



بررسی خواص ساختاری و ضرایب اپتیکی نانوذرات تیتانات باریم توسط روابط کرامرز-کرونینگ

مرضیه ندافان^{۱*}، سید ارسلان حبیبی جزی^۲، رسول ملک فر^۲، زهرا دهقانی^۳

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران

۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۳- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه نیشابور

چکیده

در این تحقیق، تهیه و مشخصه یابی نانو پودرهای تیتانات باریم از طریق فرآیند واکنش حالت جامد و به کارگیری ترکیبات و مواد اولیه تهیه شده از معادن داخلی موجود در کشور مورد بررسی قرار گرفته است. نانوپودر تیتانات باریم در دماهای 1100°C ، 1200°C و 1300°C تهیه شدند. به منظور شناخت فازهای موجود، ساختار و ریخت شناسی پودر سنتز شده، از روش پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است. با استفاده از روابط کرامرز-کرونینگ ضریب شکست و ضریب خاموشی نمونه ها بدست آمد. نتایج پراش اشعه ایکس نشان می دهد با افزایش دما، فازهای موجود در پودرها به فاز تیتانات باریم نزدیک تر می شود. تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، ساختار نانو ذرات تشکیل دهنده پودر مورد نظر را نشان می دهد. با افزایش دمای کلسینه شدن و تشکیل کامل فاز تیتانات باریم، مدهای طولی و عرضی فونونی نوری نمونه ها کاهش یافت.

واژه های کلیدی: تیتانات باریم، روش واکنش حالت جامد، ضریب شکست، ضریب خاموشی، کرامرز-کرونینگ

ایمیل نویسنده مسئول: m.nadafan@srui.ac.ir

۱-مقدمه

به طور کلی فریت ها به آن دسته از مواد مغناطیسی اطلاق می شود که جزء اصلی تشکیل دهنده آنها اکسید آهن است و پارامترهای مغناطیسی مطلوبی نظیر ضریب نفوذ پذیری مغناطیسی و مقاومت ویژه الکتریکی بالا (در حدود 10^{12} cm) از جمله اصلی ترین خصیصه های آنها به شمار می رود. بدین جهت کاربردهای بسیار وسیعی را در زمینه صنایع برق، الکترونیک، مخابرات، کامپیوتر و... را به خود اختصاص داده اند [۱، ۲].

در چند دهه گذشته روش های مختلفی برای تولید این ذرات ابداع و توسعه داده شده اند. پودر با ساختار فریت ها را می توان به شیوه های مختلف از جمله محلولی-ژله ای، همرسوبی شیمیایی، گرمایی و... سنتز کرد که در اینجا سعی شده با کمترین هزینه این نانوپودر را تهیه کرد [۳-۷]. روش واکنش حالت جامد در عین سادگی کم هزینه نیز است. از آنجا که برای تهیه مواد اولیه از مواد خام موجود در معادن محلی استفاده شده است لذا هزینه تشکیل این نانوپودر در مقایسه با دیگر روش ها، بسیار کم می باشد. در این تحقیق با تحلیل های روش پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی علاوه بر شناسایی فازها و ساختارهای این ماده، به روند تغییر دمای کلسینه شدن و تاثیر در

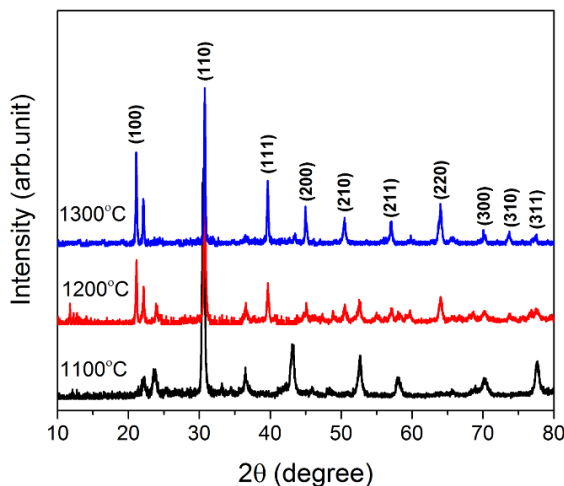
آن در ساختار تیتانات باریم بیشتر پرداخته شود. علاوه بر آن می توان از روابط کرامرز-کرونینگ به تغییرات ضریب شکست و ضریب خاموشی نمونه ها پی برد. از طرف دیگر اثر تغییرات دمای کلسینه شدن نمونه ها بر روی مدهای فونونی طولی و عرضی نیز بررسی شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

برای تولید و ساخت نانو پودر تیتانات باریم با استفاده از واکنش حالت جامد از مواد صنعتی استخراج شده از معادن ایران استفاده شد. در این تحقیق از مواد معدنی کربنات باریم و اکسید تیتانیوم به ترتیب از معادن فردوس (خراسان جنوبی) و نایین (اصفهان)، استفاده شده است. نتایج طیف سنجی پراکندگی انرژی اشعه ایکس که از مواد معدنی گرفته شد، نشان داد که برای رسیدن به استوکیومتری مورد نظر از خلوص نسبتا مناسبی برخوردار می باشند. نتایج آنالیز پراکندگی انرژی اشعه ایکس در جدول (۱) آمده است. پس از محاسبه جرم مولکولی و درصد وزنی عناصر مواد صنعتی استفاده شده، فرمول شیمیایی هر کدام از این مواد محاسبه شده است.

باعث افزایش شدت قله‌های بلور و کاهش پهنای قله‌ها در الگوی پراش پرتو ایکس می‌گردد.



شکل ۱. نمودار پراش اشعه ایکس تیتانات باریم در دماهای ۱۱۰۰°C، ۱۲۰۰°C و ۱۳۰۰°C

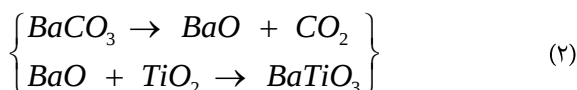
تمامی اندازه متوسط ذرات را می‌توان با تکنیک پهن شدن پیک های پرتو ایکس بدست آورد. از روی اطلاعات به دست آمده از روی هر طیف می‌توان اندازه بلورهای نانویی تولید شده را با استفاده از فرمول دبای - شرر رابطه (۱) تعیین کرد.

$$D = (0.9\lambda) / (\beta \cos \theta) \quad (1)$$

که در آن D اندازه بلورها بر حسب نانومتر، λ طول موج اشعه ایکس بر حسب نانومتر، θ زاویه تفرق بلندترین قله بر حسب درجه و β پهنای بلند ترین پیک در نصف ارتفاع بر حسب رادیان است.

اندازه متوسط نانوذرات تیتانات باریم از روی قله های مرتبط با صفحات بلوری دارای بیشترین شدت نسبت به دیگر قله‌ها، محاسبه شده که به ترتیب برای دماهای ۱۲۰۰°C و ۱۳۰۰°C برابر می‌باشد.

در خصوص ارتباط بین دما، زمان تف جوشی و پیوند های کربناتی می‌توان گفت که پیوند های کربناتی باید شکسته شوند تا باریم، تیتانیم و اکسیژن بتواند با هم واکنش دهند و ترکیب نهایی را بوجود آورند. از آن جایی که شکست این پیوند ها مستلزم صرف انرژی است، پس هر چه مقدار این ترکیبات بیشتر باشد تف جوشی نیاز به انرژی بیشتر دارد که این انرژی بیشتر از طریق افزایش دما تامین می‌شود. تیتانات باریم بر اساس واکنش های رابطه (۲) تشکیل می‌شود.



برای بدست آوردن یک گرم تیتانات باریم، با توجه به فرمول و واکنش شیمیایی مواد، وزن مورد استفاده از دی اکسید تیتانیوم ۰/۵۵۳ گرم و کربنات باریم ۱/۰۳۸ گرم می‌باشد.

۲-۲- روش تهیه نانوپودر تیتانات باریم

برای تهیه نانوپودر تیتانات باریم از روش واکنش حالت جامد استفاده می‌شود. برای این کار، ابتدا هر کدام از مواد صنعتی بطور جداگانه به مدت ۱۲ ساعت آسیاب شدند. با توجه به محاسبات استوکیومتری مقدار مورد نظر از مواد در همدیگر مخلوط می‌شوند. بعد از افزودن مقداری آب مقطر به مخلوط فوق به وسیله یک همزن مغناطیسی به مدت ۲ ساعت همزده می‌شوند. این کار باعث توزیع یکسان و یکنواخت ذرات مواد مختلف در مخلوط نهایی می‌شود، و در نتیجه محصول نهایی مطلوبتری حاصل خواهد شد. پس از آن این مخلوط، برای پراکندگی و پخش‌شدگی بهتر به مدت ۳۰ دقیقه درون حمام آلتراسونیک گذاشته می‌شوند و پس از طی این مدت، برای خارج کردن آب و سایر مواد اضافی از مخلوط با استفاده از یک گرم کن و همراه با همزدن یکنواخت، گرمادهی یکسانی در محدوده دمایی ۹۰-۱۰۰°C انجام می‌شود. پودر سفید رنگ حاصل شده برای یکنواخت شدن و یکسان شدن ذرات، مجدداً درون آسیاب گذاشته شده، و به مدت ۲۴ ساعت آسیاب می‌شود. در انتها از نیتروژن مایع برای فرایندهای شوک حرارتی و گاز آرگون در طی فرآیند گرمادهی و تف جوشی نمونه تهیه شده به منظور خالص سازی بهتر استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

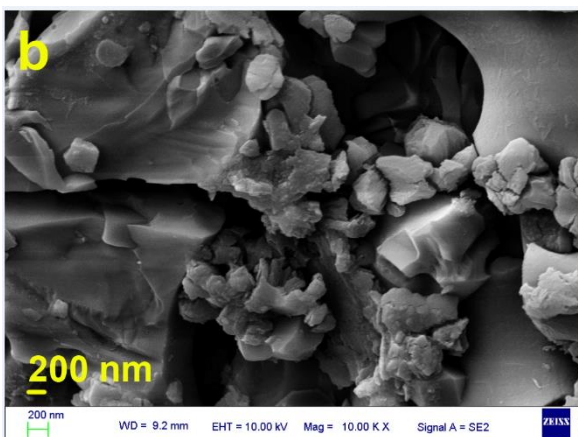
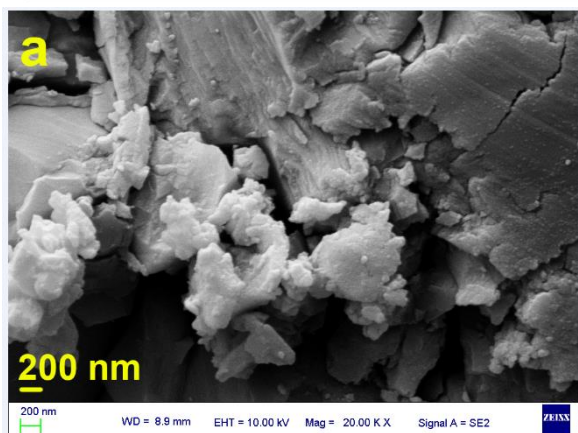
۳-۱- پراش پرتو ایکس

نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس از تمام نمونه های سنتز شده نشان می‌دهد برای نمونه صنعتی حداقل دمای ۱۲۰۰°C جهت سنتز تیتانات باریم نیاز می‌باشد. همان طور که در روی شکل (۱) نیز به وضوح مشخص است، الگوی پراش در نمونه صنعتی تا دمای ۱۱۰۰°C وجود ترکیبات ناخواسته ای نظیر اکسید باریم، اورتوتیتانات باریم و ... را نشان می‌دهد. زمانی که نمونه تا دمای ۱۳۰۰°C حرارت دیده و تف جوشی می‌شود، قله های مرتبط با این ناخالصی ها از الگوی پراش حذف می‌گردند و پراش نشان دهنده چند شکلی (پلی مورفی) مکعبی تیتانات باریم با ساختار پروسکایت است.

از آن جایی که با افزایش زمان تف جوشی زمینه برای رشد بلور مهیا می‌شود، انتظار داریم که با افزایش دما و زمان تفجوشی اندازه ذرات افزایش یابد، که این عبارت با توجه به کاهش پهنای کامل در نصف ارتفاع ماکزیمم مورد تایید قرار می‌گیرد. همچنین با افزایش دما ساختار بلوری منظم و قوی تر شده و همین امر

جدول ۱: فرمول شیمیایی و درصد وزنی عناصر ماده صنعتی دی اکسید تیتانیوم و کربنات باریم در سنتز تیتانات باریم

Mater	Element	AN Series	Unn	C norm.	C Atom	C Error	Chemical
			(wt.%)	(wt. %)	(wt. %)	(wt. %)	Formula
TiO ₂	O	8 K-Series	7.39	10.55	24.63	1.30	Ti _{0.755} Ca _{0.304}
	Mg	12 K-Series	3.63	5.18	7.97	0.20	
	Ca	20 K-Series	7.73	11.02	10.27	0.20	
	Ti	22 K-Series	51.33	73.25	57.13	1.90	
	Total		70.09	100.00	100.00		
BaCO ₃	C	6 K-Series	3.05	6.66	22.69	0.60	Ba _{0.413} C _{0.804} O _{2.1}
	O	8 K-Series	10.03	21.89	56.01	1.50	
	Ba	56 L-Series	32.72	71.45	21.29	1.00	
	Total		45.08	100.00	100.00		



همان طوری که ملاحظه می شود در ابتدا کربنات باریم تجزیه شده و پس از واکنش با اکسید تیتانیوم تشکیل تیتانات باریم می دهد.

۳-۲ تحلیل تصاویر میکروسکوپ روبشی نمونه های سنتز شده

از نانو پودر تیتانات باریم سنتز شده صنعتی در دماهای مختلف توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی عکسبرداری شد. الگوی پراش اشعه ایکس تشکیل تیتانات باریم خالص را در دمای ۱۳۰۰°C پیش بینی نموده بود که تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر فرآوری شده، نیز همین دما را تایید می کند. همان طور که ملاحظه می شود بلورها در بعضی نقاط به صورت کلوخه درآمده اند اما از آنجا که کلوخه ها با پیوند های ضعیف ثانویه تشکیل شده اند از طریق حمام آلتراسونیک یا آسیاب کم انرژی می توان آن ها را از هم باز یا دی آگلومره نمود. با توجه به عکسهای به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل ۲)، نانوذرات تیتانات باریم دارای اندازه هایی در ابعاد نانو و کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر می باشند.

به کمک روابط کرامرز-کرونینگ ϕ در یک عدد موج دلخواه در صورتی قابل محاسبه است که R در تمام اعداد موج ناحیه مورد نظر معلوم باشد. برای محاسبه $\phi(\omega)$ چندین روش ارزیابی و گزارش شده است [۸، ۹]. در این جا با استفاده از روش مکلارین عبارتی مناسب برای $\phi(\omega)$ بدست می آید [۱۰]:

$$\phi(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega') - \ln R(\omega)}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (۷)$$

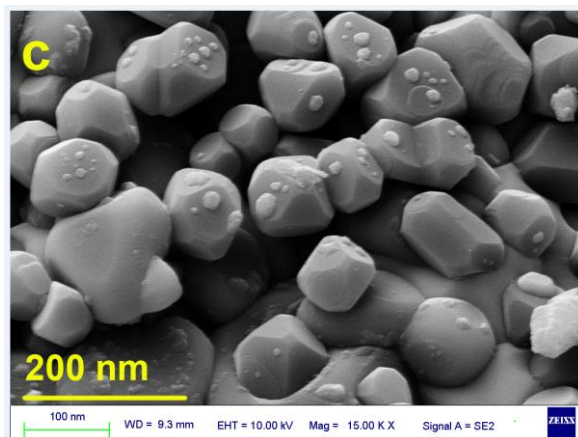
با معلوم بودن R و ϕ می توان ثابت های اپتیکی n و k را بدست آورد.

مدهای طولی و عرضی فونون های نوری برای توصیف برهمکنش های نوری با شبکه ماده بسیار مفید است. مدهای نوری اپتیکی طولی و عرضی از نمودارهای n و k بدست می آید. این برهمکنش ها از ویژگی های اپتیکی مواد است بطور مثال افزایش شدید در نمودار بازتاب موجب تشدید طولی فونون ها و کاهش تشدید عرضی فونون ها می شود [۱۱]. با توجه به شکل (۳) دو نقطه برخوردی نمودار n و k در عدد موجی کمتر و عدد موجی بیشتر به ترتیب مرتبط با مدهای اپتیکی طولی و اپتیکی عرضی می باشد [۱۱]. جدول (۲) روند چگونگی تغییرات بسامدهای اپتیکی طولی و اپتیکی عرضی را در دماهای متفاوت نشان می دهد.

شکل (۳) ضریب شکست n و ضریب خاموشی k تیتانات باریم را در بازه 840 cm^{-1} تا 1050 cm^{-1} نشان می دهد. با توجه به شکل (۳) می توان دریافت که هر دو ضریب شکست و ضریب خاموشی نسبت به تغییرات دما ثابت نیستند بلکه با افزایش دمای کلسینه شدن و تشکیل کامل فاز تیتانات باریم، بسامد مدهای طولی و عرضی کاهش می یابد.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، نانو پودرهای تیتانات باریم از طریق فرآیند واکنش حالت جامد و در دماهای 1100°C ، 1200°C و 1300°C تهیه شدند. نتایج پراش اشعه ایکس حاکی از آن بود که با افزایش دما، فازهای موجود به فاز تیتانات باریم نزدیک تر می شود. تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، ساختار نانو ذرات تشکیل دهنده پودر مورد نظر را تایید می کند. ضریب شکست و ضریب خاموشی نمونه ها نیز نسبت به تغییرات دما ثابت نبودند. با افزایش دمای کلسینه شدن و تشکیل کامل فاز تیتانات باریم و روابط کرامرز-کرونینگ، بسامد مدهای طولی و عرضی فونونی نوری نمونه ها محاسبه شد که البته روند نزولی این بسامدها با افزایش دما مشهود بود.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تیتانات باریم در دماهای (a) 1100°C (b) 1200°C و (c) 1300°C

۳-۳ بررسی خواص اپتیکی توسط روابط کرامرز-کرونینگ

تابع دی الکتریک برای توصیف پاسخ ماده به میدان الکترومغناطیسی معرفی می شود. بررسی های تابع دی الکتریک، با استفاده از طیف نمایی اپتیکی، در تعیین ساختار نواری کلی، بسیار سودمند است. در ناحیه های طیفی فروسرخ، مرئی و فرابنفش، بردار موج k تابش در مقایسه با کوتاه ترین بردار شبکه وارون بسیار کوچک است و از این رو k را معمولاً می توان صفر فرض کرد. تابع دی الکتریک مستقیماً به طور تجربی از اندازه گیری های اپتیکی به دست نمی آید، کمیتی که به طور مستقیم قابل دستیابی اند عبارتند از: توان بازتابندگی $R(\omega)$ ، شاخص شکست $n(\omega)$ و ضریب خاموشی $k(\omega)$.

ضریب بازتاب $r(\omega)$ تابعی است مختلط که در سطح ماده به صورت نسبت میدان الکتریکی بازتابنده به میدان الکتریکی فرودی تعریف می شود. اگر تابش به صورت عمودی باشد، خواهیم داشت [۸]:

$$r = \sqrt{R}e^{i\phi} = \sqrt{R}(\cos \phi + i \sin \phi) \quad (۳)$$

$$= \frac{n - ik - 1}{n - ik + 1}$$

$$R = |r|^2 = r \cdot r^* = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (۴)$$

ϕ در اینجا تغییر فاز بین پرتوی جذب شده و پرتوی بازتابی است. به کمک معادلات بالا می توان n و k را به صورت زیر نوشت [۱۰]:

$$n = \frac{1 - R}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \phi} \quad (۵)$$

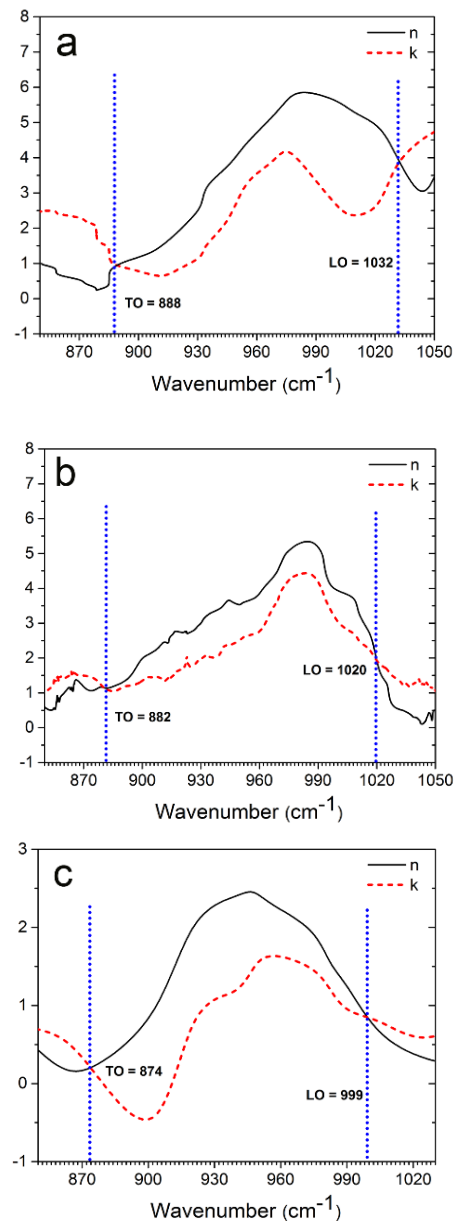
$$k = \frac{-2\sqrt{R} \sin \phi}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \phi} \quad (۶)$$

جدول ۲: مدهای نوری طولی و عرضی تیتانات باریم در دماهای متفاوت

Temperature (°C)	1100	1200	1300
Transvers optical phonon (TO) cm^{-1}	888	882	874
Longitudinal optical phonon (LO) cm^{-1}	1032	1020	999

۵. منابع

- [1] B. S. Mitchell, Wiley, New Jersey, (2004).
- [2] A. H. Morrish, Wiley, New York, (1965).
- [3] W. Wang, L. Cao, W. Liu, G. Su, W. Zhang, Ceramics International, 39, 7127-7134, (2013).
- [4] Q. Huang, L. Gao, Journal of Materials Chemistry, 14, 2536-2541, (2004).
- [5] M. Nadafan, M. Parishani, Z. Dehghani, R. Malekfar, GH. H. Khorrami, Results in Physics, 7, 3619-3623, (2017).
- [6] GH. H. Khorrami, A. Khorsand Zak, A. Kompany, R. yousefi, Ceramics International, 38, 5683-5690, (2012).
- [7] M. Nadafan, M. R. Tohidifar, M. Karimi, R. Malekfar, GH. H. Khorrami, Ceramics International, 44, 15804-15808, (2018).
- [8] D. M. Roessler, British Journal of Applied Physics, 17, 1313-1317, (1966).
- [9] D. M. Roessler, British Journal of Applied Physics, 16, 1119-1123, (1965).
- [10] M. Abramowitz, I. A. Stegun, Dover, New York. 1965.
- [11] S. S. Ng, Z. Hassan, H. Abu Hassan, Jurnal Teknologi, 44, 67-76, (2006).



شکل ۳. نمودار ضریب شکست و ضریب خاموشی تیتانات باریم سنتز شده در ۱۳۰۰ °C (c) و ۱۲۰۰ °C (b) و ۱۱۰۰ °C (a)