

تأثیر افزودنی‌های اکسید لانتانیم و نئودیم بر ریزساختار و خواص الکتریکی سرامیک‌های PZT

شهاب خامنه اصل (دانشجوی دکتری)

علی نعمتی (دانشیار)

کاظم بورآذرنگ (استاد)

دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

در این تحقیق تأثیر افزودنی‌های اکسیدی لانتانیم و نئودیم بر ریزساختار و خواص الکتریکی پیژوالکتریک‌های محلول جامد تیتانات زیرکونات سرب با ترکیب در محدوده مرز مورفوتروپیک بررسی شده است. برای این منظور، اکسید لانتانید به مقدار صفر تا ۳ درصد مولی به ترکیب پایه $Pb_{1-x}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ اضافه شده که روش ساخت آنها طبق روش معمول ساخت سرامیک‌ها است. مشاهده شده است که افزودن ۲٪ مولی از افزودنی لانتانیم‌دار به ترکیب، ضمن بهبود چگالش و زینتر در دمای $1200^\circ C$ ، تأثیر عمده‌ی در بهینه‌شدن ریزساختار دارد و علی‌رغم این که هر دو یون اضافه‌شونده از خانواده‌ی لانتانیدها بوده و خاصیت‌دهندگی الکترون دارند، تناسب شعاع یونی لانتانیم با سرب و سازگاری بیشتر آن با ساختار پایه حد حلالیت آن را افزایش می‌دهد. اما با افزایش مقدار یون یا کاهش دمای زینتر فاز ثانویه‌ی مشاهده می‌شود و افزایش چهاروجهی بودن شبکه نمی‌تواند جبران‌کننده‌ی تنش‌های ناشی از ورود یون اضافه‌شونده شود. افزودن یون لانتانیم منجر به کاهش اندازه‌دانه‌های ساختار می‌شود. درمورد یون نئودیم نیز این تغییرات از درصد‌های کم‌تری آغاز می‌شود. نئودیم نیز اندازه دانه‌ها را کاهش می‌دهد، اما تأثیر این یون در افزایش چگالی محسوس نیست. نهایتاً بررسی خواص الکتریکی و پیژوالکتریک‌ی نمونه‌های ساخته‌شده نشان می‌دهد که بیشترین تغییرات در خواص هنگامی رخ می‌دهد که ۲٪ مولی یون لانتانیم افزوده شود. پس از آن، روند تغییرات کند و درموردی حالت عکس به خود می‌گیرد.

nemati@sharif.edu
purazarang@sharif.ir

واژگان کلیدی: pzt، اکسید لانتانیم و نئودیم، زینتر- پیژوالکتریک.

مقدمه

را کاهش می‌دهند. افزایش تحرک‌پذیری دیواره‌ها سبب افزایش ثابت دی‌الکتریک، تانژانت اتلاف، ضرایب جفت‌شوندگی و همگرایی کشسانی و نیز کاهش میدان جبری و فاکتور کیفیت مکانیکی (Q) می‌شود، به همین علت آن‌ها را پیژوالکتریک‌های نرم می‌گویند^[۱]. تحقیقات محققین ایرانی در این زمینه محدود به ساخت و بررسی تأثیر ایتريم و نئوبیم بوده است. اولین تحقیقات درمورد اثر اکسید لانتانیم بر خواص PZT در اوایل دهه‌ی هفتاد صورت گرفته است^[۲-۴]. همچنین مطالعاتی درمورد اثر لانتانیم بر هدایت جریان متناوب^[۵]، و نیز تأثیر لانتانیم بر سمیتیک تبلور لایه‌های نازک PZT صورت گرفته است. درمورد تأثیر لانتانیم بر چگالش PZT و اثر ممانعت‌کنندگی یون‌های جانشینی در موقعیت A و تجمع آنها در مرز دانه‌ها نیز تحقیقاتی ارائه شده است^[۳]. محققین دیگری نیز به بررسی خواص و ریزساختار PRZTها (R افزودنی لانتانیدی) تحت تأثیر عوامل مختلف پرداخته‌اند، و نیز بررسی‌هایی از طریق افزودن ۲٪ مولی از اکسیدهای حاکی نادر صورت گرفته است و به این ترتیب به مقایسه‌ی

پیژوالکتریک‌های سرامیکی -- به‌خصوص PZT -- به دلیل برخورداری از خواص دی‌الکتریک، پیژوالکتریک، پیژوالکتریک و پتیک و یژه، در صنایع مختلف کاربرد گسترده‌ی دارند^[۱]. به‌منظور بهبود خواص این سرامیک‌ها مطالعات زیادی در زمینه‌ی ترکیب و نوع افزودنی‌های به‌کار رفته در آن‌ها صورت گرفته است. عموماً افزودنی‌ها را می‌توان به سه دسته‌ی هم‌ظرفیت، دهنده (نرم) و گیرنده (سخت) تقسیم کرد که این افزودنی‌ها در موقعیت‌های کاتیونی شبکه قرار گرفته و بسته به شعاع و ظرفیت خود، موقعیت سرب یا زیرکونیم و تیتانیم را اشغال کرده و با معرفی جای خالی کاتیونی یا اکسیژنی ویژگی‌های منحصر به فردی در نمونه ایجاد می‌کنند. آلاینده‌های دهنده -- از جمله لانتانیدها -- با کاهش غلظت جاهای خالی اکسیژن ناشی از فراریت سرب، غلظت عیوب پایدارکننده‌ی حوزه‌ها را کم می‌کنند، و نیز نرخ پیری

تاریخ: دریافت ۱۳۸۵/۱۰/۱۲، دوری ۱۳۸۶/۲/۱۱، پذیرش ۱۳۸۶/۹/۳.

جدول ۱. چگالی نمونه‌های PZT تحت دماهای بازپخت و مقادیرهای افزودنی مختلف.

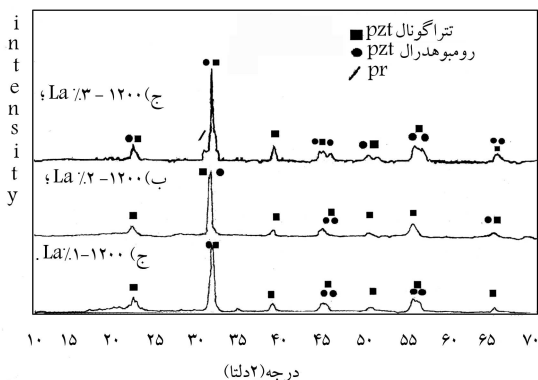
کد نمونه	مقدار و نوع افزودنی			۱۱۰۰° C	۱۲۰۰° C	۱۲۵۰° C
				چگالی g/cm ³	چگالی g/cm ³	چگالی g/cm ³
PL-۰۵	۰٫۵٪ مولی La ₂ O ₃	۵٫۹۴	۷٫۱۸	-	-	-
PL-۱۰	۱٪ مولی La ₂ O ₃	۷٫۳۶	۷٫۰۶	۵٫۰۶	-	-
PL-۲۰	۲٪ مولی La ₂ O ₃	۷٫۲۸	۷٫۵۲	۵٫۷۵	-	-
PL-۳۰	۳٪ مولی La ₂ O ₃	۷٫۳۰	۷٫۴۶	۶٫۳۱	-	-
PN-۰۵	۰٫۵٪ مولی Nd ₂ O ₃	۵٫۴۵	۶٫۷۱	-	-	-
PN-۱۰	۱٪ مولی Nd ₂ O ₃	۵٫۵۸	۶٫۹۷	۵٫۸۷	-	-
PN-۲۰	۲٪ مولی Nd ₂ O ₃	۶٫۷۸	۶٫۶۷	۶٫۶۰	-	-
PN-۳۰	۳٪ مولی Nd ₂ O ₃	۶٫۶۵	۶٫۳۳	۶٫۷۶	-	-

کم است و چگالی کم‌تری حاصل می‌شود. در واقع در مقادیر بهینه، افزودنی نفوذ سطحی و عیوب شبکه سازوکار غالب چگالش را تشکیل می‌دهند.

برای بررسی مقدار خروج سرب از ترکیب، از نمونه‌ی شاهد با زمینه‌ی بی‌اثر استفاده شد. مشاهده شد که تأثیر نوع و مقدار افزودنی ناچیز است، ولی دما (زمان) در نرخ کاهش وزن مؤثر است به طوری که در دماهای $1100^{\circ}C - 1200^{\circ}C - 1250^{\circ}C$ حدود ۱-۲٫۵-۶٪ کاهش وزن مشاهده شد.

ب) پراش اشعه ایکس

در شکل ۱ نمودار پراش اشعه‌ی x نمونه‌ی دارای ۱، ۲، ۳ و درصد مولی لانتانیم در دمای بازپخت $1200^{\circ}C$ درجه نشان داده شده است. چنان‌که در مورد الف مشاهده



شکل ۱. طرح‌های پراش به دست آمده از نمونه‌های دارای افزودنی دهنده.

تک‌تک پارامترهای آن پرداخته‌اند؛ مثلاً Bi و Gd بیشترین چگالی و Eu، Gd بهترین استحکام را نشان داده‌اند^[۶]. محققین سنگاپوری نیز با اضافه کردن ۸٪ مولی عناصر خاکی نادر به روش سل ژل شاهد نرم‌شدن خواص پیزوالکتریک، و میزان حلالیت بیشتر در روش سل ژل بوده‌اند^[۷]. هدف اصلی در تحقیق حاضر، مقایسه‌ی ویژگی‌های ناشی از دو یون لانتانیدی در ساختار و خواص پیزوالکتریکی نمونه‌های PZT است.

روش تحقیق

ترکیب پایه حوالی مرز مورفوتروپیک با ۱۰٪ مولی اکسید سرب اضافی، برای جبران تبخیر سرب حین فرایند و مقدار ۳-۵٪ مولی ترکیبات لانتانیدی به‌عنوان افزودنی می‌باشند. با استفاده از اکسیدهای آزمایشگاهی شامل اکسیدهای سرب، زیرکونیم، تیتانیم، لانتانیم و نتودیم (۹۹٫۹۹٪، مرک آلمان) مواد توزین شده و در جارمیل آزمایشگاهی با بدنه و گلوله‌های زیرکونیایی در حضور اتانول به مدت ۲۴ ساعت هم‌وزن و آسیاب شد. سپس آنها را خشک کرده و به مدت ۲ ساعت در دمای $870^{\circ}C$ کلسینه شدند. در ادامه با خردکردن و گرانول‌سازی، پودر مناسبی برای شکل‌دهی به دست آمد. برای شکل‌دهی از پرس تک‌محوره با فشار ۲۵ مگاپاسکال و قالبی به قطر ۱۰ میلی‌متر استفاده شد. سپس نمونه‌ها در اتمسفر غنی از سرب تحت دماهای مختلف ($1100^{\circ}C - 1200^{\circ}C - 1250^{\circ}C$) به مدت ۲ ساعت بازپخت (کلوخه‌یی) شدند. نمونه‌ها پس از پرداخت و آماده‌سازی برای بررسی‌های فیزیکی، شامل اندازه‌گیری چگالی به روش ارشمیدس^[۸] و بررسی‌های فاز توسط XRD و مطالعات ریزساختاری با استفاده از SEM به‌کار گرفته شدند. در ادامه، نمونه‌ها الکتروگذاری شده و با استفاده از مبدل ولتاژ HV-NETZGERAT/HV-POWER SUPPLY 0-10 KV شرکت PHYWE آلمان در درون روغن ترانس در دمای $120^{\circ}C$ و میدان ۲۰ کیلوولت بر سانتی‌متر به مدت ۳۰ دقیقه قطبی شدند. مقادیر ثابت دی‌الکتریک در فرکانس‌های ۱، ۱۰، و ۱۰۰ کیلوهرتز با استفاده از پل و تستون، مقاومت در دمای محیط با استفاده از RCL متر، ثابت بار با استفاده از دستگاه سنجش Piezo d_{۳۳} شرکت آمریکایی Piezo ceramics مدل ۸۰۰۰، ضریب کیفیت مکانیکی و ضریب جفت‌شوندگی با استفاده از فرکانس تشدید و ضد تشدید و روابط مربوط به آن به دست آمد^[۹].

نتایج و تفسیر

الف) چگالی

جدول ۱ چگالی ظاهری نمونه‌های ساخته‌شده با دو نوع افزودنی در مقادیر مختلف را نشان می‌دهد. چنان‌که مشاهده می‌شود بیشترین افزایش چگالی در ۲٪ مولی لانتانیم و دمای بازپخت $1200^{\circ}C$ رخ می‌دهد و در ادامه روند تغییرات کند می‌شود. تغییرات چگالی مربوط به نمونه‌ی نتودیم دارکند و تا حدودی کاهش می‌دهد. این تغییرات را می‌توان با پارامترهای کاهش اندازه‌دانه، خروج سرب از ترکیب، نفوذ سطحی سریع، تغییر سازوکار و نیروی محرک چگالش توصیف کرد. تغییرات چگالی برای نمونه‌های لانتانیم دار در دماهای بازپخت متفاوت نشان‌دهنده‌ی افزایش، و در ادامه کاهش چگالی در اثر متقابل افزایش سرعت نفوذ به‌علت ایجاد حفره‌ی شبکه و خروج سرب در دماهای بالا است^[۱۰]، به طوری که در دماهای بالا نرخ خروج سرب از ترکیب بیشتر است و در مورد مقادیر کم‌تر لانتانیم و نتودیم تأثیر مثبت مسیرهای نفوذ سریع

ج) نتایج SEM

شکل ۲ شامل تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های دارای ۲٪ لاتانیم و نتودیم و نمونه‌ی شاهد کلوخه‌شده (بازپخت شده) در دمای $1200^{\circ}C$ است. چنان که مشاهده می‌شود، کاهش اندازه‌دانه در هر دو، به‌خصوص در نمونه‌ی نتودیم‌دار، مشهود است اما وجود حفره‌های منفرد بزرگ در بین دانه‌ها، سبب چگالی پایین‌تر نمونه‌ی نتودیم‌دار در دمای بازپخت 1250° درجه شده است. وجود حفره‌های ریز بین دانه‌ها با ساختاری به هم متصل نیز، ناشی از خروج سرب از شبکه در نمونه‌ی لاتانیم‌دار است. عدم یکنواختی ساختار نیز ناشی از ضعف متد سنتی اختلاط اکسیدها در تهیه‌ی سرامیک‌های هموزن و نیز ایجاد فاز مذاب غنی از سرب است.

د) ثابت دی الکتریک

جدول ۲ مقادیر ثابت دی الکتریکی نمونه‌های مختلف را در فرکانس‌های مختلف نشان می‌دهد. همچنان که دیده می‌شود روند تغییرات ثابت دی الکتریک ثابت نیست اما بصورت کلی روند افزایشی آن با افزایش درصد افزودنی و دمای زینتر قابل مشاهده است. این افزایش را می‌توان ناشی از افزایش نرمی دی الکتریک با

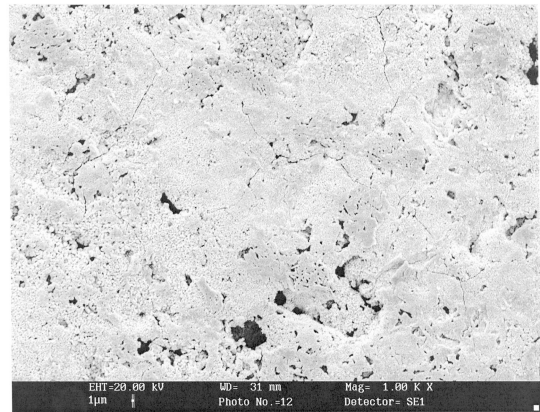
جدول ۲. تغییرات ثابت دی الکتریک در افزودنی‌های لاتانیم و نتودیم برای دمای بازپخت و فرکانس و مقدار افزودنی مختلف.

نمونه	ϵ ۱	ϵ ۱	ϵ ۱۰	ϵ ۱۰	ϵ ۱۰۰	ϵ ۱۰۰
	KHz	KHz	KHz	KHz	KHz	KHz
	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۲
PL-۱۱۰۰	۴۴۱	۵۰۳	۴۲۳	۵۱۵	۴۱۰	۴۶۹
PL-۱۲۰۰	۷۴۷	۸۹۵	۷۲۱	۸۸۲	۷۰۱	۸۶۵
PL-۱۲۵۰	۹۷۱	۱۰۲۷	۹۴۵	۱۰۱۷	۹۴۱	۹۹۴
PN-۱۱۰۰	۵۰۹	۵۱۲	۵۰۰	۴۸۶	۴۷۴	۴۷۴
PN-۱۲۰۰	۶۵۷	۶۸۲	۶۴۸	۶۶۵	۶۳۹	۶۵۰
PN-۱۲۵۰	۶۴۵	۷۰۲	۶۳۳	۶۹۴	۶۷۹	۶۷۹

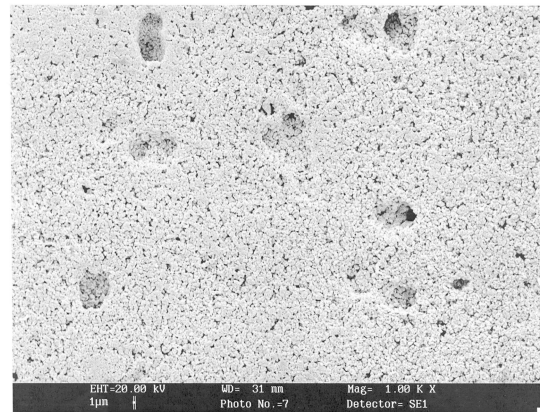
جدول ۳. تغییرات مقاومت الکتریکی برحسب اهم‌متر برای افزودنی‌های لاتانیم و نتودیم تحت دمای بازپخت و درصد‌های مختلف افزودنی.

مقاومت اهم‌متر	مقاومت اهم‌متر	مقاومت اهم‌متر	نمونه زینترشده
۱٪ مولی	۲٪ مولی	۳٪ مولی	
۶۵	۸۲	۷۶	PL-۱۱۰۰
۹۹	۱۰۴	۸۹	PL-۱۲۰۰
۱۱۸	۱۲۳	۹۰	PL-۱۲۵۰
۸۰	۸۳	۷۵	PN-۱۱۰۰
۸۷	۸۵	۷۷	PN-۱۲۰۰
۹۵	۸۶	۸۱	PN-۱۲۵۰

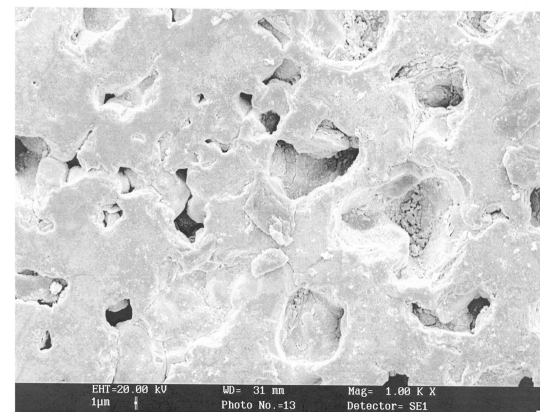
می‌شود، تک‌فاز PZT تشکیل شده و اثری از وجود فاز ثانویه نیست؛ همچنین دوشاخه‌شدن نوک پیک‌های قوی بیان‌گر افزایش چهاروجهی بودن شبکه است [۱۱]. کاهش دما با افزایش درصد یون اضافه‌شونده، به‌خصوص درمورد نتودیم باعث تشکیل فاز ثانویه و کاهش چهاروجهی بودن شبکه می‌شود. نمونه‌ی از این اثر را می‌توان در قسمت ج شکل ۱ مشاهده کرد.



الف) لاتانیم:



ب) نتودیم اکسیدی:



ج) PZT با بزرگنمایی $\times 1000$.

شکل ۲. تصاویر SEM سطح نمونه‌های دارای ۲٪ مولی افزودنی بازپخت شده در دمای $1200^{\circ}C$.

جدول ۴. تغییرات ثابت بار پیزوالکتریکی برای افزودنی‌های لانتانیم و نتودیم تحت دمای بازپخت و درصدهای مختلف افزودنی (pC/N).

Sintered sample	ثابت بار ۱٪ مولی	ثابت بار ۲٪ مولی	ثابت بار ۳٪ مولی
PL-۱۱۰۰	۷۶	۷۶	۷۸
PL-۱۲۰۰	۲۰۳	۲۴۶	۲۴۴
PL-۱۲۵۰	۳۱۶	۳۵۲	۳۶۲
PN-۱۱۰۰	۷۳	۷۷	۷۸
PN-۱۲۰۰	۱۰۱	۹۸	۸۰
PN-۱۲۵۰	۱۱۶	۱۰۹	۸۷

جدول ۵. تغییرات کیفیت مکانیکی پیزوالکتریک برای افزودنی‌های لانتانیم و نتودیم تحت دمای بازپخت و درصدهای مختلف افزودنی.

Sintered sample	۱٪ Qm مولی	۲٪ Qm مولی	۳٪ Qm مولی
PL-۱۱۰۰	۱۴۶	۱۵۴	۱۶۲
PL-۱۲۰۰	۲۴۵	۲۵۶	۲۸۷
PL-۱۲۵۰	۳۶۴	۳۱۲	۲۹۹
PN-۱۱۰۰	۱۴۲	۱۴۴	۱۴۲
PN-۱۲۰۰	۱۹۱	۲۳۱	۲۵۵
PN-۱۲۵۰	۲۶۶	۲۵۳	۲۴۵

هـ) مقاومت الکتریکی

چنان‌که در جدول ۳ دیده می‌شود افزودن یون دهنده ابتدا با کاهش هدایت می‌شود، زیرا با خروج سرب برای حفظ استوکیومتری شبکه، جاهای خالی یونی در موقعیت سرب ایجاد شده که به هدایت نوع یونی کمک می‌کند با ورود یون دهنده غلظت این عیوب کاهش یافته و هدایت یونی کم می‌شود^[۱] و در ادامه تشکیل فاز ثانویه در مرزها در مقادیر بیشتر مقاومت کاهش می‌یابد. در مورد یون نتودیم با توجه به حد حلالیت پایین‌تر آن به علت اختلاف شعاع اتمی بیشتر نسبت به سرب، این مقدار بیشینه مقاومت در مقادیر کم‌تر و به صورت محدودتر رخ می‌دهد.

و) ثابت بار پیزوالکتریک

نتایج مربوط به تغییرات ثابت بار پیزوالکتریک‌ها در جدول ۴ خلاصه شده است. چنان‌که مشاهده می‌شود افزایش مقدار حجمی فاز پیزوالکتریک و جانشینی مناسب یون دهنده منجر به افزایش ثابت بار می‌شود و در مقادیر بیشتر افزودنی به علت کاهش چهاروجهی بودن و تشکیل فاز ثانویه ی پروکالر^[۱۷] کاهش نسبی مشاهده می‌شود.

ز) فاکتور کیفیت مکانیکی

نتایج مربوط به اندازه‌گیری کیفیت مکانیکی حاصل از مقادیر مربوط به فرکانس‌های تشدید و ضد تشدید، در جدول ۵ مشاهده می‌شود. این پارامتر نیز با توجه به ماهیت فیزیکی آن، روند تغییرات مشابه ثابت بار دارد و با افزایش مقدار افزودنی چنانچه فاز ثانویه تشکیل ندهد، زیاد می‌شود.

نتیجه‌گیری

افزودن یون لانتانیم به ترکیب PZT تا حدود ۲٪ مولی با دمای بازپخت ۱۲۰۰ درجه فاز ثانویه‌ی ایجاد نمی‌کند و ریزساختاری با اندازه‌دانه‌ی ریز تشکیل می‌دهد. در حالی که این مقدار بهینه در مقادیر کم‌تر نتودیم رخ می‌دهد و نتایج حاصل از آن نیز در: افزایش چگالی، افزایش هدایت الکتریکی و ثابت دی‌الکتریک و بهبود برخی پارامترهای پیزوالکتریکی خلاصه می‌شود. در ادامه، با افزایش مقدار افزودنی و یا کاهش دمای بازپخت این اثر کم و تا حدودی عکس می‌شود.

منابع

1. Moulson, A.J.; Herbert, J.M. *Electroceramics*, Second ed., Wiley Press, (2003).
2. Jaffe, B.; Cook, W.R. *Piezoelectric ceramics*, Academic Press, Ohio, (1971).
3. Heartling, Gene H. "Ferroelectric ceramics: History and technology", *Journal of the American Ceramic Society*, **82**, Issue 4, pp. 797, (22), (Apr.1999).

افزایش مقدار افزودنی و افزایش تحرک‌پذیری حوزه‌ها^[۱۷] و چگالش کامل‌تر و در نتیجه افزایش درصد حجمی فاز پیزوالکتریک و کاهش تخلخل و فاز پروکالر (با ضریب دی‌الکتریک پایین)، ریزدانه‌تر شدن ساختار و افزایش چهاروجهی بودن شبکه تا حد بهینه‌ی افزودنی دانست.

4. Pdungsap, L.; Udomkan, N.; Boonyuen, S.; Winotai, P. "Optimized conditions for fabrication of La-dopant in PZT ceramics", *Sensors and Actuators A*, **122**, pp.250-256, (2005).
5. Barranco, A.P.; Caldero, F.; et al. "AC Behaviour and Conductive Mechanisms of 2.5 mol% La₂O₃ Doped PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ Ferroelectric Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, **19**, pp. 2677-2683, (1999).
6. Agrawal, D.C.; Garg, Ajaj. "Effect of rare earth (Er, Gd,

- Eu, Nd and La) and bismuth additives on the mechanical and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics,” *Materials Science and Engineering B86*, pp. 134-143, (2001).
7. Shannigrahi, S.R.; Tay, F.E.H.; Yao, K.; Choudhary, R.N.P. “Effect of rare earth (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) ion substitutions on the microstructural and electrical properties of sol-gel grown PZT ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, pp. 163-170, (2004).
 8. D. Richerson, “Modern Eng. ceramics”, translated by E. Ebrahimi (2005).
 9. Khameneh Asl, Shahab; Nemati, Z.A.; Pourazarang, K. “The Effects of Sintering Temperature on The Synthesis of Pb1.1-s(Zr0.53Ti0.47) LasO3 Ceramics by Sol-Gel and Mechanical Activation Methods”, 5th Asian Meeting on Electroceramics, Bangkok, Thailand, (10-14 Dec, 2006).
 10. Troccaz, M.; Megriche, A. “Effects of excess PbO addition on the Properties of Ferroelectric doped PZT ceramics,” *Materials Research Bulletin*, **3**(4), pp. 69-574, (1998).
 11. Kong, L.B.; Ma, J. “PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering,” *Materials Letters*, **51**, pp. 95-100, (2001).
 12. Agrawal, D.C.; Garg, Ajaj. “Effect of rare earth (Er, Gd, Eu, Nd and La) and bismuth additives on the mechanical and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics,” *Materials Science and Engineering*, B86, 134-143, (2001).

