

## Decreasing Sintering Temperature of PZT Ceramic for Improving Multilayers Devices

Samet, M., Hosseini, S. M., Tajabor N.

Department of Physics, Ferdowsi University of Mashad

E-mail: [tajabor@ferdowsi.um.ac.ir](mailto:tajabor@ferdowsi.um.ac.ir)

**Key words:** *PZT ceramic, Multilayers devices, NiO*

**Abstract:** In this research, the decrease of sintering temperature of piezoelectric ceramic PZT,  $P(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  was investigated by adding different percent of NiO impurity to the initial materials and then calcined at  $1000^\circ\text{C}$ . X-ray diffraction results from different samples proved the formation of two phases including tetragonal and rhombohedral structure. In addition, formation of a new cubic phase of NiO between grains was approved. Then samples were sintered at  $1100^\circ\text{C}$  and electrical and piezoelectrical experiments were done on them. Microstructure of samples was investigated by SEM. The results of SEM showed that samples with 10 percent impurity have maximum size of grain and porosity.

پژوهشی

## کاهش دمای تفجوشی سرامیک PZT برای بهبود قطعات چند لایه

محمد صامت، سید محمد حسینی، ناصر تجبر

گروه فیزیک، دانشگاه فردوسی مشهد

(دریافت مقاله ۱۳۸۰/۱۲/۲۲ دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۱/۵/۱۵)

چکیده: در این پژوهش، نخست با استفاده از پراش پرتو X ساختار سرامیک خالص PZT با فرمول شیمیایی  $Pb(Zr_{0.93}Ti_{0.07})O_3$  که در دمای  $1000^{\circ}C$  کلسینه شده بود تعیین شد. سپس با افزایش درصد متفاوتی از NiO به آن، در همان شرایط حالت خالص آن را سنتز کردیم. نتایج حاصل با پراش پرتو X نشان داد که در حالت خالص دو فاز چهارگوش و سه گوش تشکیل شدند. درحالی که NiO به آن اضافه شد به ازای تمام درصدهای اضافه شده اکسید نیکل. این فازها تغییر نکردند، به عبارت دیگر کاتیون نیکل جانشین هیچیک از کاتیونهای تشکیل دهنده PZT نشد. در این حالت یک فاز جدید مکعبی شامل اکسید نیکل بین دانه‌ها (Intergranual Phase) ایجاد شد. نمونه‌ها در  $1100^{\circ}C$  تفجوش شدند و آزمایشهای الکتریکی و پیزوالکتریکی روی آنها صورت گرفت. در پایان کار با عکس برداری SEM، نمونه‌ها از لحاظ ریزساختاری بررسی شدند. نتایج حاصل از عکسها نشان داد که نمونه با ۱۰٪ ناخالصی NiO دارای بزرگترین اندازه دانه و مقدار تخلخل است.

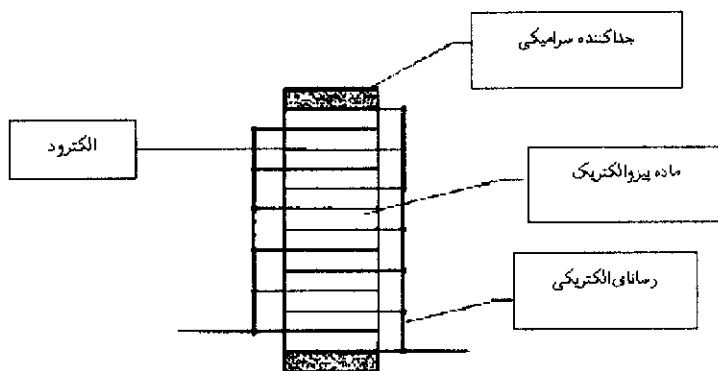
واژه های کلیدی: سرامیک PZT، قطعات چند لایه، اکسید نیکل

## مقدمه

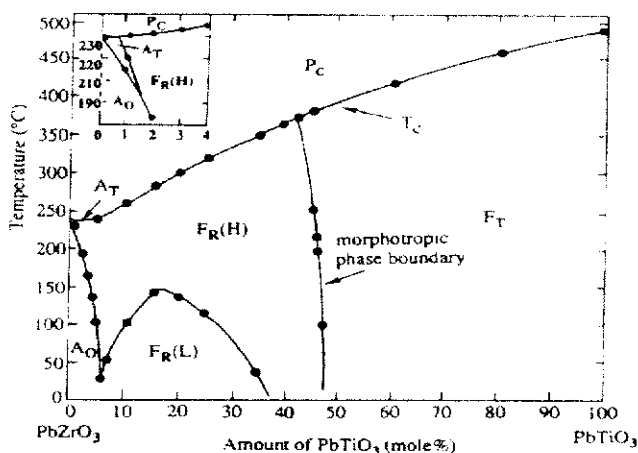
استفاده از فلزاتی نظیر Ag، Pd در قطعات چند لایه، غالباً PZT به عنوان الکتروود به کار گرفته می‌شود. روش ساخت قطعات چند لایه بدین صورت است که با انتخاب لایه‌ای از PZT، یک لایه الکتروود به صورت لایه‌ای نازک روی آن قرار داده می‌شود، سپس لایه دوم PZT و آنگاه لایه نازک فلز، و به همین ترتیب روی هم قرار داده می‌شوند (شکل ۱). در این فرایند به دو مسئله اساسی باید توجه کرد: اولاً فلز الکتروود در دمای بالا در طول تفجوشی به درون قطعه نفوذ می‌کند و خواص پیزوالکتریکی آن را تغییر می‌دهد، ثانیاً استفاده از این فلزات در تولید انبوه گران است [۱].

سرامیک PZT با فرمول شیمیایی  $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$  به ازای  $x=0.53$  با بیشینه خواص پیزوالکتریکی عمل می‌کند و به نام فاز مورفوتروپیک معروف است [۲]. علت این است که در این فرمول مخلوطی از دو نوع ساختار چهارگوش و سه‌گوش وجود دارند. به ازای  $x>0.53$  این سرامیک ساختار چهارگوش و به ازای  $x<0.53$  ساختار سه‌گوش دارد (شکل ۲). در هر یک از این دو فاز اثر پیزوالکتریکی این سرامیک بسیار ناچیز است و به عنوان یک ماده پیزوالکتریک قابل استفاده نیست.

استفاده از فلز نیکل، به علت ارزانی و دمای ذوب بالا موجب کاهش در بهای تمام شده این قطعات می‌شود و نیز برای کاهش اثر نفوذ نیکل، دمای تفجوشی را می‌توان کاهش داد.



شکل ۱ استفاده از سرامیک PZT به صورت یک قطعه چند لایه.

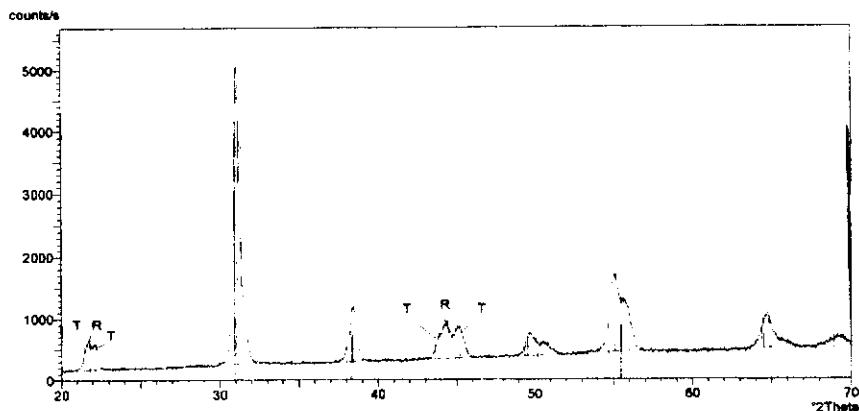


شکل ۲ نمودار فاز PZT.

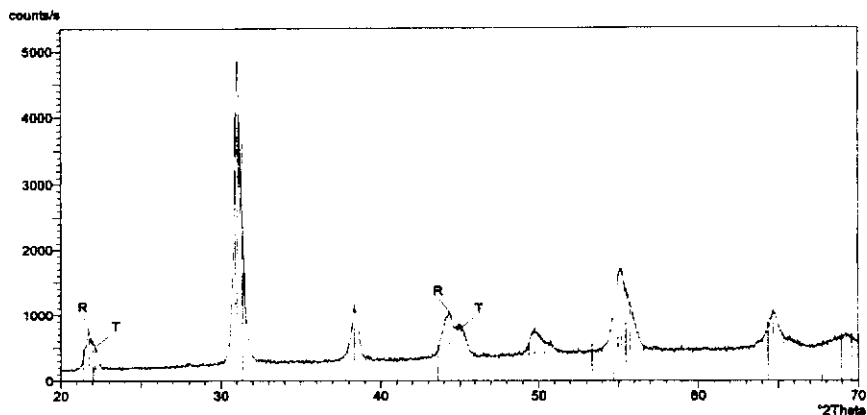
در این کار پژوهشی دمای کلسینه  $1000^{\circ}\text{C}$  انتخاب شد. نتایج حاصل از پراش پرتو X نشان می‌دهد که به ازای درصدهای کم نیکل هر دو فاز وجود دارند، و ساختار سرامیک PZT تغییر نمی‌کند. وقتی درصد اکسید نیکل از حدود ۵٪ بیشتر می‌شود یک فاز جدید مکعبی اکسید نیکل بین دانه‌ها تشکیل می‌شود و این فاز جدید می‌تواند خواص پیزوالکتریکی سرامیک را تحت تاثیر قرار دهد.

### روش آزمایش

نمونه‌های سرامیک با روش مخلوط پودر اکسیدهای سرب، تیتانیم و زیرکونیم با درصد خلوص بالای ۹۹٪ در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  برای مدت دو ساعت کلسینه شدند. پیش از کلسینه شدن، نمونه‌ها را به پنج گروه تقسیم کردیم. یک گروه شامل PZT خالص و چهار گروه دیگر شامل افزودنی اکسید نیکل با نسبت‌های وزنی ۲٪، ۵٪، ۱۰٪ و ۲۰٪ انتخاب شدند. پس از بررسی الگوی پراش پرتو X، جهت ساخت قطعاتی برای آزمایش‌های الکتریکی و پیزوالکتریکی، نمونه‌ها تفجوش شدند. با انتخاب شیب دمای تفجوشی  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تا دمای  $600^{\circ}\text{C}$  و سپس با شیب  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تا دمای  $1100^{\circ}\text{C}$ ، به نمونه‌ها گرما داده شد. بالاخره پس از دو ساعت ماندن در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$ ، نمونه‌ها را با شیب  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تا دمای اتاق سرد کردیم. و پس از الکتروگذاری با چسب نقره، آزمایش‌های الکتریکی روی آن صورت گرفت.



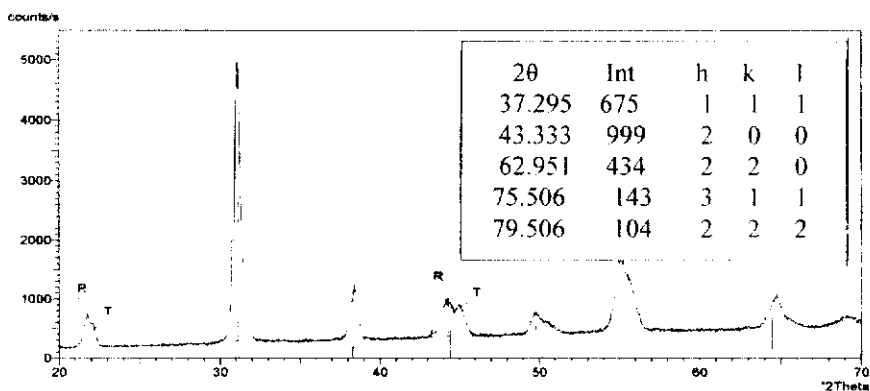
شکل ۳- الف الگوی پراش پرتو X برای نمونه خالص.



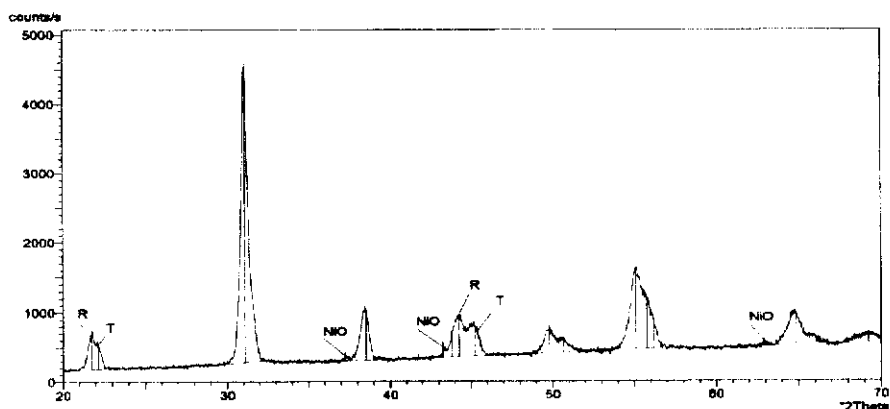
شکل ۳- ب الگوی پراش پرتو X برای ۲٪ افزودنی اکسید نیکل.

#### برداشتها

الگوهای پراش نمونه‌هایی که در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  کلسینه شدند، در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. شکل ۳- الف مربوط به PZT خالص است. قله‌های دو فاز چهارگوش و سه‌گوش در شکل به خوبی دیده می‌شوند. اولین قله در زاویه‌ای در حدود  $22^{\circ}$  مربوط به صفحات  $(001)\text{T}$ ،  $(100)\text{R}$  و  $(100)\text{T}$  است. دومین قله که دارای شدت بیشتری است و در زاویه  $31^{\circ}$  دیده می‌شود از صفحات  $(101)\text{T}$ ،  $(101)\text{R}$  و  $(110)\text{T}$  پراشیده شده است. قله‌های دیگر مربوط به هر دو ساختار و صفحات دیگر به همین ترتیب بوده‌اند.



شکل ۳- پ الگوی پراش پرتو X نمونه با ۰.۵٪ افزودنی اکسید نیکل.



شکل ۳- ت الگوی پراش پرتو X نمونه با ۱.۰٪ افزودنی اکسید نیکل.

شکل ۳- ب مربوط به حالتی است که نمونه‌ها شامل ۲٪ وزنی اکسید نیکل هستند. در این الگو هر دو فاز تقریباً بدون تغییر مشاهده می‌شوند. به علت درصد کم اکسید نیکل قله‌های اکسید نیکل دیده نمی‌شوند.

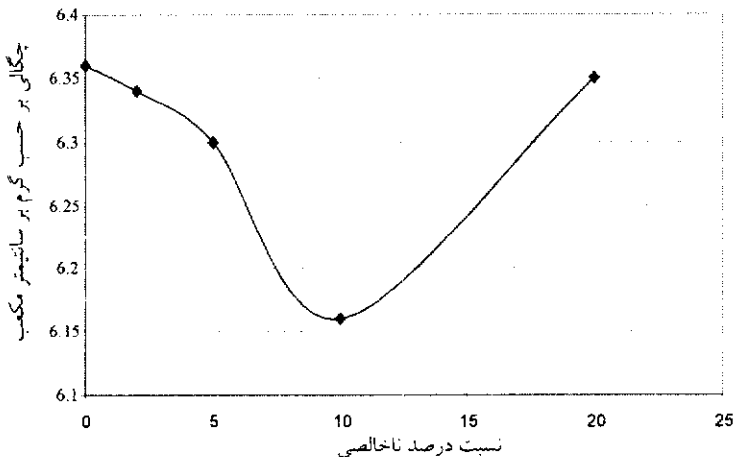
با افزایش درصد اکسید نیکل علاوه بر این دو فاز، فاز دیگری که قله‌های آن بر قله‌های اکسید نیکل قرار دارد ظاهر می‌شود ولی قله‌های PZT خالص همچنان وجود دارند، شکل‌های ۳- پ و ۳- ت نشان می‌دهند که با افزودن نیکل، اتمهای آن جانشین اتمهای فلزات تشکیل دهنده PZT خالص نشده‌اند، بلکه در این حالت یک فاز دیگر

بین دانه‌های PZT نشسته است. این فاز بین دانه‌ای فقط شامل اکسید نیکل با ساختار مکعبی است. زوایای پراش و شاخص صفحات اکسید نیکل در گوشه شکل ۳- پ نشان داده شده‌اند.

واضح است که ایجاد این فاز در PZT با در صد بزرگتر از ۲٪ اکسید نیکل، خواص الکتریکی و پیزوالکتریکی را تغییر می‌دهد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که اگر نیکل به عنوان الکتروود در PZT چند لایه به کار رود و در صد نفوذ آن کمتر از ۵٪ باشد خواص PZT تغییر چندانی نمی‌کند.

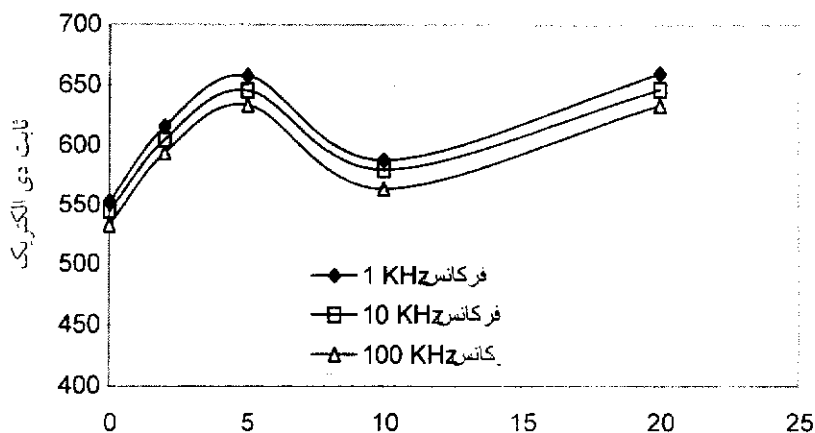
چنانکه گفته شد برای بررسی دقیقتر اثر افزودن ناخالصی NiO به ماده سرامیکی PZT، نمونه‌ها تفجوش شدند و آزمایشهای مختلفی روی آنها انجام گرفت، و نتایج به قرار زیرند.

نمودار چگالی بر حسب افزایش ناخالصی اکسید نیکل به صورت شکل ۴ است. مشاهده می‌شود که تا نمونه با ۱۰٪ ناخالصی، روند غیر عادی در کاهش چگالی نمونه‌ها ایجاد می‌شود که علت آن مربوط به عیب مرحله پرس یک محوری است. چون ذرات اکسید نیکل اصطکاک کمی را بین پودرها ایجاد می‌کند، در نتیجه فشردگی زیادتر نمونه پنجم را در مقایسه با نمونه‌های دیگر فراهم می‌آورد. این تخلخل نسبتاً کم نمونه پنجم در نمودارهای الکتریکی و پیزوالکتریکی نیز تاثیر گذاشته است.



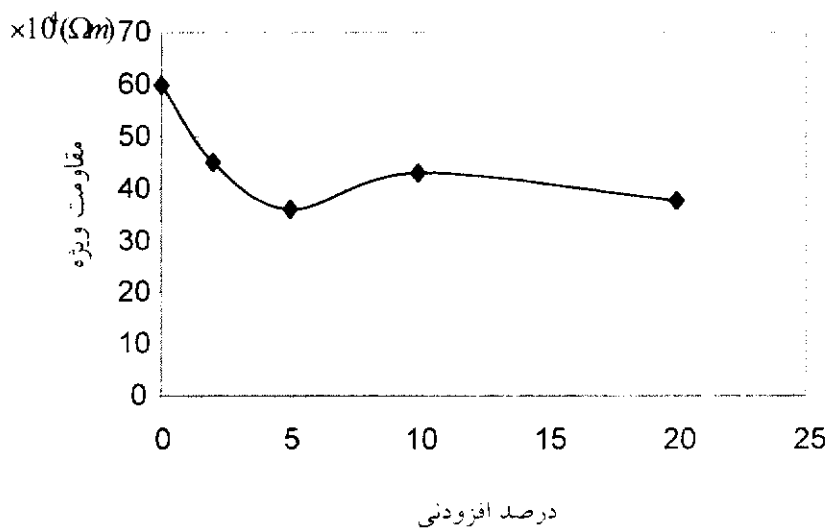
شکل ۴ تغییرات چگالی به صورت تابعی از افزودنی اکسید نیکل.

شکل ۵ تغییرات ثابت دی الکتریک نمونه‌ها را که با مدار پل وتسون اندازه‌گیری شده‌اند نشان می‌دهد.



درصد افزودنی اکسید نیکل

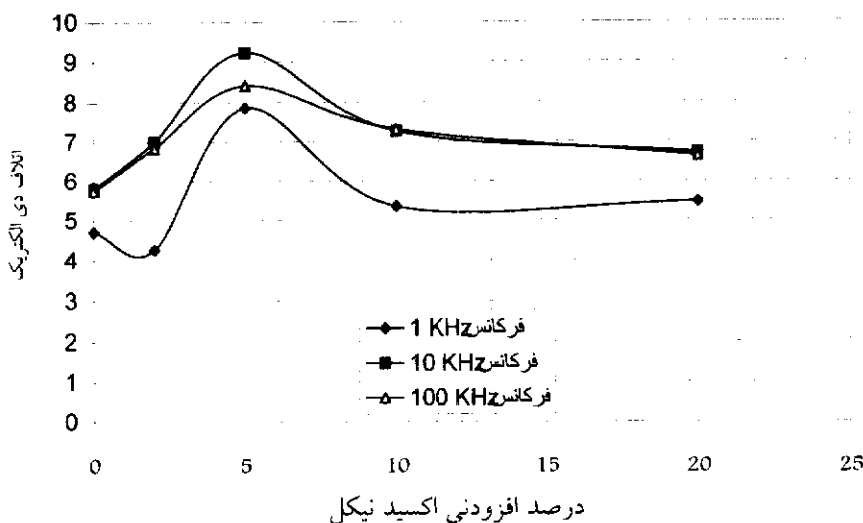
شکل ۵ تغییرات ثابت دی الکتریک بر حسب درصد افزودنی.



درصد افزودنی

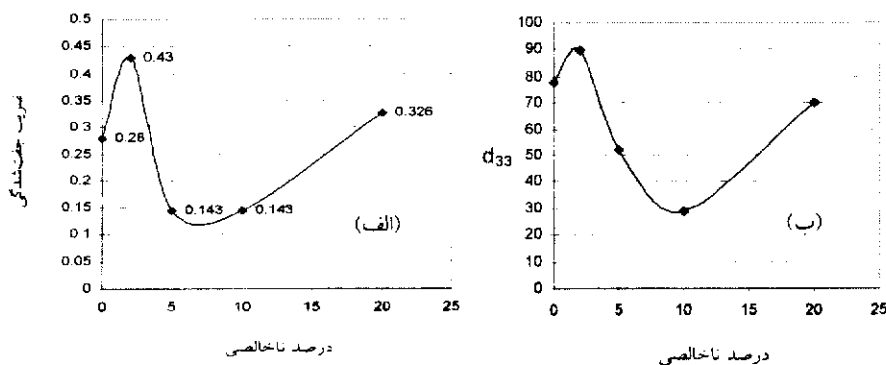
شکل ۶ تغییرات مقاومت ویژه بر حسب افزودنی اکسید نیکل در بسامد 10 kHz.





شکل ۷ منحنی اتلاف دی الکتریک بر حسب افزایش ناخالصی.

همراه با محاسبه ثابت دی الکتریک نمونه‌ها، مقاومت آنها نیز اندازه‌گیری شد که اتلاف دی الکتریک و مقاومت ویژه آنها بصورت شکل ۶ و ۷ است. پس از قطبی کردن نمونه‌ها، خواص پیزوالکتریکی آنها نیز مورد آزمایش قرار گرفت. ضریب جفت شده گی و ضریب  $d_{33}$  با افزایش ناخالصی به صورت شکل ۸ است. بررسی ریز ساختار نمونه‌ها نیز تأییدی بر نتایج اندازه‌گیریهای چگالی و ویژگیهای الکتریکی است، زیرا هم تخلخل تا نمونه چهارم افزایش یافت و هم ابعاد دانه‌های بزرگتر در نمونه سوم و چهارم قابل مشاهده بودند.



شکل ۸-الف ضریب جفت شدگی بر حسب تغییرات ناخالصی NiO.

ب-  $d_{33}$  بر حسب تغییرات ناخالصی NiO.



شکل ۹- الف عکس SEM از سطح نمونه اول، دانه مشخص شده در آن  $770\text{ nm}$  است.

ب- عکس SEM از سطح نمونه چهارم، دانه مشخص شده در آن  $1920\text{ nm}$  است.

چنان که گفته شد عکسهای SEM (شکل ۹) تائیدی بر آزمایشهای قبلی بوده است. از جمله مواردی که می توان به آنها اشاره کرد؛ ثابت دی الکتریک و مقاومت ویژه الکتریکی نمونه است. با بزرگ شدن ابعاد دانه، مقاومت آن کاهش و خواص خازنی آن افزایش می یابد. در شکل های ۵ و ۶ نیز این تغییرات تا نمونه ۵٪ ناخالص مشاهده می شود، ولی برای ۱۰٪ چنان نیست و علت آن افزایش ذرات نافروالکتریکی بین دانه ای و تخلخل است، ولی در مورد نمونه با ۲۰٪ ناخالصی با کاهش تخلخل تا حدی این مسئله بهبود می یابد. نتایج آزمایشهای پیزوالکتریکی شکل های ۸ نشان می دهند که نمونه ۲٪ ناخالصی نمونه مفیدتری نسبت به نمونه های دیگر، حتی نوع خالص آن است.

#### تشکر و قدردانی

از موسسه تحقیقاتی پر طاووس وابسته به شرکت لعاب مشهد به خاطر فراهم کردن امکانات SEM و XRD کمال تشکر و قدردانی را داریم.

#### مراجع

1. Slinkina M.V., Dontsov G. I., Zhukovsy V.M.J., *Mut. Sci.* **28** (1993) 5189.
2. Vasiliu F., Lucata P.G.R., Constantinesca H.H., *Phys. Sta. Sol. (a)* **80** (1983) 637.
3. Jaffe B., Cook W.R., Jaffe H., *Piezoelectric ceramics*, Academic Press, New York (1971).