمونه‌ها در جهت ارجح (۱۰۱) بیشترین رشد را داشته و با افزایش غلظت، شدت قله‌ها افزایش یافته است. نمونه آلانید با ۱ درصد ناخالصی هافنیوم شدت قله‌های بالاتری رانسبت به بقیه نمونه‌ها از خود نشان می‌دهد که این موضوع تاییدی بر قرارگیری بهتر یونهای هافنیوم در ساختار شبکه اکسیدروی است. بنابراین، بهترین ساختار کریستالی در نمونه سرامیک HZO با ناخالصی ۱ درصد دیده شد.

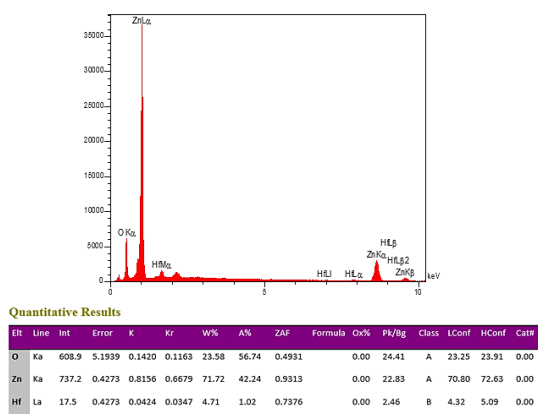


شکل ۱: طیف‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های اکسیدروی خالص و HZO با درصد ناخالصی‌های مختلف.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های سرامیک اکسیدروی خالص و ۱ درصد آلانید در شکل ۲ نشان داده شده است. اندازه متوسط دانه‌ها برای نمونه خالص اکسیدروی حدود ۱ میکرومتر اندازه‌گیری شد. نمونه آلانید ۱ درصد تمایل به تشکیل ساختار نسبتاً منظم شش وجهی با اندازه دانه ۰/۵ میکرومتر را نشان داد.



شکل ۴: منحنی ثابت دی الکتریک بر حسب بسامد سرامیک‌های اکسیدروی خالص و اکسیدروی آلانید به هافنیوم.



شکل ۵: طیف EDX نمونه ۱ درصد اتمی ناخالصی هافنیوم.

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش سرامیک‌های اکسیدروی آلانید شده به هافنیوم به روش سل-ژل تهیه شدند. قله‌های پراش همه نمونه‌ها در توافق خوبی با الگوی پراش استاندارد ورتزایت اکسیدروی بودند و هیچ قله و فاز اضافه‌ای مشاهده نشد. اندازه‌گیری دی الکتریک بر حسب بسامد نشان داد که نمونه‌های ۰/۵ و ۱ درصد آلانید به هافنیوم دارای ثابت دی الکتریک بزرگتری نسبت به نمونه خالص هستند. تمامی بررسی‌ها نشان دادند نمونه آلانید با ناخالصی ۱٪ اتمی هافنیوم دارای بهترین ساختار، ریخت‌شناسی و ثابت دی الکتریک بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها است. حضور هافنیوم در ساختار اکسیدروی نیز تایید شد. نتایج نشان دادند سرامیک‌های ZnO:Hf با بالاترین ثابت دی الکتریک به دست آمده تاکنون (ازمرتب ۱۰<sup>۱۱</sup>) می‌توانند به عنوان یک دی الکتریک خوب برای آینده نانو الکترونیک باشند.

نمونه و  $\epsilon_0$  گذردهی الکتریکی خلأ است. نمودار ثابت دی الکتریک بر حسب بسامد سرامیک‌های اکسیدروی خالص و آلانید به هافنیوم در بازه‌ی ۲۰ تا ۱۰۰۰۰ هرتز در شکل ۴ رسم شده است. ثابت دی الکتریک با افزایش بسامد به تدریج کاهش یافته و در بسامدهای بالاتر تقریباً ثابت شده و رفتاری مستقل از بسامد دارد؛ این امر می‌تواند به علت غلظت زیاد حفره‌های موجود در مرزانه‌ها باشد. مقدار ثابت دی الکتریک در بسامدهای پایین‌تر معمولاً وابسته به تحریک پیوند الکترون‌ها، ارتعاشات شبکه، جهت‌گیری دوقطبی‌ها و قطبش بار فضایی است. ثابت بودن دی الکتریک در بسامدهای بالاتر نشان می‌دهد که هیچ توزیع قطبش بار فضایی در این محدوده بسامد وجود ندارد. ثابت دی الکتریک مواد بر اساس مکانیسم پلاریزسیون ماکسول-واگنر و بر پایه حضور دانه‌ها، عیوب ناهمگن و مرزانه‌ها در داخل ماده قابل توجیه است. طبق مدل پلاریزسیون ماکسول-واگنر، مواد دی الکتریک از تعداد زیادی دانه با رسانایی بالا تشکیل شده شده‌اند. حاملان بار، با اعمال میدان الکتریکی خارجی، می‌توانند به آسانی از دانه‌ها عبور و در مرزهای دانه انباشته شوند. این فرآیند می‌تواند قطبش و ثابت دی الکتریک بزرگی را ایجاد کند. کاهش ثابت دی الکتریک بر حسب بسامد ناشی از این حقیقت است که به دلیل وجود اینرسی، قطبش بلافاصله بعد از اعمال میدان اتفاق نمی‌افتد؛ که این تأخیر باعث می‌شود دوقطبی‌ها نتوانند تغییرات میدان اعمالی را دنبال کنند که این قضیه منجر به کاهش مداوم در ثابت دی الکتریک می‌شود. پلاریزسیون ماکسول-واگنر در محدوده بسامدی هرتز و کیلوهرتز فعال بوده و با افزایش بیشتر بسامد غیرفعال می‌شود، که این غیرفعال شدن به صورت کاهش در ثابت دی الکتریک مشخص می‌شود [۱۰]. نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌های ۰/۵ و ۱ درصد آلانید به هافنیوم دارای ثابت دی الکتریک بزرگتری نسبت به نمونه خالص هستند، و ثابت دی الکتریک با افزایش مقدار ناخالصی کاهش می‌یابد. آلایش هافنیوم موجب کاهش در اندازه‌ی دانه می‌شود، که این امر موجب افزایش نسبت سطح به حجم در مرزانه‌ها می‌شود و ثابت دی الکتریک را افزایش می‌دهد. افزایش جانشانی یون‌های  $Hf^{4+}$  در جایگاه یون  $Zn^{2+}$  موجب کاهش تخلخل سطح و کاهش جهش بین الکترون‌های دو کاتیون روی در نمونه‌های ۰/۵ و ۱ درصد شده و در نتیجه ثابت دی الکتریک را افزایش می‌دهد. حضور هافنیوم در ساختار اکسیدروی توسط آنالیز EDX در شکل ۵ (مقدار تقریبی ۱ درصد اتمی) نیز تایید شد.



## ۵. منابع

- [1] L. Xuhai et al, Materials Research Bulletin, 68, 87-91, (2015).
- [2] L. Xuhai et al, J. Mater. Chem. A, 2, 16740-16745, (2014).
- [3]. K. C. Kao, Dielectric Phenomena In Solids, 44, 51-77, (2004).
- [4]. C.C. Barry, N.M. Grant, Ceramic Materials, Science and Engineering, 546-548, 556-560, (2007).
- [5]. R.E. Hummel, Electronic Properties of Materials, 3rd Ed, pp.185-189, Springer, USA, 2001.
- [6]. A. J. Moulson, J. M. Herbert, Electroceramics, 243-260, 323-329, John Wiley & Sons Ltd, England, 2003.
- [7]. C.C. Homes, T. Vogt, S.M. Shapiro, S. Wakimoto, A.P. Ramirez, Science 293 673-676, (2001).
- [8]. J. Shi, M. B. Starr and X. D. Wang, Adv. Mater, 24, 4683-4691, (2012).
- [9] R. E. Newnham, Properties of Materials : Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford University Press, (2004).
- [10] K. C. Kao, Dielectric phenomena in solids, Oxford University Press, (2004).