

## The effect of silver oxide dopand on PZT ceramics

A. Kompany, M.S. Hosseini, J. Moghany

Dept. of Physics, Ferowsi Univ. of Mashhad, Iran  
E-mail: [kompany@ferdpwsi.um.ac.ir](mailto:kompany@ferdpwsi.um.ac.ir)

(Received: 14/3/2004, received in revised form: 11/8/2004)

**Abstract:** In PZT thin film devices, with silver oxide electrodes, the diffusion of silver atoms into the PZT structure is very possible which may change the properties of the device. In the present work, this effect on  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  with  $x = 0.47$  has been investigated. The samples were prepared by mixed oxide method. After calcination the mixed powders,  $\text{Ag}_2\text{O}$  with different weight percent were added. All the samples were calcinated and sintered under the same conditions. Electrical measurements revealed that the electrical conductivity of the samples, depending on the weight percent of  $\text{Ag}_2\text{O}$ , has increased. X-ray diffraction patterns showed that silver atoms have not produced new phases. Investigating the structure of the samples by SEM proved that adding silver oxide causes the growth of the grains.

**Keywords:** *PZT ceramic, Silver oxide.*





## تأثیر آلایندۀ اکسید نقره بر سرامیک PZT

احمد کمپانی، سید محمد حسینی، جواد مقنی ممرآبادی

گروه فیزیک، دانشگاه فردوسی مشهد

پست الکترونیکی: [kompany@ferdpwsi.um.ac.ir](mailto:kompany@ferdpwsi.um.ac.ir)

(دریافت مقاله ۱۳۸۲/۱۲/۲۳، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۳/۵/۲۰)

**چکیده:** در قطعات لایه نازک PZT با الکترودهای نقره، امکان نفوذ اتمهای نقره به داخل ساختار PZT بسیار بالاست که می‌تواند موجب تغییر برخی ویژگیهای قطعه شود. در این کار، این اثر بر روی  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  و  $x = 0.47$  بررسی شده است. نمونه‌ها به روش اکسید مخلوط تهیه شدند. پس از کلسینه کردن مخلوط نمونه‌ها درصدهای متفاوت  $\text{Ag}_2\text{O}$  به آنها افزوده شد. همه نمونه‌ها تحت شرایط یکسان کلسینه و تفجوش شدند. اندازه‌گیریهای الکتریکی نشان داد که رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها، بسته به مقدار اکسید نقره افزایش می‌یابد. از نتایج پراش پرتو X چنان بر می‌آید که اتمهای نقره فاز جدیدی ایجاد نکرده‌اند. بررسی ساختار نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان می‌دهد که افزودن اکسید نقره موجب رشد دانه‌ها شده است.

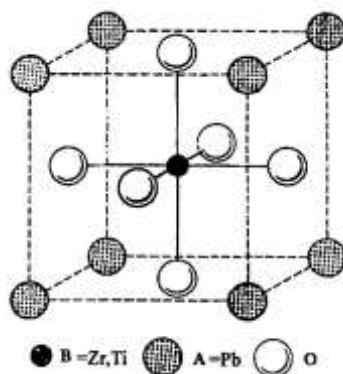
**واژه‌های کلیدی:** سرامیک PZT، اکسید نقره.

# مقدمه

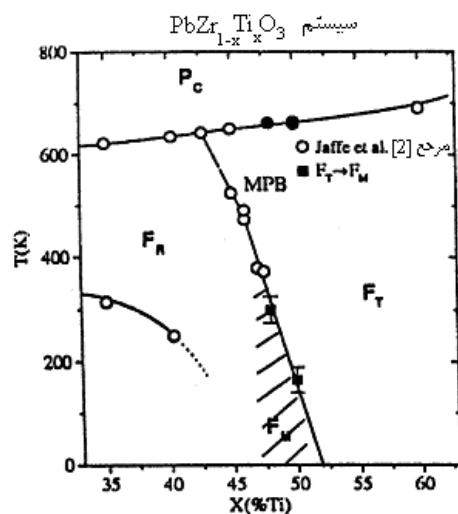
در قطعاتی که از لایه‌های نازک سرامیک (MLC) استفاده می‌شود، با توجه به این که الکترودها و لایه‌های نازک سرامیک همزمان تفجوش می‌شوند، امکان نفوذ اتمهای فلز الکترودها به درون ساختار سرامیک وجود دارد [۱] که می‌تواند موجب تغییر خواص قطعه شود. نوع سرامیک به کار رفته در این قطعات با توجه به مورد کاربردشان متفاوت است. از همه معروفتر سرامیکهای  $\text{BaTiO}_3$  و  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  می‌باشند که به عنوان عایق در خازنهای چندلایه و قطعات پیزوالکتریک استفاده می‌شوند.

زیرکونات تیتانات سرب با فرمول شیمیایی  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  دارای ساختار بلوری پروسکیت مربوط به خانواده بزرگ فروالکتریکهای هشت وجهی اکسیژن با فرمول عمومی  $\text{ABO}_3$  است (شکل ۱). چنین ترکیباتی بسته به مقدار عناصر موجود (مقدار  $x$ ) دارای دمای کوری متفاوت و در نتیجه خواص الکتریکی و مکانیکی متنوعی هستند. نمودار فاز سیستم PZT در شکل ۲ نشان داده شده است. در نزدیکی فاز مورفوتروپیک، این سیستم ویژگیهای جالبی دارد و لذا مطالعات گسترده‌ای پیرامون آن انجام شده است [۲].

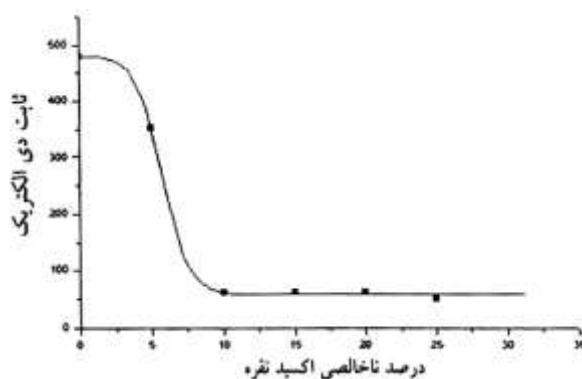
چنانکه در شکل ۳ دیده می‌شود مرز مورفوتروپیک (MPB) که حایل بین نواحی فاز چارگوشی و لوزی رخ است، به ترکیب PZT با  $x = 0.5$  نزدیک است. این ترکیب دارای خواص الکترومکانیکی ویژه‌ای است [۳]. علاوه بر این، اخیراً یک فاز تک‌میلی نیز در سیستم PZT کشف شده است که در حوالی MPB پایدار است. این اکتشاف زمینه جدیدی برای مطالعه گذار فاز لوزی رخ به چارگوشی را فراهم می‌آورد [۴]. این فاز نقشی کلیدی در توصیف ضرایب بالای پیزوالکتریک در سیستم PZT دارد. دمای کوری در نزدیکی مرز مورفوتروپیک حدود  $T_c = 350^\circ\text{C}$  است. نسبت  $c/a$  برای فاز فروالکتریک بزرگتر از یک و برای فاز پاد فروالکتریک کوچکتر از یک است.



شکل ۱ ساختار بلوری پروسکیت  $\text{ABO}_3$  (PZT).



شکل ۲ نمودار فاز PZT [۴].



شکل ۳ اثر آلاینده  $Ag_2O$  بر ثابت دی الکتریک PZT

در قطعات چندلایه ساخته شده از مواد فروالکتریک PZT، معمولاً از نقره یا فلزات مشابه آن به عنوان الکترود استفاده می‌شود. اگر چه قیمت نقره در مقایسه با سایر فلزات مورد استفاده گران است، اما الکترود حاصل پایدارتر است [۵]. از آنجا که ساخت قطعات سرامیکی چندلایه ممکن نبود لذا نمونه‌های سرامیک PZT کپه‌ای خالص در مرز مورفوتروپیک و نمونه‌هایی محتوی درصد‌های مختلف آلاینده  $Ag_2O$  ساخته شد. با این فرض که آلاینده

اکسید نقره همان نقش نفوذ الکتروود نقره به داخل سرامیک را داشته باشد، اندازه‌گیریها بر روی این نمونه‌ها انجام شد.

#### تهیه نمونه‌ها و روش آزمایش

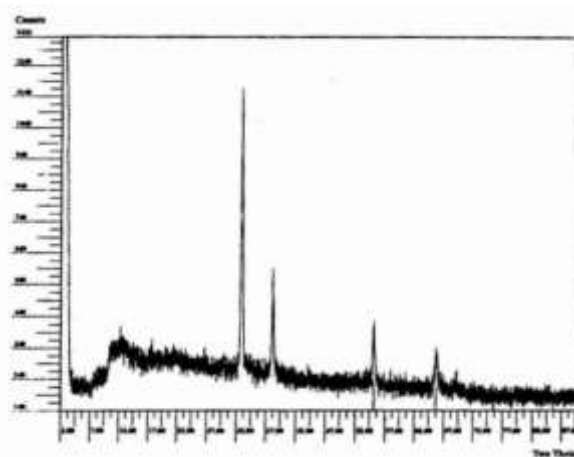
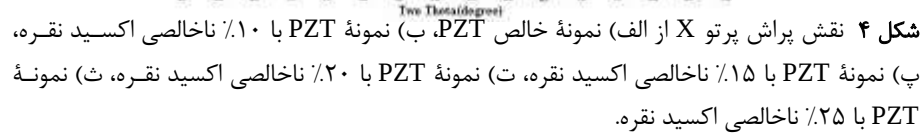
نخست مقادیر معینی از پودر اکسید زیرکونیم ( $\text{ZrO}_2$ )، اکسید تیتانیم ( $\text{TiO}_2$ ) و اکسیدسرب ( $\text{PbO}$ ) با درجۀ خلوص بالاتر از ۹۹/۹٪ با تناسب عنصری  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  با  $x = ۰/۴۷$  انتخاب شد. پس از مخلوط کردن، پودر اولیه در دمای  $۱۲۰۰^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت درون کوره‌ای که دمای آن با دقت  $\pm 1^\circ\text{C}$  قابل تنظیم بود کلسینه شد. پس از آسیاب کردن مخلوط و پیش از اضافه کردن اکسید نقره به آن، پودر مخلوط به شش بخش تقسیم شد. یک بخش از مخلوط به صورت خالص PZT حفظ شد، و به بخش‌های دیگر به ترتیب ۵،۱۰، ۱۵،۲۰ و ۲۵ درصد وزنی اکسید نقره اضافه گردید. سپس هر بخش به صورت قرصهایی پرس و آنگاه همۀ نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای  $۱۲۰۰^\circ\text{C}$  درجۀ سانتی‌گراد با شیب دمایی  $۴^\circ\text{C}/\text{min}$  تفجوش شدند.

پس از الکتروگذاری، نمونه‌ها در دمای  $۱۲۰^\circ\text{C}$  به مدت نیم ساعت در ولتاژ  $۳ \text{ kV}/\text{mm}$  قطبی گردیدند. پس از اندازه‌گیری ظرفیت خازنی نمونه‌ها به کمک یک پل و تستون، ثابت دی‌الکتریک آنها با استفاده از رابطه  $C = \epsilon\epsilon_0 (A/d)$  محاسبه شد. ساختار بلوری به وسیلۀ پراش پرتو X با تابش  $\text{Cu-K}\alpha$  و ابعاد دانه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM بررسی شدند.

#### بحث و برداشت

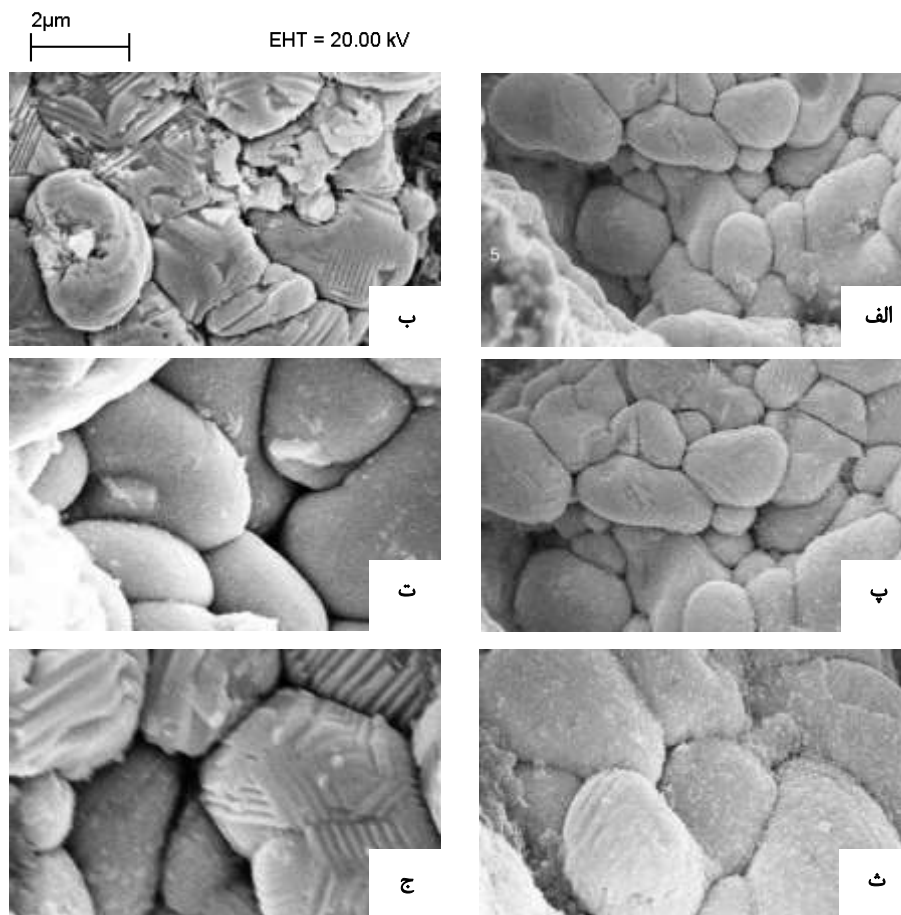
نتیجۀ حاصل از اثر آلایندۀ  $\text{Ag}_2\text{O}$  بر ثابت دی‌الکتریک PZT در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش درصد اکسید نقره تا ۱۰٪ به نمونه‌ها، ثابت دی‌الکتریک سریعاً کاهش و لذا رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها به شدت افزایش می‌یابد. اما پس از آن ثابت دی‌الکتریک نمونه‌های بعدی ثابت است. سرامیک PZT خالص یک نارسا است و در فاز چارگوشی دارای گاف انرژی در حدود  $۴/۷۵ \text{ eV}$  است [۶]. با افزودن اکسید نقره، ترازهای ناخالصی در گاف انرژی ایجاد می‌شوند. از این رو با افزودن بیشتر اکسید نقره، رسانندگی PZT افزایش می‌یابد [۷].

طرح پراش پرتو X نمونه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. قله‌های دو فاز لوزی‌رخ (R) و چارگوشی (T) در طرح پراش نمونۀ خالص PZT به خوبی قابل تشخیص هستند. در این طرح‌ها اثری از قله‌های پراشی مربوط به ناخالصی اکسید نقره که در شکل ۵ نشان داده شده است، دیده نمی‌شود. لذا می‌توان گفت اکسید نقره فاز جداگانۀ ایجاد نکرده است. در تصویر SEM نمونه‌ها نیز ذراتی که نشان‌دهندۀ فاز جداگانۀ باشند تشخیص داده نشد.



### شکل ۵ طرح پراش پرتو X اکسید نقره.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که اتمهای نقره، پس از تفجوشی نمونه‌های آلایندۀ و تجزیه اکسید نقره، جانشین اتمهای زیرکونیم یا تیتانیم که دارای شعاع اتمی تقریباً برابر با نقره هستند می‌شوند و ثابت شبکه به مقدار جزئی تغییر می‌کند. این تغییر به صورت جابجایی قله‌های پراشی (به ویژه قله‌های  $T_{110}$  و  $R_{101}$ ) در شکل ۴ قابل مشاهده هستند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است. در این تصاویر مشاهده می‌شود که دانه‌ها با افزایش درصد اکسید نقره رشد می‌کنند. قطر متوسط دانه‌ها از حدود  $2\text{ }\mu\text{m}$  شروع می‌شود و تا چند میکرون افزایش می‌یابد. با توجه به این که سرامیک فروالکتریک است، لذا حوزه‌های الکتریکی به صورت خطوطی بر سطح دانه‌ها ظاهر شده‌اند.



شکل ۶ ریزساختار نمونه‌ها. (الف) خالص PZT. (ب) ۵٪ (پ) ۱۰٪ (ت) ۱۵٪ (ث) ۲۰٪ و (ج) ۲۵٪ افزودنی اکسید نقره.

### قدردانی

از آقای دکتر محمد رضا علی نژاد در آزمایشگاه تحقیقاتی حالت جامد دانشگاه فردوسی مشهد برای تهیه پراش X، از آقای مهندس اکبر امینی در بخش پایلوت سرامیک پارک علم و فناوری خراسان به خاطر استفاده از تجهیزات پرس، و از خانم هوشیار صادقیان در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد برای تهیه عکسهای SEM قدردانی می شود.

### مراجع

- [1] NOVACAP, "A practical reference to MLC properties and behavior", <http://www.novacap.com>.
- [2] Jaffe B., Cook W.R, Jaffe H., "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, London, (1971).
- [3] Noheda B., Gonzolo J.A., Cross L.E., Guo R., Shirane. G., arXiv: cond-mat/0002409 Feb (2000).
- [4] Bellaiche L., Garcia A., Vanderbilt D., Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 5427.
- [5] Pearce D.H., Button T.W., "Processing and Properties of Silver / PZT Composites", IRC in Materials for High Performance Applications, [www.fmg.bham.ac.uk/Papers/PZT/Ag-pzt/agpzt.htm-18k](http://www.fmg.bham.ac.uk/Papers/PZT/Ag-pzt/agpzt.htm-18k).
- [6] Rodriguez J.A., Etxeberria A., Gonzalez L., Maiti A., Journal of Chemical Physics 117 (2001) 2699-2709.
- [7] Chin-Yi Chin, Wei-Hsing Tuan, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 2988-2992.