



دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه فیزیک

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی فیزیک گرایش ماده چگال

## **ساخت پودر نانومتری اکسید روی و بررسی ویژگی پیزوالکتریکی آن**

استادان راهنما:

دکتر سید محمد حسن فیض

دکتر مرتضی مظفری

استاد مشاور:

دکتر کاظم نفیسی

پژوهشگر:

الهه طلایی پاشیری

مهر ماه ۱۳۸۸

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه اصفهان است.

گروه نانو تکنولوژی  
رشته فیزیک  
تعمیرات تکمیلی دانشگاه اصفهان



دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه فیزیک

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی فیزیک گرایش ماده چگال خانم الهه طلایی پاشیری

تحت عنوان

### ساخت پودر نانومتری اکسید روی و بررسی ویژگی پیزوالکتریکی آن

در تاریخ ۸۸/۷/۱۵ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

امضا

۱- استاد راهنمای پایان نامه دکتر سید محمد حسن فیض با مرتبه‌ی علمی دانشیار

امضا

۲- استاد راهنمای پایان نامه دکتر مرتضی مظفری با مرتبه‌ی علمی استادیار

امضا

۳- استاد مشاور پایان نامه دکتر کاظم نفیسی با مرتبه‌ی علمی استادیار

امضا

۴- استاد داور داخل گروه دکتر جمشید عمیقیان با مرتبه‌ی علمی استاد

امضا

۵- استاد داور خارج از گروه دکتر محمد حسن یوسفی با مرتبه‌ی علمی استادیار

امضای مدیر گروه

امضا

تقدیم بہ عزیزترین ہائیم؛

پدر و مادر

## چکیده

اکسید روی، ZnO، یک ماده‌ی نیم‌رسانای نوع n است که به دلیل ویژگی‌های الکتریکی، اپتیکی و پیزوالکتریکی آن امروزه مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته است و در موارد گوناگون مانند لایه‌های رسانای شفاف، ابزارهای ایتوالکترونیک، دیوهای گسیلنده‌ی نور و ابزارهای پیزوالکتریک کاربرد دارد.

در این پژوهش نانوذرات اکسید روی با روش مکانوشیمیایی و پخت پس از آن تهیه شد. در سرامیک‌های بس‌بلور چون دانه‌ها جهت گیری کاتوره‌ای دارند، حتی اگر هر یک از دانه‌ها پیزوالکتریک باشد، ماده نمی‌تواند اثر پیزوالکتریک را نشان دهد. اما اگر سرامیک فروالکتریک باشد، بردار قطبش خودبه‌خودی هر دانه می‌تواند با کاربست یک میدان الکتریکی با میدان همسو شده و ماده ویژگی پیزوالکتریک پیدا کند. اما چون ZnO یک ماده‌ی نافروالکتریک است، فرآیند قطبی کردن برای آن ممکن نیست. به همین دلیل نانوذرات اکسید روی آلیبده با لیتیوم  $Zn_{1-x}Li_xO$  با غلظت‌های  $x=0/15$  و  $x=0/25$  تهیه شدند تا بتوان آن‌ها را قطبی کرد. الگوی XRD ی نمونه‌ها نشان داد که قله‌های پراش نمونه‌های آلیبده به سمت زاویه‌های بزرگ‌تر جابه‌جا شده‌اند که نشانگر کاهش ثابت شبکه است. همچنین وجود حلقه‌ی پسماند الکتریکی و وجود قله در نمودار ظرفیت الکتریکی نمونه‌ها بر حسب دما، نشانگر وجود ویژگی فروالکتریک در نمونه‌های آلیبده است. دمای کوری برای نمونه‌های  $Zn_{1-x}Li_xO$  برای غلظت‌های  $x=0/15$  و  $x=0/25$  به ترتیب  $303$  و  $302$  کلوین اندازه‌گیری شد. همچنین نمودار مقاومت الکتریکی نمونه‌ها بر حسب میدان الکتریکی اندازه‌گیری شد. سپس نمونه‌ها در میدان الکتریکی DC به بزرگی  $4 \text{ MV/m}$  و در دماهای گوناگون بین دمای اتاق تا  $340$  کلوین در مدت زمان‌های گوناگون بین  $20$  تا  $120$  دقیقه قرار گرفتند. اما هیچ یک از نمونه‌ها از خود ویژگی پیزوالکتریک نشان ندادند.

اگر لایه‌ی بس‌بلور اکسید روی به گونه‌ای رشد کند که محور قطبی همه‌ی دانه‌ها در جهت عمود بر صفحه‌ی بستر قرار گیرند، لایه‌ی بس‌بلور مانند لایه‌ی تک‌بلور آن پاسخ الکترومکانیکی نشان می‌دهد. به همین دلیل لایه‌های نازک اکسید روی با هدف رشد ترجیحی ( $002$ ) با دو روش تبخیر با پرتو الکترونی و کندوپاش RF تهیه شدند. لایه‌های نازک اکسید روی تهیه شده به روش کندوپاش، رشد ترجیحی مورد نظر را پیش از بازپخت داشتند به گونه‌ای که در الگوی XRD آن‌ها، تنها قله‌ی پراش مربوط به صفحه‌های ( $002$ ) وجود داشت. بازپخت این لایه‌ها، باعث افزایش بلندی قله‌ی پراش، افزایش مقاومت ویژه و همچنین کاهش تنش شد. اما برای لایه‌های نازک تهیه شده در این پژوهش، هیچ تشدید در گستره‌ی بسامدی بین  $9 \text{ kHz}$  تا  $3 \text{ GHz}$  که گستره‌ی بسامدی کار دستگاه تحلیل گر طیفی موجود در دانشگاه اصفهان است، آشکار نشد. بالا بودن ظرفیت الکتریکی لایه‌ها و همچنین پایین بودن فاکتور کیفیت می‌تواند دلیل‌هایی باشند که مانع از آشکار شدن بسامدهای تشدید و ضدتشدید لایه‌ها شدند.

**واژگان کلیدی:** اکسید روی، نانوذرات، ویژگی پیزوالکتریک، اکسید روی آلیبده با لیتیوم، لایه‌ی نازک، رشد ترجیحی،

ضریب جفت‌شدگی الکترومکانیکی

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: زمینه‌ی نظری	
۱-۱-۱ تقارن مواد و ویژگیهای تانسوری.....	۱
۱-۱-۱-۱ گذردهی الکتریکی.....	۱
۱-۱-۲-۱ وادادگی الاستیک وسختی الاستیک.....	۲
۱-۱-۳-۱ اثر پیزوالکتریک.....	۲
۱-۱-۴-۱ مواد پیزوالکتریک و فروالکتریک.....	۴
۱-۱-۵-۱ اثر الکتروتنگش.....	۴
۱-۱-۶-۱ نماد گذاری ماتریسی.....	۵
۱-۱-۷-۱ تقارن مواد.....	۶
۱-۲-۱ جفت شدگی ویژگی‌های گرمایی، الکتریکی و مکانیکی.....	۸
۱-۲-۱-۱ رابطه‌های ترمودینامیکی.....	۸
۱-۲-۲-۱ معادلات تشکیل دهنده‌ی پیزوالکتریک.....	۱۰
۱-۲-۳-۱ ضریب جفت‌شدگی الکترومکانیکی.....	۱۱
۱-۳-۱ ویژگی‌های فروالکتریک.....	۱۷
۱-۳-۱-۱ تعریف.....	۱۷
۱-۳-۲-۱ حوزه‌های فروالکتریک.....	۱۸
۱-۳-۳-۱ حلقه‌ی پسماند الکتریکی.....	۱۸
۱-۳-۴-۱ قطبی کردن فروالکتریک‌ها.....	۱۹
۱-۴-۱ تغییر شکل‌های پیزوالکتریک.....	۲۰
۱-۵-۱ تشدید، پهنا‌ی باند و فاکتور کیفیت.....	۲۱
۱-۵-۱-۱ تشدید موازی.....	۲۱
۱-۵-۲-۱ تشدید سری.....	۲۴
۱-۶-۱ اکسید روی.....	۲۶
۱-۶-۱-۱ ساختارهای بلورین.....	۲۶
۱-۶-۲-۱ پارامترهای شبکه.....	۲۷
۱-۶-۳-۱ ویژگی‌های پیزوالکتریک اکسید روی.....	۲۸
۱-۷-۱ ابزارهای پیزوالکتریک.....	۲۹

عنوان	صفحه
۱-۷-۱ ابزارهای موج صوتی حجمی BAW.....	۳۲
۲-۷-۱ ابزارهای موج صوتی سطحی SAW.....	۳۳
فصل دوم: روشهای لایه‌نشانی	
۱-۲ مقدمه.....	۳۵
۲-۲ تبخیر گرمایی.....	۳۵
۱-۲-۲ گرم کردن مقاومتی.....	۳۶
۲-۲-۲ گرم کردن با بمباران الکترونی.....	۳۶
۳-۲ کندوپاش.....	۳۶
۱-۳-۲ کندوپاش RF.....	۴۳
فصل سوم: مروری بر منابع مطالعاتی	
۱-۳ اکسید روی آلییده با لیتیوم.....	۴۵
۲-۳ لایه‌های نازک اکسید روی.....	۴۷
۱-۲-۳ روش لایه‌نشانی.....	۴۸
۲-۲-۳ هدف.....	۴۹
۳-۲-۳ بستر و دمای آن.....	۵۰
۴-۲-۳ الکترودها.....	۵۱
۵-۲-۳ بازپخت.....	۵۲
۶-۲-۳ ترکیب گاز کند و پاش.....	۵۳
۷-۲-۳ چسبندگی.....	۵۴
۳-۳ بستگی مقاومت ویژه به ضخامت.....	۵۵
فصل چهارم: مواد و وسایل لازم و کارهای تجربی	
۱-۴ مواد لازم برای تهیه‌ی نمونه.....	۵۶
۲-۴ تجهیزات مورد نیاز.....	۵۷
۱-۲-۴ ترازو.....	۵۷
۲-۲-۴ کوره استوانه‌ای الکتریکی.....	۵۷
۳-۲-۴ قالب.....	۵۷
۴-۲-۴ دستگاه پرس هیدرولیکی.....	۵۷
۵-۲-۴ دستگاه پراش سنج پرتو ایکس.....	۵۷



عنوان	صفحه
۶-۲-۴ LCR سنج.....	۵۸
۷-۲-۴ مولتی متر.....	۵۸
۸-۲-۴ منبع تغذیه.....	۵۸
۹-۲-۴ اسیلوسکوپ.....	۵۸
۱۰-۲-۴ دستگاه لایه نشانی.....	۵۸
۱۱-۲-۴ ضخامت سنج.....	۵۹
۱۲-۲-۴ تحلیلگر طیفی.....	۵۹
۳-۴ تهیهی نمونه ها.....	۵۹
۱-۳-۴ اکسید روی نانومتری.....	۵۹
۲-۳-۴ اکسید روی آلاینده با لیتیوم.....	۶۰
۳-۳-۴ لایه ی نازک اکسید روی با روش پرتو الکترونی.....	۶۰
۴-۳-۴ لایه ی نازک اکسید روی با روش کندوپاش.....	۶۰
۴-۴ الکتروود گذاری.....	۶۰
۱-۴-۴ قرص ها.....	۶۰
۲-۴-۴ لایه های نازک.....	۶۱
۵-۴ قطبی کردن.....	۶۱
۶-۴ اندازه گیری ها.....	۶۱
۱-۶-۴ محاسبه ی اندازه ی دانه.....	۶۱
۲-۶-۴ اندازه گیری ثابت شبکه.....	۶۱
۳-۶-۴ اندازه گیری مقاومت ویژه ی DC.....	۶۱
۴-۶-۴ اندازه گیری دمای کوری.....	۶۲
۵-۶-۴ مشاهده ی حلقه ی پسماند.....	۶۲
۶-۶-۴ ضریب جفت شدگی الکترومکانیکی.....	۶۴
۷-۶-۴ فاکتور کیفیت.....	۶۴
فصل پنجم: نتیجه ها و بحث	
۱-۵ تهیه ی نانو پودرهای اکسید روی.....	۶۵
۲-۵ اکسید روی آلاینده با لیتیوم.....	۶۶
۱-۲-۵ مقدمه.....	۶۶

عنوان	صفحه
۲-۲-۵ بررسی‌های ساختاری.....	۶۷
۳-۲-۵ حلقه‌ی پسماند فروالکتريک.....	۶۸
۴-۲-۵ دمای کوری.....	۶۹
۵-۲-۵ بررسی مقاومت ویژه DC ی نمونه‌های آلییده با لیتيوم.....	۷۱
۶-۲-۵ قطبی کردن.....	۷۲
۳-۵ الکتروگذارای لایه‌ها.....	۷۳
۴-۵ لایه‌های نازک اکسید روی تهیه شده با روش تبخیر با پرتو الکترونی.....	۷۵
۵-۵ بررسی لایه‌های نازک اکسید روی تهیه شده با روش کندوپاش.....	۷۹
۱-۵-۵ بررسی ساختار بلورین.....	۷۹
۲-۵-۵ بررسی مقاومت ویژه ی DC.....	۸۱
۳-۵-۵ پاسخ الکترومکانیکی.....	۸۲
۴-۵-۵ نتیجه‌ها.....	۸۴
۵-۵-۵ پیشنهادها.....	۸۵
منابع و مأخذ.....	۸۷

## فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ قطبش الکتریکی ایجاد شده با تنش مکانیکی.....	۳
شکل ۲-۱ مدار هم‌ارز پیزوالکتریک.....	۱۳
شکل ۳-۱ نمودار مقاومت ظاهری بر حسب بسامد.....	۱۵
شکل ۴-۱ ساختار پرووسکایت $PbTiO_3$ .....	۱۷
شکل ۵-۱ حوزه‌های فروالکتریک (الف) $180^\circ$ و (ب) $90^\circ$ و دیوار حوزه‌ها در یک فروالکتریک پرووسکایت تتراگونال.....	۱۸
شکل ۶-۱ منحنی پسماند الکتریکی.....	۱۸
شکل ۷-۱ یک فروالکتریک بس‌بلور (الف) پیش و (ب) پس و بعد از قطبی کردن.....	۱۹
شکل ۸-۱ تغییر شکل‌های پیزوالکتریک.....	۲۱
شکل ۹-۱ مدار تشدید موازی.....	۲۱
شکل ۱۰-۱ دامنه و فاز بر حسب بسامد در مدار موازی.....	۲۲
شکل ۱۱-۱ اثر فاکتور کیفیت بر پاسخ فازی مدار تشدید.....	۲۴
شکل ۱۲-۱ مدار تشدید سری.....	۲۴
شکل ۱۳-۱ ساختارهای اکسید روی (الف) وورتسایت (ب) پلنِد روی (ج) نمک سنگ.....	۲۶
شکل ۱۴-۱ ساختار ورتسایت اکسید روی.....	۲۷
شکل ۱۵-۱ نمونه‌ای از ساختار IDT، شانه‌ها و انگشتی‌های آن.....	۳۰
شکل ۱۶-۱ ساختار شامل دو IDT.....	۳۱
شکل ۱۷-۱ لایه نوسان‌کننده‌ی حجمی.....	۳۲
شکل ۱۸-۱ نوسان‌کننده‌ی حجمی با فاصله‌ی هوایی.....	۳۲
شکل ۱۹-۱ نوسان‌کننده‌ی حجمی SMR با منعکس‌کننده‌های چند لایه.....	۳۳
شکل ۱-۲ تخلیه‌ی نورانی.....	۳۹
شکل ۲-۲ سامانه‌ی کندوپاش RF.....	۴۴
شکل ۱-۳ بستگی مقاومت ویژه با ضخامت در لایه‌های رسانا.....	۵۵
شکل ۱-۴ مدار اندازه‌گیری مقاومت.....	۶۲
شکل ۲-۴ مدار سایر-تاور.....	۶۳
شکل ۳-۴ پهنای باند برای اندازه‌گیری فاکتور کیفیت.....	۶۴
شکل ۱-۵ الگوی XRD ی اکسیدروی نانومتری.....	۶۶

عنوان	صفحه
شکل ۲-۵ الگوی XRD ی $Zn_{1-x}Li_xO$ با $x=0$ ، $x=0/15$ و $x=0/25$ .....	۶۷
شکل ۳-۵ حلقه‌ی پسماند فروالکتريک اشباع نشده‌ی نمونه‌ی $Zn_{0.85}Li_{0.15}O$ .....	۶۸
شکل ۴-۵ نمودار C-T نمونه‌ی $Zn_{0.85}Li_{0.15}O$ تفجوشي شده به مدت ۲/۵ ساعت در دمای $1000^{\circ}C$ .....	۶۹
شکل ۵-۵ نمودار C-T نمونه‌ی $Zn_{0.75}Li_{0.25}O$ تفجوشي شده به مدت ۲/۵ ساعت در دمای $1000^{\circ}C$ .....	۶۹
شکل ۶-۵ نمودار C-T نمونه‌ی $Zn_{0.85}Li_{0.15}O$ تفجوشي شده به مدت ۴ ساعت در دمای $1000^{\circ}C$ .....	۷۰
شکل ۷-۵ نمودار C-T نمونه‌ی $Zn_{0.75}Li_{0.25}O$ تفجوشي شده به مدت ۴ ساعت در دمای $1000^{\circ}C$ .....	۷۰
شکل ۸-۵ نمودار $\rho$ -E نمونه‌های $Zn_{1-x}Li_xO$ با $x=0/15$ و $x=0/25$ .....	۷۱
شکل ۹-۵ نمودار $\rho$ -E لایه‌ی اکسید روی با الکتروُد Ti.....	۷۴
شکل ۱۰-۵ نمودار $\rho$ -E لایه‌ی اکسید روی با الکتروُد Au.....	۷۴
شکل ۱۱-۵ الگوی XRD ی لایه‌ی نازک اکسید روی تهیه شده با روش تبخیر با پرتو الکترونی پس از رشد.....	۷۵
شکل ۱۲-۵ الگوی XRD ی لایه‌ی تهیه شده با آهنگ انباشت $9 \text{ \AA/s}$ بازپخت شده در خلأ کم ( $0/2$ اتمسفر) در دمای $300^{\circ}C$ .....	۷۶
شکل ۱۳-۵ الگوی XRD ی لایه‌ی تهیه شده با آهنگ انباشت $9 \text{ \AA/s}$ بازپخت شده در خلأ کم ( $0/2$ اتمسفر) در دمای $450^{\circ}C$ .....	۷۶
شکل ۱۴-۵ الگوی XRD ی لایه‌ی تهیه شده با آهنگ انباشت $3 \text{ \AA/s}$ بازپخت شده در خلأ کم ( $0/2$ اتمسفر) در دمای $450^{\circ}C$ .....	۷۷
شکل ۱۵-۵ الگوی XRD ی لایه‌ی تهیه شده با آهنگ انباشت $3 \text{ \AA/s}$ بازپخت شده در هوا در دمای $450^{\circ}C$ .....	۷۸
شکل ۱۶-۵ الگوی XRD ی لایه‌ی تهیه شده با آهنگ انباشت $3 \text{ \AA/s}$ بازپخت شده در هوا در دمای $550^{\circ}C$ .....	۷۸
شکل ۱۷-۵ الگوی XRD ی لایه‌ی نازک اکسید روی تهیه شده با روش کندوپاش با آهنگ انباشت $3 \text{ \AA/s}$ پس از رشد.....	۷۹
شکل ۱۸-۵ الگوی XRD ی لایه‌ی نازک اکسید روی تهیه شده با روش کندوپاش با آهنگ انباشت $3 \text{ \AA/s}$ پس از بازپخت در دمای $450^{\circ}C$ .....	۸۰
شکل ۱۹-۵ الگوی XRD ی لایه‌ی نازک اکسید روی تهیه شده با روش کندوپاش با آهنگ انباشت میانگین $15 \text{ \AA/s}$ پس از رشد.....	۸۱

عنوان

صفحه

شکل ۵-۲۰ نمودار  $p-E$  لایه‌ی اکسید روی تهیه شده با روش کندوپاش با آهنگ انباشت  $3 \text{ \AA/s}$  پس از بازپخت در دمای  $450^\circ\text{C}$ .....۸۲

## فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱ قوانین نگارش ماتریسی.....	۶
جدول ۲-۱ ضریب جفت‌شدگی الکترومکانیکی چند ماده‌ی پیزوالکتریک.....	۱۶
جدول ۳-۱ برخی از ویژگی‌های فیزیکی اکسید روی.....	۲۹
جدول ۱-۵ ثابت شبکه‌ی C نمونه‌های $Zn_{1-x}Li_xO$ با غلظت‌های گوناگون.....	۶۷

## پیشگفتار

برادران کوری<sup>۱</sup> در سال ۱۸۸۰ کشف کردند که وقتی فشار در جهت‌های مشخصی بر بعضی از بلورها وارد می‌شود، آن‌ها بارهای مثبت یا منفی را در قسمت‌هایی از سطح‌هایشان نشان می‌دهند. مقدار این بارها متناسب با فشار است و هنگامی که فشار برداشته شود، بارها ناپدید می‌شوند. این اثر به نام "اثر پیزوالکتریک"<sup>۲</sup> نام گذاری شد. یک سال پس از کشف اثر مستقیم، اثر معکوس توسط لیپمن<sup>۳</sup> مطرح شد. او که در مورد کاربرد اصول ترمودینامیک با فرآیندهای برگشت پذیر کار می‌کرد، ادعا کرد که در مورد اثر پیزوالکتریک هم باید یک پدیده‌ی معکوس، یعنی ایجاد تغییر بعد در اثر کاربست ولتاژ الکتریکی وجود داشته باشد. تا پیش از پایان سال ۱۸۸۱، برادران کوری اثر پیزوالکتریک معکوس را نیز بررسی کردند و در مقاله‌ی بعدی عنوان نمودند که ضریب‌های پیزوالکتریک کوارتز در پدیده‌ی مستقیم و معکوس یکسان هستند.

در سال ۱۸۹۰ ویگت<sup>۴</sup> اولین فرمول‌بندی کامل و دقیق پدیده‌ی پیزوالکتریک را منتشر کرد. در سال ۱۹۱۷ لانژوین<sup>۵</sup> اثرهای معکوس و مستقیم پیزوالکتریک را در انتشار و دریافت امواج صوتی در زیر آب به کار برد. او وسیله‌ای را به کار برد که در آن، بلور کوارتز به کار برده شده بود [۱].

مشاهده‌ی ویژگی‌های بلورهای پیزوالکتریک (مثل نمک راشل) در بسامدهای نزدیک به تشدید مکانیکی، به توسعه‌ی تشدیدسازهای پیزوالکتریک منجر شد. نیکلسون<sup>۶</sup> و کدی<sup>۷</sup> در این زمینه پیشگام بودند. ساخت اولین تشدیدساز پیزوالکتریک در سال ۱۹۲۱ گزارش شد. سپس مطالعات بیشتر توسط پژوهشگران مختلف باعث فهم بهتر چگونگی کاربرد تشدیدسازهای بلوری در فیلترها و نوسان‌سازها شد.

در طول سال‌ها تحقیقات زیادی برای توسعه‌ی مواد پیزوالکتریک انجام شده است. در سال ۱۹۲۱، والاسک<sup>۸</sup> اثر فروالکتریک<sup>۹</sup> را در تک‌بلور نمک راشل کشف کرد. اثر فروالکتریک عبارت است از حضور یک گشتاور الکتریکی خود-به‌خودی در یک بلور که می‌تواند توسط یک میدان الکتریکی تغییر جهت دهد.

مطالعه‌ی مواد پیزوالکتریک جدید، اهمیت زیادی در طول جنگ جهانی دوم پیدا کرد. تحقیقات زیادی انجام شد که نشان می‌داد سرامیک‌های فروالکتریک باریوم تیتانات و بعضی مواد دیگر که ساختار پرووسکایت<sup>۹</sup> دارند، ویژگی پیزوالکتریک قوی دارند. در نتیجه تحقیقات گسترده‌ای روی ویژگی‌های پیزوالکتریک سرامیک‌های فروالکتریک و کاربرد آن‌ها انجام شد. در واقع، عبارت "سرامیک‌های پیزوالکتریک" تا سال ۱۹۴۴ در ذهن فیزیکدانان به عنوان یک تناقض مطرح بود. اما امروزه ما می‌دانیم که قطبش مورد نیاز برای ایجاد ویژگی پیزوالکتریک را می‌توان از یک سرامیک بس

<sup>1</sup> Curie

<sup>2</sup> Piezoelectric effect

<sup>3</sup> Lippman

<sup>4</sup> Voigt

<sup>5</sup> Langevin

<sup>6</sup> Nicholson

<sup>7</sup> Cady

<sup>8</sup> Valasek

<sup>9</sup> Perovskite

بلوری که در ابتدا همسانگرد بوده و سپس با کار بست یک میدان الکتریکی قطبی می‌شود، به دست آورد. این فرآیند که "قطبی کردن" نامیده می‌شود، شبیه مغناطیسی کردن مواد مغناطیسی است.

پیزوالکتریک نیوبات سرب در سال ۱۹۵۲ کشف شد. یک پیشرفت با اهمیت علمی زیاد، کشف اثرهای بسیار قوی و پایدار پیزوالکتریک در محلول‌های حالت جامد زیرکونات تیتانات سرب بود. زیرکونات تیتانات سرب (PZT) با افزودنی‌های مختلف، از بهترین سرامیک‌های پیزوالکتریک در جهان معرفی شده است. همچنین نیم‌رساناها، پلیمرها و لایه‌های نازک پیزوالکتریک اخیراً مورد توجه زیادی قرار گرفته اند [۲].

اکسید روی نیز ماده‌ای با ویژگی پیزوالکتریک قوی است که امروزه مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. داشتن هم‌زمان دو ویژگی پیزوالکتریک و نیم‌رسانایی، ثابت دی‌الکتریک کوچک‌تر، ارزان‌تر بودن و سازگاری با محیط زیست و بدن انسان، برتری‌هایی است که اکسید روی نسبت به PZT دارد [۳ و ۴]. به همین دلیل بررسی ویژگی پیزوالکتریک اکسید روی، موضوع این پایان‌نامه قرار گرفته است. در فصل اول، ویژگی پیزوالکتریک تعریف و رابطه‌های حاکم بر آن به اختصار بیان می‌شود. همچنین به ویژگی‌های ساختاری و پیزوالکتریک اکسید روی اشاره می‌شود. در فصل دوم، ساز و کار روش-های لایه‌نشانی به کار رفته در این پژوهش به اختصار بررسی می‌شود. در فصل سوم، بر کارهایی که پیش‌تر در ارتباط با موضوع پایان‌نامه انجام شده، مروری کوتاه می‌شود. در فصل چهارم، مواد، روش‌ها و تجهیزات به کار رفته در کارهای تجربی پژوهش بیان می‌شوند. در فصل پنجم نتیجه‌های به دست آمده در پژوهش بیان شده و بررسی می‌شوند.



## فصل اول

### زمینه‌ی نظری

#### ۱-۱ تقارن مواد و ویژگی‌های تانسوری

##### ۱-۱-۱ گذردهی الکتریکی

قطبش  $p_i$  ( $C m^{-2}$ ) که در مواد دی‌الکتریک در اثر میدان الکتریکی  $E_i$  ( $V m^{-1}$ ) القا می‌شود با رابطه‌ی

زیر داده می‌شود:

$$P_i = \chi_{ij} E_j \quad (1-1)$$

که  $\chi_{ij}$  ( $F m^{-1}$ ) تانسور مرتبه دوم است و پذیرفتاری دی‌الکتریک ماده نامیده می‌شود.

رابطه‌ی (۱-۱) فقط برای مواد خطی یا مرتبه‌ی خطی مواد غیر خطی معتبر است و به طور کلی به جمله-

های مرتبه‌های بالاتر میدان بستگی دارد. چگالی بار سطحی کل که در اثر کاربست میدان در ماده القا می‌شود، با

بردار جابجایی دی‌الکتریک  $D_i$  ( $C m^{-2}$ ) داده می‌شود:

$$D_i = \varepsilon_0 E_i + P_i \quad (2-1)$$

که  $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$  ( $F m^{-1}$ ) گذردهی دی‌الکتریک در خلأ است. با کاربرد رابطه‌های (۱-۱) و (۲-۱)

داریم:

$$D_i = \varepsilon_0 E_i + \chi_{ij} E_j = \varepsilon_0 \delta_{ij} E_j + \chi_{ij} E_j = (\varepsilon_0 \delta_{ij} + \chi_{ij}) E_j = \varepsilon_{ij} E_j \quad (3-1)$$

که  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_0 \delta_{ij} + \chi_{ij}$  گذردهی دی الکتریک ماده و  $\delta_{ij}$  دلتای کرونیکراست.

برای بیشتر مواد فروالکتریک  $\chi_{ij} \ll \varepsilon_0 \delta_{ij}$  و  $\varepsilon_{ij} \approx \chi_{ij}$  است. گذردهی دی الکتریک نسبی

برای  $k_{ij} = \varepsilon_{ij} / \varepsilon_0$  ثابت دی الکتریک نامیده می شود. می توان نشان داد که  $\chi_{ij}$ ،  $\varepsilon_{ij}$  و  $k_{ij}$  تانسورهای متقارن با

شش مؤلفه‌ی مستقل هستند.

### ۱-۱-۲ وادادگی الاستیک<sup>۱</sup> و سختی الاستیک<sup>۲</sup>

رابطه میان تنش  $X_{ij}$  ( $\text{N m}^{-2}$ ) کاربستی بر یک ماده‌ی الاستیک و کرنش حاصل  $x_{ij}$  (بدون بعد) در

تعریف خطی با قانون هوک داده می شود:

$$x_{ij} = s_{ijkl} X_{kl} \quad (۴-۱)$$

وادادگی الاستیک ( $\text{m}^2 \text{N}^{-1}$ )  $s_{ijkl}$  یک تانسور مرتبه چهارم و  $x_{ij}$  و  $X_{ij}$  تانسورهای مرتبه دوم هستند.

رابطه‌ی معکوس  $X_{ij} = c_{ijkl} x_{kl}$ ، تانسور سختی الاستیکی ( $\text{N m}^{-2}$ )  $c_{ijkl}$  را تعریف می کند. رابطه میان  $s_{ijkl}$  و

$c_{ijk}$  به صورت  $s_{ijkl} c_{klmn} = c_{ijkl} s_{klmn} = \delta_{im} \delta_{jn}$  است.

کرنش و تنش هم تانسورهای متقارن مرتبه دوم هستند، یعنی  $x_{ij} = x_{ji}$  و  $X_{ij} = X_{ji}$ . تقارن

تانسورهای کرنش و تنش ایجاب می کند که  $s_{jilk} = s_{ijkl}$  و تعداد مؤلفه‌های مستقل تانسورهای وادادگی و سختی

از ۸۱ به ۳۶ کاسته می شود. با ترمودینامیک می توان نشان داد که  $s_{ijkl}$  هم تانسوری متقارن است ( $s_{ijkl} = s_{klij}$ )

و تعداد مؤلفه‌های مستقل به ۲۱ کاهش می یابد. تقارن ماده ممکن است باعث کاهش بیشتر مؤلفه‌های مستقل

شود.

### ۱-۱-۳ اثر پیزو الکتریک

مواد پیزوالکتریک گروهی از مواد هستند که نه تنها در اثر کاربست میدان الکتریکی، بلکه در اثر تنش

مکانیکی نیز قطبش می یابند (شکل ۱-۱). رابطه‌ی خطی میان تنش  $X_{jk}$  کاربستی به ماده‌ی پیزوالکتریک و

چگالی بار حاصل  $D_i$  در اثر مستقیم پیزوالکتریک به شکل زیر بیان می شود:

$$D_i = d_{ijk} X_{jk} \quad (۵-۱)$$

که  $d_{ijk}$  ( $\text{C N}^{-1}$ ) تانسور مرتبه سوم ثابت های پیزوالکتریک است.

مواد پیزوالکتریک ویژگی دیگری هم دارند. با کاربست یک میدان الکتریکی  $E$ ، این مواد تغییر بعد

(انقباض یا انبساط) می دهند. اثر پیزوالکتریک معکوس با رابطه‌ی زیر داده می شود:

<sup>1</sup> Elastic compliance

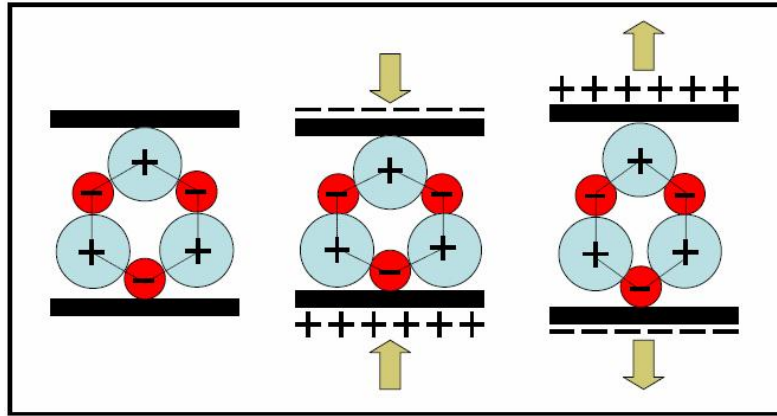
<sup>2</sup> Elastic stiffness

$$x_{ij} = d_{kij} E_k = d'_{ijk} E_k \quad (۶-۱)$$

که  $t$  نشان دهنده‌ی ترانزادیه‌ی ماتریس است. ضریب‌های پیزوالکتریک  $d$  برای اثرهای پیزوالکتریک مستقیم و معکوس از نظر ترمودینامیکی برابرند (معکوس  $d$  = مستقیم). علامت چگالی بار پیزوالکتریک  $D_i$  و کرنش  $x_{ij}$  به ترتیب به جهت میدان‌های مکانیکی و الکتریکی بستگی دارند. ضریب پیزوالکتریک  $d$  می‌تواند مثبت یا منفی باشد. چون کرنش و تنش تانسورها مقارن هستند، تانسور ضریب پیزوالکتریک هم نسبت به همان اندیس‌ها مقارن است ( $d_{ijk} = d_{ikj}$ )، بنابراین تعداد ضریب‌های پیزوالکتریک مستقل از ۲۷ به ۱۸ کاسته می‌شود. تعداد ضریب‌های مستقل  $d_{ijk}$  می‌تواند در اثر تقارن ماده باز هم کاهش یابد.

۲۰ گروه از ۳۲ گروه نقطه‌ای بلورشناسی که تقارن مرکزی ندارند، پیزوالکتریک هستند. کوارتز ( $\text{SiO}_2$ )، اکسید روی ( $\text{ZnO}$ )، پلی‌وینیلیدین فلوراید (PVDF) یا  $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$  و تیتانات زیرکونات سرب (PZT) یا  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_6$  مثال‌هایی از مواد پیزوالکتریک هستند [۵].

اثر پیزوالکتریک مستقیم اساس کار در حسگرهای نیرو، فشار، لرزش و شتاب است و محرک‌ها<sup>۳</sup> و وسایل جابجایی بر اساس اثر پیزوالکتریک معکوس کار می‌کنند.



شکل ۱-۱ قطبش الکتریکی ایجاد شده با تنش مکانیکی. قطبش متناسب با کرنش است و با آن تغییر علامت می‌-

دهد [۶].

### ۴-۱-۱ مواد پیروالکتریک و فروالکتریک

برخی از مواد که قطبی یا پیروالکتریک نامیده می‌شوند، درغیاب میدان الکتریکی بیرونی هم گشتاور دو قطبی الکتریکی دارند. قطبش مربوط به گشتاور دو قطبی خودبه‌خودی ماده، قطبش خودبه‌خودی  $p_s$  نامیده می‌شود. تغییر بردار قطبش خودبه‌خودی با دما، اثر پیروالکتریک نامیده می‌شود:

$$p_i = \frac{\partial P_{s,i}}{\partial T} \quad (۷-۱)$$

که  $(\text{Cm}^{-2} \text{K}^{-1})$   $p_i$  بردار ضریب پیروالکتریک است. رابطه‌ی (۷-۱) را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$D_i = \Delta P_{s,i} = p_i \Delta T \quad (۸-۱)$$

که  $D_i$  چگالی بار سطحی القا شده در ماده در اثر تغییر دماست.

قطبش خودبه‌خودی تنها در موادی وجود دارد که یک محور قطبی یکتا دارند. این مواد متعلق به ۱۰ گروه نقطه‌ای بلورشناسی هستند که زیرمجموعه‌ای از گروه‌های نقطه‌ای نامتقارن‌اند. بنابراین همه‌ی مواد پیروالکتریک، پیزوالکتریک هستند، اما تنها برخی از مواد پیزوالکتریک (آنهایی که در گروه‌های قطبی قرار دارند) پیروالکتریک‌اند.

PZT و PVDF، ZnO مثال‌هایی از مواد پیروالکتریک هستند [۵].

بلورهای فروالکتریک، بلورهای قطبی‌ای هستند که جهت بردار قطبش آن‌ها می‌تواند با یک میدان الکتریکی بیرونی عوض شود. همه فروالکتریک‌ها پیروالکتریک هستند، اما همه‌ی پیروالکتریک‌ها فروالکتریک نیستند. در نتیجه همه‌ی فروالکتریک‌ها، پیزوالکتریک هستند.

### ۵-۱-۱ اثر الکتروتنگش<sup>۴</sup>

اثر الکتروتنگش یک نمونه از جفت شدگی غیرخطی میان میدان‌های الاستیک و الکتتریک است. با کار بست یک میدان الکتریکی  $E_i$  به ماده، کرنش حاصل از الکتروتنگش به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$x_{ij} = M_{ijkl} E_k E_l \quad (۹-۱)$$

$M_{ijkl}$  مؤلفه‌های تانسور مرتبه چهارم هستند و ضریب‌های الکتروتنگش نامیده می‌شوند. همچنین،

اثر الکتروتنگش را می‌توان برحسب بردار قطبش القایی بیان کرد:

$$x_{ij} = Q_{ijkl} P_k P_l \quad (۱۰-۱)$$

که

<sup>4</sup> Electrostriction