

## تهیه تیتانات نئودیم نانوساختار با روش شیمیائی و مطالعه خواص آن

محمد رضا محمدی\* و آیدا محمدی

دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد

**چکیده** در این مقاله، پودر و لایه نازک نانوساختاری اکسید تیتانات نئودیم با ترکیبات فازی مختلف به کمک روش سل - ژل تهیه شده. سل های تهیه شده دارای توزیع اندازه ذرات باریک در محدوده ۲۶-۲۰ nm بودند. آنالیز XRD نشان داد که پودرهای تهیه شده با نسبت مولی  $Nd:Ti \leq 45:60$  حاوی مخلوط فازی  $Nd_4Ti_9O_{24}$ ،  $Nd_2Ti_4O_{11}$  و  $Nd_3Ti_4O_{12}$ ، با نسبت مولی  $Nd:Ti \geq 75:25$  حاوی مخلوط فازی  $Nd_2Ti_5O_5$  و  $Nd_2O_3$  و برای نسبت مولی مساوی  $Nd:Ti$  فازی خالص  $Nd_3Ti_4O_{12}$  بدست آمد. اندازه کریستالیت پودرهای آنیل شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به کمک آنالیز TEM در بازه ۱-۲/nm تعیین شد و یک رشد تدریجی تا حدود ۶/nm پس از عملیات حرارتی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد مشاهده گردید. مورفولوژی لایه های رسوب داده شده توسط آنالیز SEM بررسی شد که به صورت همگن و نانوساختار بودند. همچنین آنالیز AFM نشان داد که توپوگرافی لایه های تهیه شده ستونی مانند حاوی دانه های ۱۷-۳۰ نانومتری در دمای آنیل ۶۰۰°C و ۴۰-۶۰ نانومتری در دمای آنیل ۸۰۰°C بودند. بازه اندازه دانه ها بستگی به نسبت مولی  $Nd:Ti$  داشت. در نهایت مساحت سطح ویژه پودرها توسط آنالیز BET اندازه گیری شد، مشاهده شد که با افزایش نسبت مولی  $Nd:Ti$  مساحت سطح ویژه پودرها به بزرگی  $110 \text{ m}^2/\text{g}$  در دمای آنیل ۴۰۰ درجه سانتی گراد رسید.

**کلمات کلیدی** تیتانات نئودیم، نانوساختار، خواص متالورژیکی، سل-ژل.

## Preparation and Evaluation of Nanostructured Neodymium Titanate via Chemical Method

M. R. Mohammadi\* and I. Mohammadi

Department of Engineering and Materials Science, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

**Abstract** Nanostructured neodymium titanium oxide thin films and powders with different phase compositions were produced by a straightforward particulate sol-gel route. The sols showed a narrow particle size distribution in the range of 20-26 nm. X-ray diffractograms (XRD) show that the powders contain mixtures of  $Nd_4Ti_9O_{24}$ ,  $Nd_2Ti_4O_{11}$ ,  $Nd_3Ti_4O_{12}$  for titanium dominant powders ( $Nd:Ti \leq 45:60$ ), mixtures of  $Nd_2Ti_5O_5$  and  $Nd_2O_3$  for neodymium dominant powders ( $Nd:Ti \geq 75:25$ ) and pure  $Nd_3Ti_4O_{12}$  phase for equal molar ratio of  $Nd:Ti$ . Transmission electron microscope (TEM) images confirmed that the average crystallite size of the powders annealed at 400°C was in the range 1.0-2.8 nm and a gradual increase was occurred up to 6.7 nm by heat treatment at 1000°C. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) analysis revealed that the deposited thin films had uniform and nanocrystalline structure. Moreover, atomic force microscope (AFM) images presented that the thin films had a columnar like morphology with average grain size in the range 17-30 nm at 600°C and 40-60 nm at 800°C. The surface area of the powders was enhanced by increasing  $Nd:Ti$  molar ratio and reached as high as  $110 \text{ m}^2/\text{g}$  for the powder containing  $Nd:Ti=75:25$  (molar ratio) at 400°C.

**Keywords** Neodymium Titanate, Nanostructure, Metallurgical Properties, Sol-Gel.

\*عهده دار مکاتبات

نشانی: تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد.

تلفن: - - دورنگار: - پیام نگار: m\_rz\_mohammadi@yahoo.com

## ۱- مقدمه

- ژل ارائه می‌شود. همچنین اثر پارامترهای نسبت مولی Nd:Ti و دمای عملیات حرارتی بر خواص محصولات تولید شده بررسی می‌شود.

## ۲- نحوه انجام آزمایش

سل‌های تیتانات نئودیم با روش سل - ژل تهیه شدند. ابتدا سل  $TiO_2$  مطابق آنچه در مرجع [۹] آمده است، تهیه شد. سپس نمک معدنی نترات نئودیم را با نسبت مولی مناسب (جدول ۱) به سل  $TiO_2$  افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق به هم زده شد. لایه‌های نازک تیتانات نئودیم بر روی زیر لایه کوارتز با روش غوطه‌وری رسوب داده شدند. پس از خشک شدن لایه‌ها، در محدوده دمایی  $1000 - 400$  °C در هوا به مدت ۱ ساعت عملیات حرارتی شدند. همچنین پودرهای تیتانات نئودیم با خشک کردن سل‌های تهیه شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت تهیه شدند.

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- اندازه ذرات سل‌ها

شکل ۱، اندازه متوسط ذرات درون سل‌ها را که با آنالیز تفرق نور دینامیک (DLS) اندازه‌گیری شدند، نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تمام سل‌ها دارای توزیع اندازه ذرات کوچک می‌باشند. اندازه ذرات در سل‌های NT13، NT، 34، NT11 و NT31 به ترتیب برابر  $26nm$ ،  $23/7nm$ ،  $21/6nm$  و  $20nm$  بود. همچنین پتانسیل زتای سل‌ها در محدوده  $45 - 40$  mV اندازه‌گیری شد که تأییدکننده پایداری خوب سل‌های تهیه شده در برابر پیر شدن هستند. مکانیزم پایداری سل‌های تهیه شده از نوع الکترواستاتیک است که

اکسیدهای پایه تیتانیم با ساختار پروسکایت با فرمول شیمیایی  $ATiO_3$  به عنوان مواد هوشمند شناخته می‌شوند. زیرا که دارای خواص دی‌الکترونیک، فروالکترونیک، پیزوالکترونیک و نوری عالی هستند [۱،۲]. از سوی دیگر علاقه محققان نسبت به اکسیدهای تیتانیم حاوی عناصر نادر به فرم  $LnTiO_3$  (که Ln می‌تواند عناصر Sm، Nd، Gd باشد) نیز اخیراً افزایش یافته است [۳]. اکسید تیتاناتی نئودیم یکی از اعضا این گروه یک ماده فروالکترونیک موثر با دمای کوری بالا است. بنابراین، این ماده به عنوان عنصر اصلی در مایکروویوها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴].

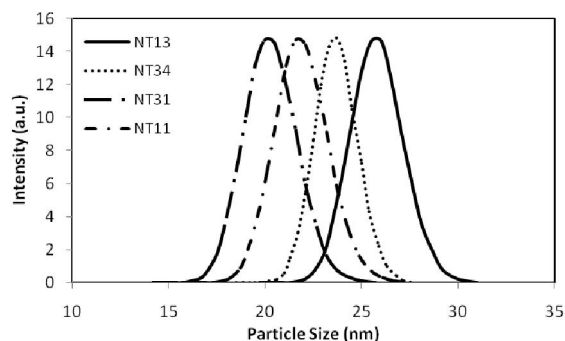
تیتانات نئودیم به صورت فازهای مختلف کریستالی می‌شود که شامل  $Nd_4TiO_5$ ،  $Nd_3TiO_{12}$  با ساختار کریستالی ارتورومبیک،  $Nd_2Ti_4O_{11}$  و  $Nd_2Ti_2O_7$  با شبکه کریستالی مونوکلینیک و  $Nd_2Ti_3O_9$  و  $Nd_{0.66}TiO_3$  با شبکه کریستالی تراگونال است. ترکیب فازی این ترکیبات سه جزئی بستگی به نسبت مولی Nd:Ti، فرآیند تهیه آنها و دمای عملیات حرارتی دارد. به عنوان مثال Sidorova و همکارانش [۵] ترکیبات  $Nd_2O_3-3TiO_2$ ،  $Nd_2O_3-3.5TiO_2$ ،  $Nd_2O_3-4TiO_2$  و  $Nd_2O_3-4.5TiO_2$  را با روش هم‌رسوبی در محدوده دمایی  $1000 - 400$  °C تهیه کردند. Hessen و همکارانش [۳] نیز پودر  $Nd_2Ti_2O_7$  را با سرد کردن آهسته آغازگر سرامیکی Nd-Ti-O در مذاب بورات نئودیم تولید کردند. همچنین Prasadarao و همکارانش [۴] پودر  $Nd_2Ti_2O_7$  را با روش سل-ژل و مواد آغازگر ایزوپروپوکسید تیتانیم و استیل استن نئودیم گزارش کردند.

در مطالعات گذشته [۶-۸] پودر و لایه نازک نانوساختاری دی‌اکسید تیتانیم تهیه شده است. در تحقیق حاضر روشی برای تهیه ترکیبات تیتانات نئودیم با روش سل

ناشی از بار سطحی ذرات می باشد.

جدول ۱. ترکیب شیمیای سل های تیتانات نئودیم.

نسبت مولی Nd:Ti	نمونه
۲۵:۷۵	NT13
۴۵:۶۰	NT34
۵۰:۵۰	NT11
۷۵:۲۵	NT31



شکل ۱. اندازه متوسط ذرات در سل های تهیه شده.

مولی نئودیم، فاز  $Nd_3Ti_4O_{12}$  در محدوده ۴۵-۲۵ درصد مولی نئودیم، فاز  $Nd_2Ti_2O_7$  در محدوده ۷۵-۵۰ درصد مولی نئودیم، و مخلوط فازهای  $Nd_2TiO_5$  و  $Nd_2O_3$  (مطابق با کارت استاندارد ۲۱۳۹-۷۴) در محدوده ۱۰۰-۷۵ درصد مولی نئودیم تشکیل می شوند. بنابراین در تحقیق حاضر، انواع ترکیبات اکسیدی تیتانات نئودیم کریستالی با تغییر نسبت مولی Nd:Ti تهیه شدند.

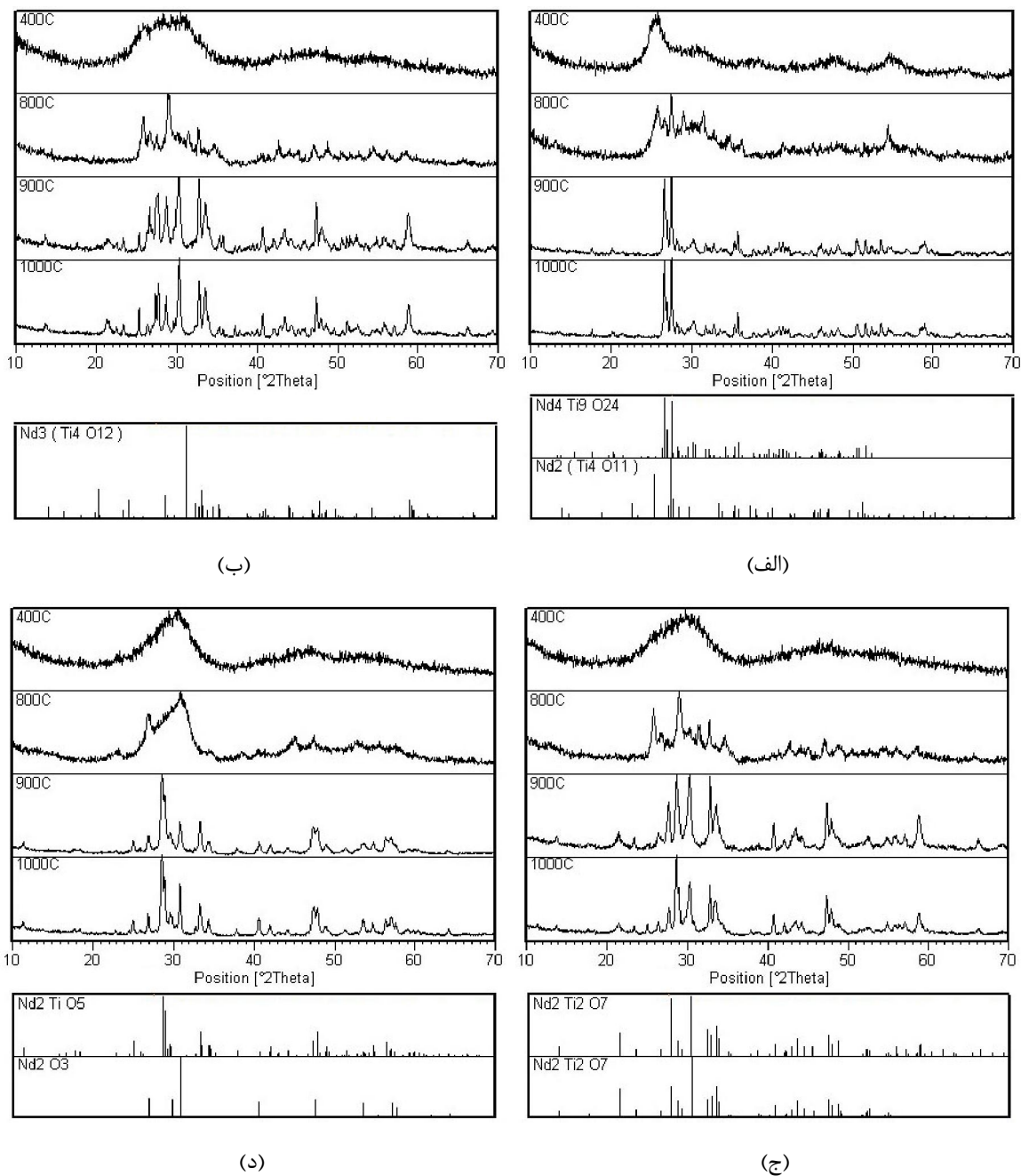
قابل توجه است که دمای عملیات حرارتی بر روی جهت مرجع رشد اکسیدهای تیتانات نئودیم تأثیر دارد. این پدیده را می توان با افزایش شدت پیک هر فاز در تفرق های مختلف بیان کرد. به عنوان مثال، با افزایش دمای آنیل از  $800^\circ C$  به  $900^\circ C$  و  $1000^\circ C$  شدت پیک فاز  $Nd_4Ti_9O_{24}$  در  $(1111)$   $2\theta = 29^\circ$  کاهش یافت، در حالی که تفرق در  $(404)$   $2\theta = 35.7^\circ$  ظاهر شد. همچنین جهت رشد ترکیب  $Nd_4Ti_9O_{24}$  روی صفحه  $(391)$  در  $2\theta = 30.2^\circ$  با افزایش دمای آنیل از  $900^\circ C$  به  $1000^\circ C$  درجه سانتی گراد ظاهر شد.

برای پودر NT34، ترکیب  $Nd_3Ti_4O_{12}$  جهت رشد مرجع روی صفحات  $(121)$  در  $2\theta = 28.9^\circ$  و  $(107)$  در  $2\theta = 32.7^\circ$  در محدوده دمایی  $800 - 1000^\circ C$  داشت. برای پودر NT11، ترکیب  $Nd_2Ti_2O_7$  جهت رشد مرجع بر روی صفحات  $(202)$  در  $2\theta = 29^\circ$ ،  $(020)$  در  $2\theta = 32.8^\circ$  و  $(211)$  در  $2\theta = 28.6^\circ$  به ترتیب در دماهای  $800^\circ C$ ،  $900^\circ C$  و  $1000^\circ C$  داشت. برای پودر NT31 در دمای  $800^\circ C$  ماکزیمم تفرق در  $(150)$   $2\theta = 40.6^\circ$  و در دمای  $900 - 1000^\circ C$  در  $(201)$   $2\theta = 28.5^\circ$  مشاهده شد.

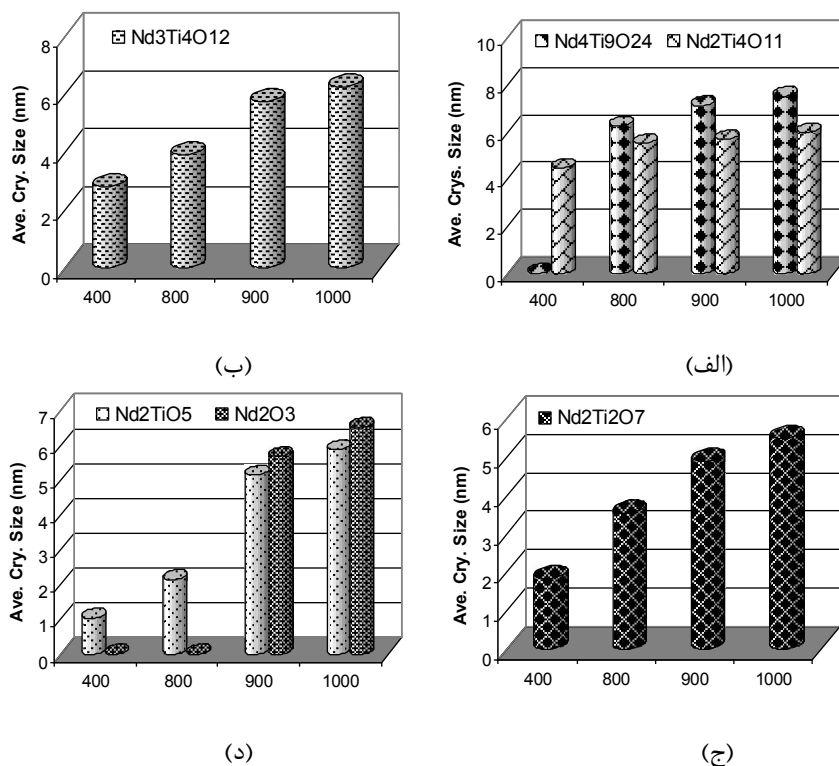
اثر نسبت مولی Nd:Ti بر روی اندازه کریستالیت پودرهای آنیل شده، محاسبه شده به کمک معادله دبای-شرر، در شکل ۳ ارائه شده است. اندازه متوسط کریستالیت تمام پودرها در دمای  $400^\circ C$  در محدوده  $2/8 - 1$  nm بود و پس از عملیات حرارتی در  $1000^\circ C$  به مقدار  $6/7$  nm رسید.

### ۲-۳- آنالیز XRD

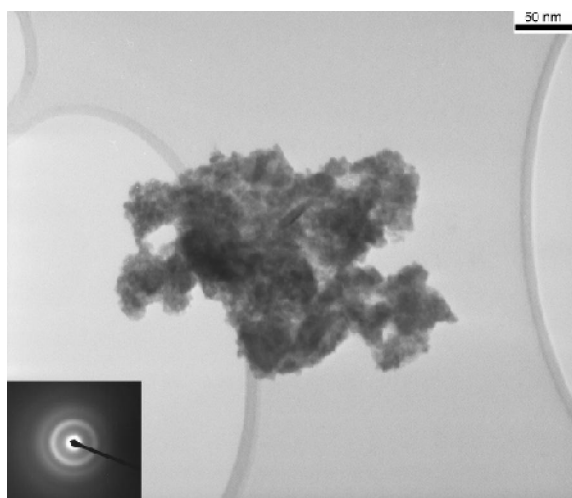
شکل ۲ الگوی تفرق اشعه ایکس پودرهای آنیل شده را نشان می دهد. همان گونه که در شکل ۲ ملاحظه می شود پودرهای آنیل شده در دمای  $400^\circ C$  ساختار تقریباً آمورف دارند. عملیات حرارتی در دمای  $800^\circ C$  درجه سانتی گراد و بالاتر منجر به تشکیل ساختار کریستالی پودرها شد. با توجه به این آنالیز دریافت شده که فازهای  $Nd_4Ti_9O_{24}$  [مطابق با کارت استاندارد ۳۳-۰۹۴۳] و  $Nd_2Ti_4O_{11}$  در محدوده ۲۵ - ۰ درصد



شکل ۲. الگوی XRD پودرهای آنیل شده در محدوده دمایی ۴۰۰ - ۱۰۰۰ °C؛ (الف) NT13، (ب) NT34، (ج) NT11 و (د) NT13.



شکل ۳. اثر نسبت مولی Nd:Ti بر اندازه متوسط کریستالیت پودرهای آنیل شده در محدوده دمایی ۴۰۰ - ۱۰۰۰ °C (الف) NT13، (ب) NT34، (ج) NT11 و (د) NT31.

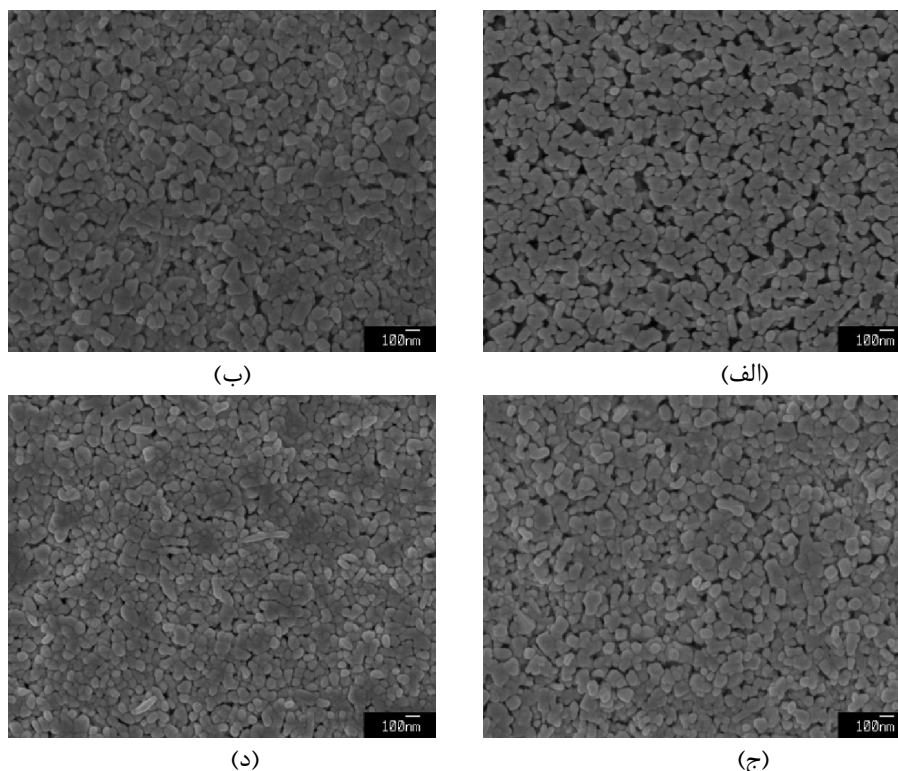


شکل ۴. تصویر TEM پودر NT34 آنیل شده در دمای ۴۰۰ °C. الگوی تفرق پودر نیز درون شکل آمده است.

بنابراین پودرهای تولید شده پایداری حرارتی خوبی به دمای بالا دارند. پودر NT31 دارای کمترین اندازه کریستالیت در محدوده دمایی ۴۰۰ - ۸۰۰ °C در میان بقیه پودرها بود، درحالی که پودر NT11 دارای کوچکترین اندازه کریستالیت در محدوده دمایی ۹۰۰ - ۱۰۰۰ °C بود.

### ۳-۳- آنالیز TEM

شکل ۴ تصاویر TEM پودر NT34 آنیل شده در دمای ۴۰۰ °C را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، مورفولوژی پودر در اندازه و شکل کاملاً یکنواخت است. همچنین الگوی تفرق الکترون جهت‌گیری تصادفی پودرها را

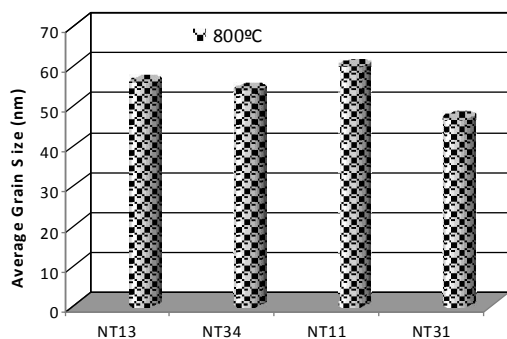


شکل ۵. مورفولوژی سطح لایه های آنیل شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به کمک آنالیز SEM بر حسب تغییر ترکیب شیمیایی (الف) NT13، (ب) NT34، (ج) NT11 و (د) NT31.

ترتیب برابر ۵۶nm، ۵۴nm، ۶۰ nm و ۴۷ nm بود. بنابراین لایه NT31 که دارای بیشترین غلظت نئودیم است، کوچکترین اندازه دانه را در میان لایه‌ها داشت.

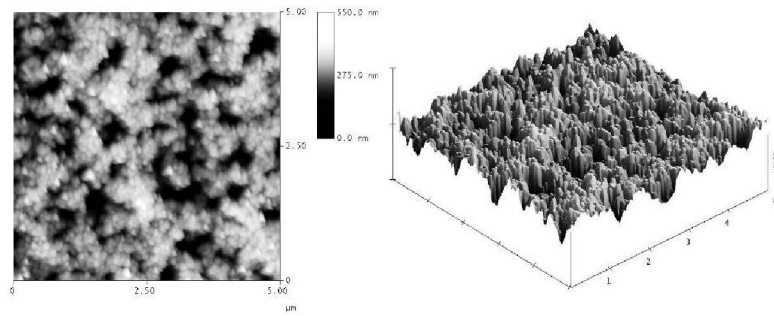
نشان می‌دهد. اندازه متوسط کریستالیت این پودر حدود ۳ nm بود که در توافق خوبی با نتایج آنالیز XRD دارد.

### ۳-۴- مورفولوژی سطح لایه‌ها

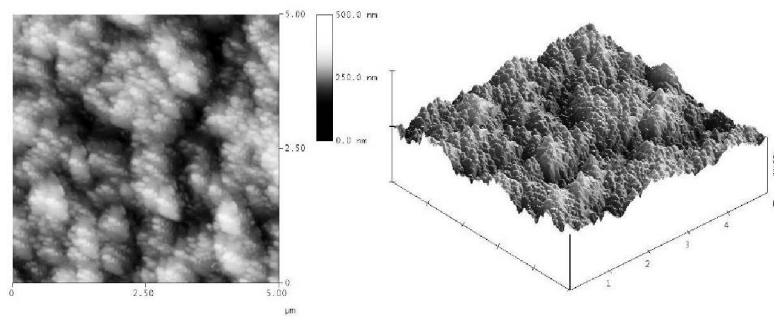


شکل ۶. اثر نسبت مولی Nd:Ti بر اندازه متوسط دانه لایه های رسوب کرده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد.

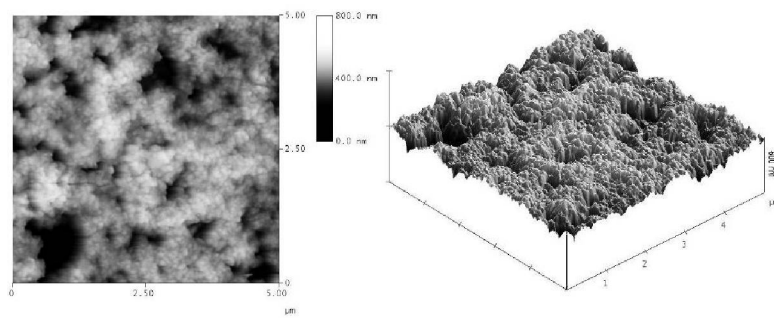
شکل ۵، مورفولوژی سطح لایه‌های تیتانات نئودیم رسوب داده شده را که به کمک آنالیز SEM گرفته شدند، در دمای ۸۰۰°C نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده نمود که لایه‌ها دارای ساختار کریستالی، بدون ترک، حاوی دانه‌های نانومتری هستند. با توجه به تصاویر SEM فوق، مقادیر اندازه متوسط دانه‌های لایه‌های رسوب داده شده بر حسب نسبت مولی Nd:Ti در شکل ۶ ارائه شده است. اندازه دانه لایه‌های NT13، NT34، NT11 و NT31 در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به



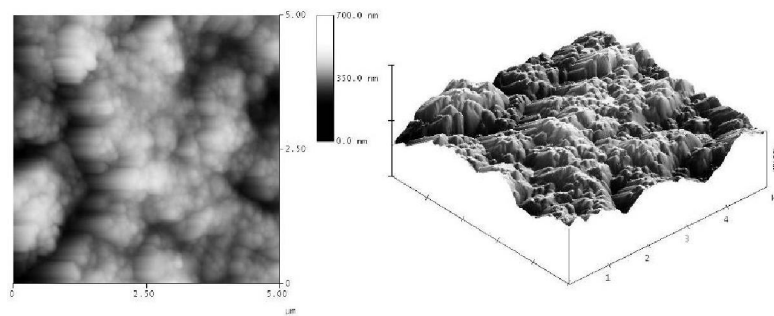
(الف)



(ب)



(ج)

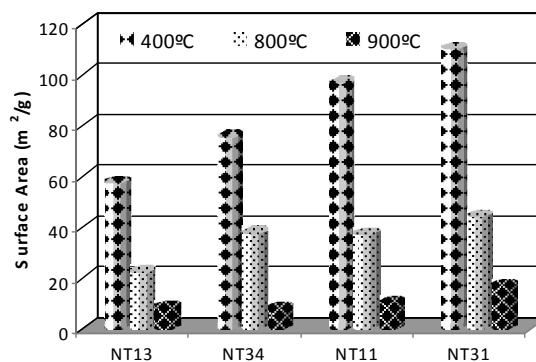


(د)

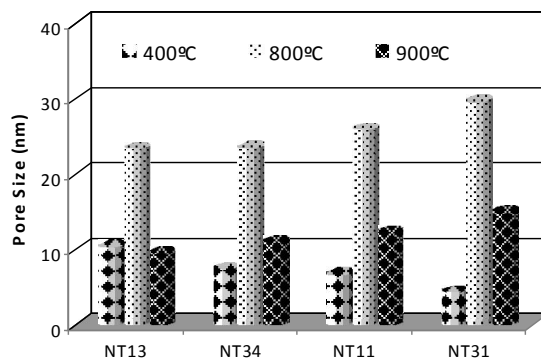
شکل ۷. تصاویر AFM لایه های آنیل شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد: (الف) NT13، (ب) NT34، (ج) NT11 و (د) NT31.

## ۵-۳- توپوگرافی سطح لایه‌ها

شکل ۷ توپوگرافی دوبعدی و سه بعدی لایه‌های رسوب داده شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد را به کمک آنالیز AFM نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که تمام لایه‌ها ساختاری همگن و زیر حاوی دانه‌های نانومتری بودند. همچنین بر اساس تصاویر سه بعدی می‌توان نتیجه گرفت که لایه‌ها توپوگرافی ستونی مانند دارند.



(الف)



(ب)

شکل ۸. خصوصیات جذب - دفع نیتروژن پودرها با توجه به آنالیز BET (الف) مساحت سطح ویژه و (ب) اندازه حفرات.

## ۶-۳- مساحت سطح ویژه

شکل ۸ اثر نسبت مولی Nd:Ti و دمای عملیات حرارتی را بر روی مساحت سطح ویژه و اندازه حفرات پودرهای تهیه شده، اندازه‌گیری شده با آنالیز BET، نشان می‌دهد. پودر NT31 بالاترین مقدار مساحت سطح ویژه را در محدوده دمایی ۹۰۰ - ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در میان پودرها داشت. با توجه به آنکه پودر و لایه NT31 کوچکترین اندازه کریستالیت و دانه را در میان بقیه نمونه‌ها داشت، این رفتار توجیه پذیر است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که مساحت سطح ویژه پودرها با افزایش نسبت مولی Nd:Ti افزایش یافت و به بزرگی  $110 \text{ m}^2/\text{g}$  در دمای  $400^\circ\text{C}$  برای NT31 رسید. همان طور که انتظار می‌رفت، مقدار مساحت ویژه پودرها با افزایش دمای عملیات حرارتی کاهش یافت که ناشی از پدیده زینتر شدن ذرات می‌باشد.

## ۴- نتیجه گیری

لایه‌ها و پودرهای تیتانات نئودیم نانساختاری با روش سل-ژل تولید شدند. سل‌های تهیه شده دارای اندازه ذرات نانومتری بودند. همچنین مشخص شد که ترکیب فازی و اندازه کریستالیت ترکیبات تیتانات نئودیم بستگی به نسبت مولی Nd:Ti و دمای عملیات حرارتی دارد. اندازه متوسط کریستالیت پودرها با افزایش نسبت مولی Nd:Ti کاهش یافت. تصاویر AFM پایداری حرارتی لایه‌های تولید شده را در مقابل دمای بالا تأیید نمود، زیرا که دارای اندازه دانه نانومتری مناسب در دمای بالا بودند. در نهایت پودر NT31 بالاترین مقدار مساحت سطح ویژه را در دمای  $400^\circ\text{C}$  در میان بقیه پودرها دارا بود.



## مراجع

1. A. Montenero, M. Canali, G. Gnappi, D. Bersani, P.P. Lottici, P. Nunziante, E. Traversa, *Appl. Organomet. Chem.* 11 (1997) 137.
2. X. Zhang, H. Wang, A. Huang, H. Xu, Y. Zhang, D. Yu, B. Wang, H. Yan, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 2353.
3. B. Hessen, S. A. Sunshine, T. Siegrist, R. B. Van Dover, *J. Solid State Chemistry* 105 (1993) 107.
4. A. V. Prasadarao, Ulagaraj Selvaraj, Sridhar Komarneni, b) and Amar S. Bhalla, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 2859.
5. N.Y. Sidorova, N.F. Kartenko, V.B. Glushkova, *Thermochimica Acta* 92 (1985) 521.
6. M.R. Mohammadi, D.J. Fray, *Acta Materialia* 55 (2007) 4455.
7. M. R. Mohammadi, M. Ghorbani, D.J. Fray, *Mat. Sci. Techn.* 22 (2006) 965.
8. M.R. Mohammadi, D.J. Fray, S.K. Sadrnezhad, A. Mohammadi, *Materials Science and Engineering B* 142 (2007) 16.
9. M.R. Mohammadi, M.C. Cordero-Cabrera, M. Ghorbani, D.J. Fray, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 40 (2006) 15.