

The effect of silver oxide dopand on PZT ceramics

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

*Dept. of Physics, Ferdowsi Univ. of Mashhad, Iran
E-mail: 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, Ag_2O 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 Ag_2O , 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

(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 می تواند 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. نمونه ها به روش اکسید مخلوط تهیه شدند. پس از کلسینه کردن مخلوط نمونه ها درصدهای متفاوت Ag_2O به آنها افزوده شد. همه نمونه ها تحت شرایط یکسان کلسینه و تفجوش شدند. اندازه گیریهای الکتریکی نشان داد که رسانندگی الکتریکی نمونه ها، بسته به مقدار اکسید نقره افزایش می یابد. از نتایج پراش پرتو X چنان بر می آید که اتمهای نقره فاز جدیدی ایجاد نکرده اند. بررسی ساختار نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان می دهد که افزودن اکسید نقره موجب رشد دانه ها شده است.

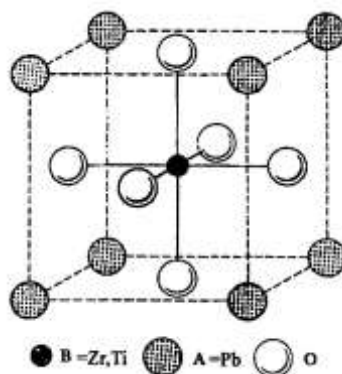
واژه های کلیدی: سرامیک PZT، اکسید نقره.

مقدمه

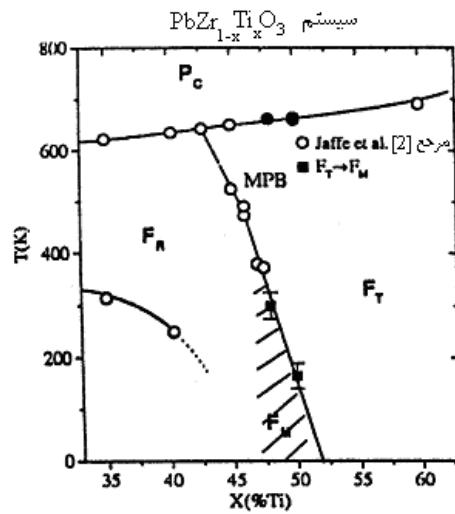
در قطعاتی که از لایه‌های نازک سرامیک (MLC) استفاده می‌شود، با توجه به این که الکترودها و لایه‌های نازک سرامیک همزمان تفجوش می‌شوند، امکان نفوذ اتمهای فلز الکترودها به درون ساختار سرامیک وجود دارد [۱] که می‌تواند موجب تغییر خواص قطعه شود. نوع سرامیک به کار رفته در این قطعات با توجه به مورد کاربردشان متفاوت است. از همه معروفتر سرامیکهای 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 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].

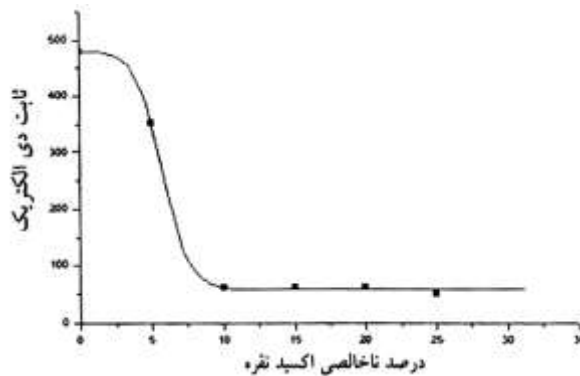
چنانکه در شکل ۳ دیده می‌شود مرز مورفوتروپیک (MPB) که حایل بین نواحی فاز چارگوشی و لوزی‌رخ است، به ترکیب PZT با $x = 0.5$ نزدیک است. این ترکیب دارای خواص الکترومکانیکی ویژه‌ای است [۳]. علاوه بر این، اخیراً یک فاز تک‌میلی نیز در سیستم PZT کشف شده است که در حوالی MPB پایدار است. این اکتشاف زمینه جدیدی برای مطالعه گذار فاز لوزی‌رخ 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 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

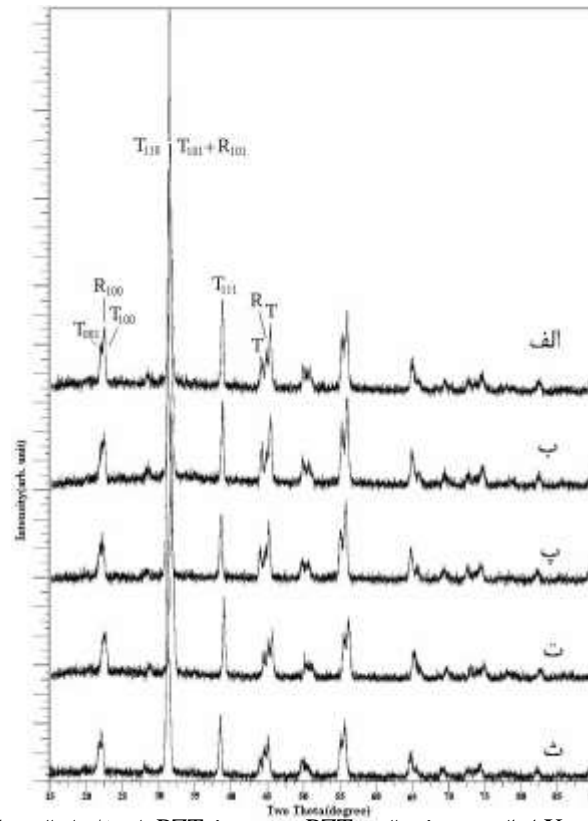
نخست مقادیر معینی از پودر اکسید زیرکونیم (ZrO_2)، اکسید تیتانیم (TiO_2) و اکسیدسرب (PbO) با درجه خلوص بالاتر از ۹۹/۹٪ با تناسب عنصری $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ با $x = ۰/۴۷$ انتخاب شد. پس از مخلوط کردن، پودر اولیه در دمای $۱۲۰۰^{\circ}C$ به مدت ۲ ساعت درون کوره‌ای که دمای آن با دقت $\pm 1^{\circ}C$ قابل تنظیم 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 ۱۰، ۲۰، ۲۵ و درصد وزنی اکسید نقره اضافه گردید. سپس هر بخش به صورت قرصهایی پرس و آنگاه همه نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای $۱۲۰۰^{\circ}C$ درجه سانتی‌گراد با شیب دمایی $۴^{\circ}C/min$ تفجوش شدند.

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

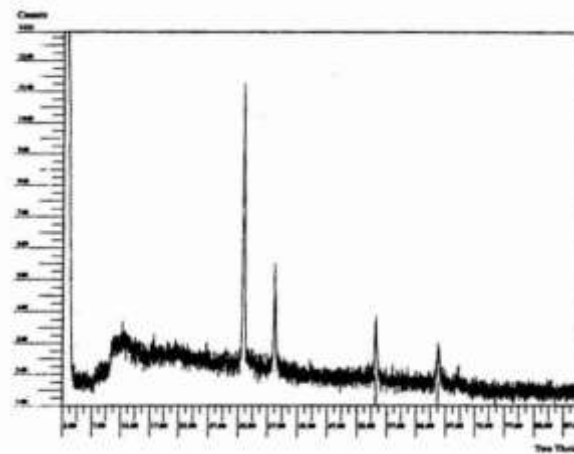
بحث و برداشت

نتیجه حاصل از اثر آلایندة Ag_2O 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 نارسانا است و در فاز چارگوشی دارای گاف انرژی در حدود $۴/۷۵ eV$ 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 لوزی رخ (R) و چارگوشی (T) در طرح پراش نمونه 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 جداگانه‌ای ایجاد نکرده است. در تصویر SEM نمونه‌ها نیز ذراتی که نشان‌دهنده فاز جداگانه‌ای باشند تشخیص داده نشد.

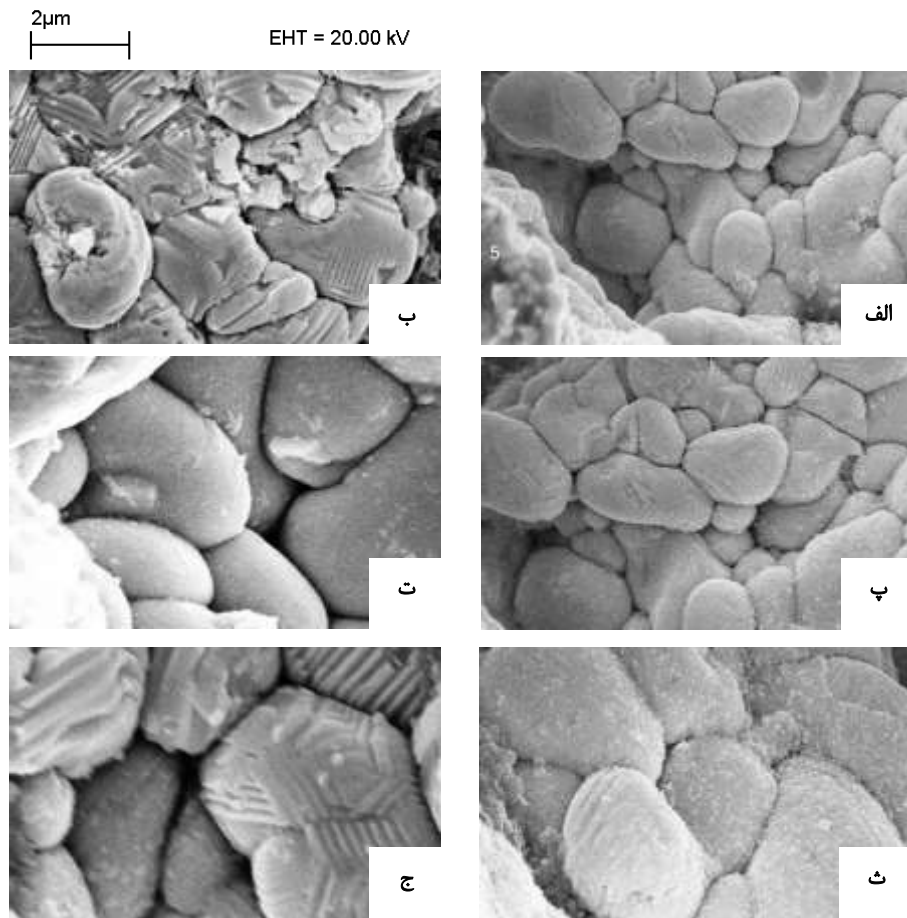


شکل ۴ نقش پراش پرتو X از الف) نمونه خالص PZT، ب) نمونه PZT با ۱۰٪ ناخالصی اکسید نقره، پ) نمونه PZT با ۱۵٪ ناخالصی اکسید نقره، ت) نمونه PZT با ۲۰٪ ناخالصی اکسید نقره، ث) نمونه PZT با ۲۵٪ ناخالصی اکسید نقره.



شکل ۵ طرح پراش پرتو X اکسید نقره.

بنابراین می توان نتیجه گرفت که اتمهای نقره، پس از تفجوشی نمونه های آلاینده و تجزیه اکسید نقره، جانشین اتمهای زیرکونیم یا تیتانیم که دارای شعاع اتمی تقریباً برابر با نقره هستند می شوند و ثابت شبکه به مقدار جزئی تغییر می کند. این تغییر به صورت جابجایی قله های پراشی (به ویژه قله های T110 و R101) در شکل ۴ قابل مشاهده هستند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه ها در شکل ۶ نشان داده شده است. در این تصاویر مشاهده می شود که دانه ها با افزایش درصد اکسید نقره رشد می کنند. قطر متوسط دانه ها از حدود ۲ μm شروع می شود و تا چند میکرون افزایش می یابد. با توجه به این که سرامیک فروالکتریک است، لذا حوزه های الکتریکی به صورت خطوطی بر سطح دانه ها ظاهر شده اند.



شکل ۶ ریزساختار نمونه ها. 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.
- [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.