



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการเสื่อมตามอายุของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนตที่มีการเจือ
Cr (III) ออกไซด์ร่วมกับ Nb (V) ออกไซด์

Aging of Cr (III) Oxide and Nb Oxide (V) Hybrid-doped

Lead Zirconate Titanate Ceramics

โดย ปิยชนน์ เกษสุวรรณ

มกราคม 2556

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการเสื่อมตามอายุของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนตที่มีการเจือ
Cr (III) ออกไซด์ร่วมกับ Nb (V) ออกไซด์

Aging of Cr (III) Oxide and Nb Oxide (V) Hybrid-doped

Lead Zirconate Titanate Ceramics

ผู้วิจัย

ปิยชนน์ เกษสุวรรณ

สังกัด

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยพะเยา

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบพระคุณ สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ให้การสนับสนุนงานวิจัยในครั้งนี้ผ่านทางทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ประจำปีงบประมาณ 2552

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.รัตติกร ยี่มนิรัฐ และ รศ.ดร.สุพล อนันตา ที่ให้ คำปรึกษาและคำแนะนำ ที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ ดร.อิทธิพงศ์ งามจารุโรจน์ และ ดร.อนุรักษ์ ประสาทเขตร์การ ที่ให้ความช่วยเหลือแก่ผู้วิจัย

ท้ายที่สุดขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อและคุณแม่ และภรรยา ผู้ให้กำลังใจที่ดีเสมอมา

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5280136

ชื่อโครงการ : โครงการการเสื่อมตามอายุของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนตที่มีการเจือ Cr (III) ออกไซด์ร่วมกับ Nb (V) ออกไซด์

ชื่อนักวิจัย : ปิยชนัน เกษสุวรรณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยพะเยา

E-mail Address : ketsuwanpiyachon@gmail.com

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี

คำหลัก : เลดเซอร์โคเนตไททาเนต, การเสื่อมตามอายุ, สมบัติไดอิเล็กตริก, วงวนฮีสเทอรีซิส

การวิจัยได้ศึกษาการเสื่อมตามอายุของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ที่มีการเจือด้วยสารเจือตัวให้ คือ Cr (III) ออกไซด์ 0.1, 0.2 , 0.4, 0.6, 1, 2 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยโมล เป็นอันดับแรก แล้วจึงศึกษาการเสื่อมตามอายุของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนตที่มีการเจือ Cr (III) ออกไซด์ร่วมกับ Nb (V) ออกไซด์ ที่มีการเจือ Nb (V) ออกไซด์ คงที่ที่ 3 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และแปรค่าการเจือ Cr (III) ออกไซด์ 0.1, 0.2 , 0.4, 0.6, 1, 2 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ในขั้นตอนการเตรียมชิ้นงาน ได้ทำการผสมสารตั้งต้นด้วยวิธีแบบดั้งเดิมด้วยเทคนิค Ball Milling นาน 24 ชั่วโมง แล้วอบให้แห้ง จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 975 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำผงเซรามิกที่ได้มาขึ้นรูปและเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1,250 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง จากนั้นนำเซรามิกที่ได้มาศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) พบว่าเกิดโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ทุกอัตราส่วนทั้งการเจือเดี่ยว Cr (III) ออกไซด์ และการเจือร่วม Cr (III) ออกไซด์ และ Nb (V) ออกไซด์ จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดย Scanning electron microscope (SEM) พบว่าขนาดของเกรนเซรามิกมีแนวโน้มลดลงและเกิดรูพรุนมากขึ้นเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้น ในกรณีของการเจือเดี่ยว Cr (III) ออกไซด์ ส่วนในกรณีการเจือร่วม Cr (III) ออกไซด์ และ Nb (V) ออกไซด์ ขนาดของเกรนเซรามิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น การวิเคราะห์การเสื่อมตามอายุ กระทำโดยการวัดค่าไดอิเล็กตริกและวงวนฮีสเทอรีซิส หลังจากลดอุณหภูมิลงมาจากอุณหภูมิแช่ 600 °C นาน 2 ชั่วโมง มายังอุณหภูมิห้อง พบว่าค่าคงที่ ไดอิเล็กตริกมีพฤติกรรมการเสื่อมตามอายุแบบบรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กตริก และค่าโพลาริเซชันพิจารณาจากวงวนฮีสเทอรีซิสมีการลดลง หรือเกิดการเสื่อมตามอายุในทุกอัตราส่วนทั้งการเจือเดี่ยว Cr (III) ออกไซด์ และการเจือร่วม Cr (III) ออกไซด์ และ Nb (V) ออกไซด์

Abstract

The aging of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ with 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0 and 3.0 mol% of Cr_2O_3 addition and 3 mol% Nb_2O_5 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ with addition of 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0 and 3.0 mol% of Cr_2O_3 are prepared by conventional mixed oxide technique. After ball milling in ethanol for 24 h, the dried slurry are calcined at 975°C for 2 h. Then, the calcined powder are sintered at 1250°C for 2 hrs. The phases formation is observed by using X-ray diffraction (XRD) technique, the perovskite phase is found in very composition of single doped Cr_2O_3 and co-doped Cr_2O_3 and Nb_2O_5 . From microstructure analysis by using Scanning electron microscope (SEM), the grain size tends to decrease while pores tends to increase with increasing concentration of Cr_2O_3 . In cases of co-doped Cr_2O_3 and Nb_2O_5 grain size tends to increase with increasing concentration of Cr_2O_3 . The aging has been measured at room temperature after quenching from 600°C above the Curie temperature and held about 2 hrs by dielectric and hysteresis loop measurements. It is found that the dielectric aging of all compositions reveal relaxor aging behavior. And polarization tend to decrease when increasing the Cr concentration from 0.1-0.6 mol% in very composition of single doped Cr_2O_3 and co-doped Cr_2O_3 and Nb_2O_5 .

Key words: Lead Zirconate Titanate, aging, Dielectric properties, Hysteresis loop

สารบัญเรื่อง

หัวข้อ	หน้า
บทที่ 1 บทนำ	12
1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการ	12
1.2 วัตถุประสงค์	12
บทที่ 2 แนวความคิดทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	13
2.1 เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (Lead Zirconate Titanate)	13
2.2 การปรับปรุงเลดเซอร์โคเนตไททาเนตโดยการเจือ	15
2.3 กาเสื่อมตามอายุ	19
บทที่ 3 การดำเนินการวิจัย	19
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์	19
3.2 กระบวนการเตรียมผง	20
3.3 กระบวนการเตรียมเซรามิก	21
3.4 การตรวจสอบชิ้นงาน	21
3.4.1 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD	21
3.4.2 การตรวจสอบโครงสร้างจุลทรรศน์ของเซรามิก	22
3.5 การวัดค่าไดอิเล็กตริกและวงวนฮีสเทอรีซิส	23
บทที่ 4 ผลงานวิจัยและอภิปรายผล	24
4.1 การวิเคราะห์เฟสของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr_2O_3	24
4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลทรรศน์ของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr_2O_3	27
4.3 การวิเคราะห์ค่าไดอิเล็กตริกของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr_2O_3	30
4.4 การวิเคราะห์วงวนฮีสเทอรีซิสของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr_2O_3	42
4.5 การวิเคราะห์เฟสของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือร่วม Nb_2O_5 และ Cr_2O_3	46
4.6 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลทรรศน์ของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือร่วม Nb_2O_5 และ Cr_2O_3	48
4.7 การวิเคราะห์ค่าไดอิเล็กตริกของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือร่วม Nb_2O_5 และ Cr_2O_3	51
4.8 การวิเคราะห์วงวนฮีสเทอรีซิสของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือร่วม Nb_2O_5 และ Cr_2O_3	60

	หน้า
บทที่ 5 สรุป	64
5.1 การวิเคราะห์เซรามิกส์ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr_2O_3	64
5.2 การวิเคราะห์เซรามิกส์ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือร่วม Nb_2O_5 และ Cr_2O_3	65
เอกสารอ้างอิง	66
ผลลัพธ์จากงานวิจัย	67
ภาคผนวก	68

สารบัญภาพ

รูป	หน้า
รูปที่ 2.1 แผนภูมิวิภาคของสารละลายของแข็ง (Solid solution) ของเลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3) และ เลดไททาเนต (PbTiO_3)	13
รูปที่ 2.2 ค่าสัมประสิทธิ์การเชื่อมต่อ และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของระบบPZT	14
รูปที่ 2.3 แผนภูมิวิภาคของสารละลายของแข็ง (solid solution) ของ เลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3) และ เลดไททาเนต (PbTiO_3) แสดงโครงสร้างโมโนคลินิกที่อุณหภูมิต่ำ	15
รูปที่ 2.4 ความบกพร่องของผลึกที่เกิดจากการเจือ (a) ตัวรับ และ (b) ตัวให้	16
รูปที่ 3.1 แผนผังการเตรียมผงเลดเซอร์โคเนตไททาเนต	20
รูปที่ 3.2 แผนผังการเตรียมเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต	21
รูปที่ 3.3 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น Siemens-D500	22
รูปที่ 3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น JSM 840A	22
รูปที่ 3.5 ระบบวัดไดอิเล็กทริก	23
รูปที่ 3.6 ระบบวัดวงวนฮีสเทอรีซิส	23
รูปที่ 4.1 แสดงการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ 0.1 mol%, 0.2 mol%, 4 mol%, 0.6 mol%, 1 mol% และ 3 mol% Cr_2O_3	24
รูปที่ 4.2 แสดงการพิจารณา lattice index (020) สำหรับรอมบอยอีตรอนเฟส และเตตระโกนอลเฟส พิจารณาจาก lattice index (002) และ (200) ของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่เจือ Cr_2O_3	25
รูปที่ 4.3 แสดงการประมาณปริมาณเฟสรอมบอยอีตรอลและ เฟสเตตระโกนอล แบบ Lorentzian	26
รูปที่ 4.4 แสดงผลการแปรค่าการเจือของ Cr_2O_3 ต่อการเกิดรอมบอยอีตรอลเฟส	26
รูปที่ 4.5 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr (III) ออกไซด์ (a) 0.2 mol%, (b) 0.6 mol%, (c) 1 mol% และ (d) 3 mol%	28-29
รูปที่ 4.6 แสดงการเสื่อมตามอายุของค่า Dielectric constant และค่า Loss tangent ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr (III) ออกไซด์ (a) 0.1 mol%, (b) 0.2 mol%, (c) 0.4 mol% และ (d) 0.6 mol% (e) 1 mol%, (f) 3 mol%	30-33

	หน้า
รูปที่ 4.7 แสดงการเปรียบเทียบ (a) ค่าคงตัวไดอิเล็กทริก และ (b) ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือด้วย Cr (III) ออกไซด์ ที่แปรค่าตามเวลา ณ ความถี่ 50 Hz (c) ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือด้วย Cr (III) ออกไซด์ 0.1 – 0.6 mol %	33-34
รูปที่ 4.8 แสดงการเสื่อมตามอายุของค่า Dielectric constant และค่า Loss tangent บนฐานเวลาลอการิทึม ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr (III) ออกไซด์ (a) 0.1 mol%, (b) 0.2 mol%, (c) 0.4 mol% และ (d) 0.6 mol% (e) 1 mol%, (f) 3 mol% (ปลายสัญลักษณ์สามเหลี่ยมชี้ไปหาแกนฐานเวลา)	35-38
รูปที่ 4.9 แสดงช่วงการเปลี่ยนแปลงค่า Dielectric constant บนฐานของเวลาปกติและบนฐานเวลาลอการิทึม (ปลายสัญลักษณ์สามเหลี่ยมชี้ไปหาแกนฐานเวลา)	39
รูปที่ 4.10 แสดงค่า Dielectric constant ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนต ไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr (III) ออกไซด์	40
รูปที่ 4.11 แสดงค่า Dielectric constant บนฐานลอการิทึม และบนฐานอุณหภูมิลอการิทึม ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนต ไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr (III) ออกไซด์	41
รูปที่ 4.12 แสดงวงวนฮีสเทรีซิส ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือด้วย Cr (III) ออกไซด์ 0.1 – 3 mol % ที่แปรค่าตามเวลา ณ ความถี่ 50 Hz	42
รูปที่ 4.13 แสดงเสื่อมตามอายุของวงวนฮีสเทรีซิส ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนต ไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ ด้วย Cr (III) ออกไซด์ (a) 0.1 mol%, (b) 0.4 mol%, (c) 1 mol% และ (d) 3 mol%	43-45
รูปที่ 4.14 แสดงการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ 3 mol% Nb_2O_5 และ 0.1 mol%, 0.2 mol%, 0.4 mol%, 0.6 mol%, 1 mol และ 3 mol% Cr_2O_3	46
รูปที่ 4.15 แสดงการพิจารณา lattice index (020) สำหรับรอมบอฮีดรอนเฟส และเตตระโกนอลเฟส พิจารณาจาก lattice index (002) และ (200) ของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่เจือ Nb_2O_5 และ Cr_2O_3	47
รูปที่ 4.16 แสดงผลการแปรค่าการเจือของ Cr_2O_3 ต่อการเกิดรอมบอฮีดรอลเฟส	47
รูปที่ 4.17 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Nb (V) ออกไซด์ 3 mol % และ Cr (III) ออกไซด์ (a) 0.2 mol%, (b) 0.6 mol%, (c) 1 mol% และ (d) 3 mol%	49-50

	หน้า
รูปที่ 4.18 แสดงการเสื่อมตามอายุของค่า Dielectric constant และค่า Loss tangent ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือร่วม Nb_2O_5 และ Cr_2O_3 (a) 0.1 mol%, (b) 0.2 mol%, (c) 0.4 mol% และ (d) 0.6 mol% (e) 1 mol%, (f) 3 mol%	51-53
รูปที่ 4.19 แสดงการเปรียบเทียบ (a) ค่าคงตัวไดอิเล็กทริก และ (b) ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือร่วม Nb_2O_5 และ Cr_2O_3 ที่แปรค่าตามเวลา ณ ความถี่ 50 Hz	54
รูปที่ 4.20 แสดงการเสื่อมตามอายุของค่า Dielectric constant และค่า Loss tangent บนฐานเวลาลอการิทึม ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือร่วม Nb_2O_5 และ Cr_2O_3 (a) 0.1 mol%, (b) 0.2 mol%, (c) 0.4 mol% และ (d) 0.6 mol% (e) 1 mol%, (f) 3 mol% (ปลายสัญลักษณ์สามเหลี่ยมชี้ไปหาแกนฐานเวลา)	55-57
รูปที่ 4.21 แสดงค่า Dielectric constant ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือร่วม Nb (V) ออกไซด์ และ Cr (III) ออกไซด์	58
รูปที่ 4.22 แสดงค่า Dielectric constant บนฐานลอการิทึม และบนฐานอุณหภูมิลอการิทึม ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนต ไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือร่วม Nb (V) ออกไซด์ และ Cr (III) ออกไซด์	59
รูปที่ 4.23 แสดงวงวนฮิสเทอรีซิส ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ มีการเจือร่วม 3 mol% Nb_2O_5 และ Cr (III) ออกไซด์ 0.1 – 3 mol %ที่แปรค่าตามเวลา ณ ความถี่ 50 Hz	60
รูปที่ 4.24 แสดงเสื่อมตามอายุของวงวนฮิสเทอรีซิส ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนต ไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ มีการเจือร่วม 3 mol% Nb_2O_5 และ Cr (III) ออกไซด์ (a) 0.1 mol%, (b) 0.2 mol%, (c) 0.4 mol%, (d) 0.6 mol%, (e) 1 mol% และ (f) 3 mol%	61-63

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างสารเจือแทนที่ซึ่งมีค่าวาเลนซ์ต่างจากของอะตอมที่เป็นฐาน	16
ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ ของ PZT ระหว่าง “Soft” และ “Hard” PZT	17
ตารางที่ 4.1 แสดงผลการ Fitting curve ในช่วง Stable stage ของสารเซรามิก เลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr_2O_3	40
ตารางที่ 4.2 แสดงผลการ Fitting curve ค่า Dielectric constant บนฐานลอการิทึม และบนฐานอุณหภูมิลอการิทึม ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr (III) ออกไซด์	41
ตารางที่ 4.3 แสดงผลการ Fitting curve ในช่วง Stable stage ของสารเซรามิก เลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือรวม Nb_2O_5 และ Cr_2O_3	58
ตารางที่ 4.4 แสดงผลการ Fitting curve ค่า Dielectric constant บนฐานลอการิทึม และบนฐานอุณหภูมิลอการิทึมของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือรวม Nb (V) ออกไซด์ และ Cr (III) ออกไซด์	59

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการ

สารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต Lead Zirconate Titanate (PZT) เป็นวัสดุในกลุ่มเพอร์โรอิเล็กทริก ที่ได้รับความสนใจในการศึกษาค้นคว้าวิจัยกันอย่างกว้างขวางทั้งในเชิงวิชาการและในเชิงพาณิชย์ สารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนตที่ถูกนำมาประยุกต์ใช้เหล่านี้มีการปรับปรุงคุณสมบัติให้ตรงกับความต้องการของการประยุกต์ใช้งาน โดยการเจือสารเจือที่มีประจุที่แตกต่างจากไอออนที่ถูกแทนที่ ซึ่งแบ่งออกเป็น สารเจือตัวให้ (donor) คือ สารเจือที่มีจำนวนประจุมากกว่าไอออนที่ถูกแทนที่ (soft doping) และสารเจือตัวรับ (acceptor) คือสารเจือที่มีจำนวนประจุน้อยกว่าไอออนที่ถูกแทนที่ (hard doping) โดยสารเจือตัวให้ ส่งผลให้ค่าสภาพ ยอม สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก สัมประสิทธิ์การเชื่อมต่อ และค่าแทนเจนต์การสูญเสียที่สูง แต่มีค่าสภาพนำไฟฟ้า สนามลบล้างต่ำ ในขณะที่ สารเจือตัวรับ ส่งผลให้ค่าสภาพยอม สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก สัมประสิทธิ์การเชื่อมต่อ และค่าแทนเจนต์การสูญเสียที่ต่ำ แต่มีสนามลบล้างสูง อิทธิพลของสารเจือตัวให้และตัวรับนี้ ส่งผลต่อเลดเซอร์โคเนตไททาเนตในแบบตรงข้ามกัน ซึ่งการนำไปประยุกต์ใช้ก็จะแบ่งตามสมบัติที่เกิดขึ้นเหล่านี้ เช่น เซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนตที่มีการเจือด้วยสารเจือตัวให้ ถูกนำไปประยุกต์ใช้ เช่น เซนเซอร์ (sensors) ตัวขับเคลื่อน (actuator) และ หัววัดอัลตราซาวด์ (ultrasonic probe) เป็นต้น ส่วนเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนตที่มีการเจือด้วยสารเจือตัวรับ ถูกนำไปประยุกต์ใช้ เช่น โซนาร์ (sonar) และ เครื่องทำความสะอาดอัลตราซาวด์ (ultrasonic cleaner) เป็นต้น แต่เพื่อการประยุกต์ใช้งานที่เฉพาะเจาะจงมากยิ่งขึ้น หรือเพื่อความต้องการที่ครอบคลุมคุณสมบัติทั้งสองของการเจือตัวให้และตัวรับนั้น จึงได้มีการศึกษาการเจือร่วมกันของสารเจือตัวให้และตัวรับในเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต

Cr (III) ออกไซด์ เมื่อพิจารณาเป็นสารเจือตัวรับ จะให้ค่าสภาพยอม ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก สัมประสิทธิ์การเชื่อมต่อ และค่าแทนเจนต์การสูญเสียที่ต่ำ แต่มีค่าตัวประกอบเชิงกลและการเสื่อมตามอายุสูง อย่างไรก็ตามมีรายงานว่า Cr มีโอกาสเกิดไอออนในเซชันได้หลายค่า เช่นเดียวกับ Mn จึงมีโอกาที่จะเป็นตัวรับและตัวให้พร้อมกัน

1.2 วัตถุประสงค์

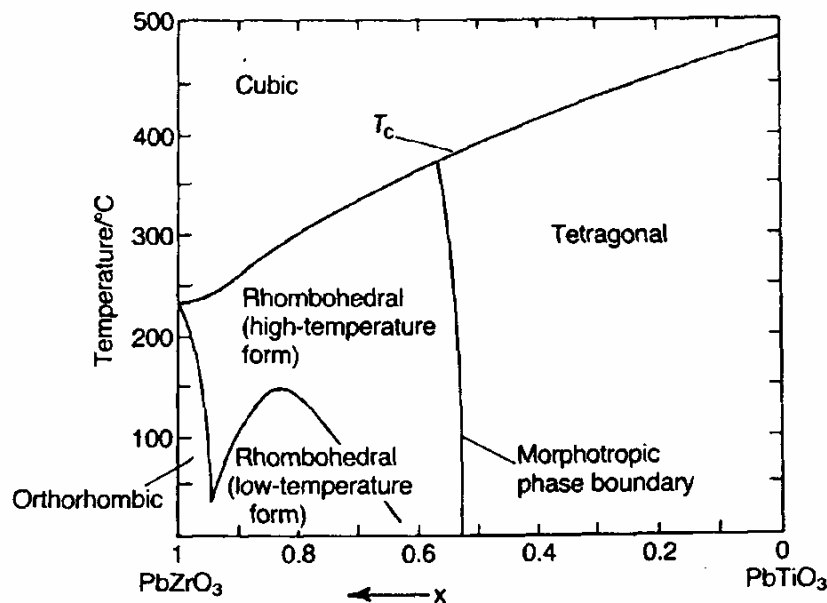
1. สังเคราะห์เซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนตที่มีการเจือร่วม Cr (III) ออกไซด์ร่วมกับ Nb (V) ออกไซด์
2. ศึกษาความสัมพันธ์ของการเสื่อมตามอายุของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนตที่เจือร่วม Cr (III) ออกไซด์ร่วมกับ Nb (V) ออกไซด์ และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก
3. ศึกษาความสัมพันธ์ของการเสื่อมตามอายุของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนตที่เจือร่วม Cr (III) ออกไซด์ร่วมกับ Nb (V) ออกไซด์ และวงวนฮีสเทอรีซิส

บทที่ 2

แนวความคิดทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (Lead Zirconate Titanate)

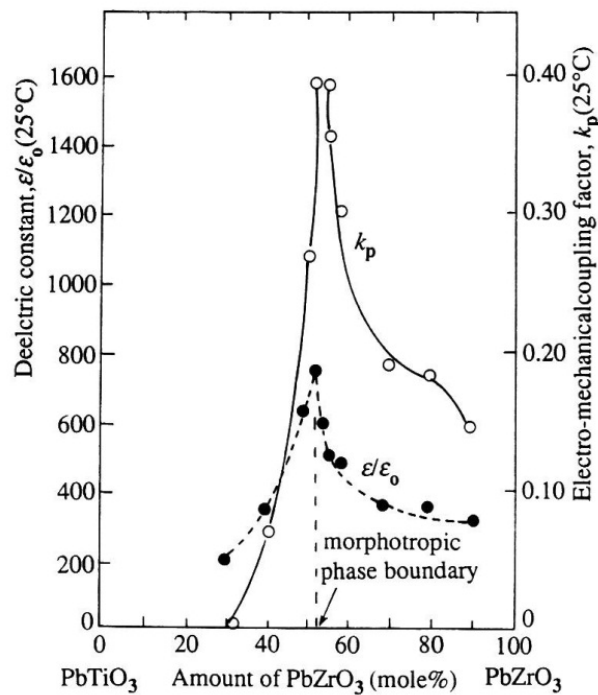
เลดเซอร์โคเนตไททาเนต ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ หรือ PZT) เป็นสารละลายของแข็ง (solid solution) ของ เลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3) และ เลดไททาเนต (PbTiO_3) หากพิจารณาถึง เลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3) ที่มีอุณหภูมิคูรีที่ 234 องศาเซลเซียส โดยมีโครงสร้างผลึกแบบ ออร์โธโรมบิก ซึ่งมีสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วนเลดไททาเนต (PbTiO_3) ซึ่งมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก มีอุณหภูมิคูรี คือ 495 องศาเซลเซียส และมีโครงสร้างแบบเตตระกอนอล ในทางปฏิบัติสารละลายของแข็งของเลดเซอร์โคเนตและเลดไททาเนต $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ หรือ $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ หรือที่รู้จักในชื่อ PZT นั้นก่อให้เกิดประโยชน์มากมายในการประยุกต์ใช้งานทั้งที่เป็น เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก และเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก



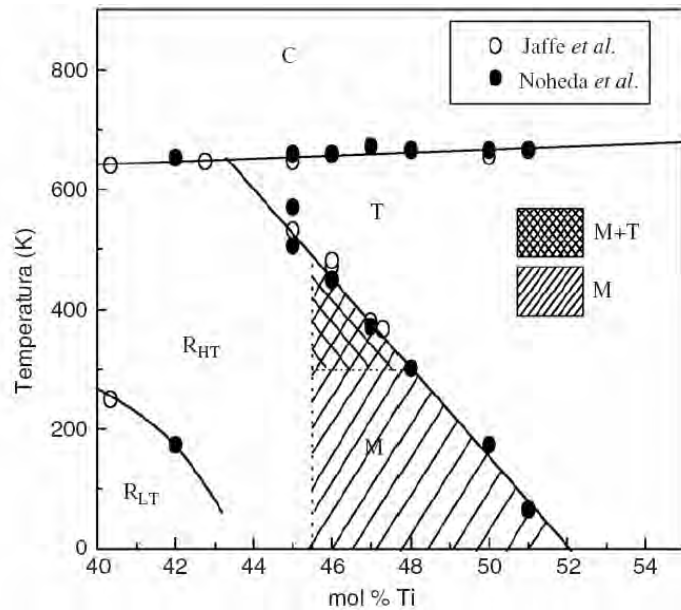
รูปที่ 2.1 แผนภูมิวัฏภาคของสารละลายของแข็ง (Solid solution) ของ เลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3) และ เลดไททาเนต (PbTiO_3)

เลดเซอร์โคเนตไททาเนต ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ หรือ PZT) นั้นมีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ โดยมีแผนภูมิวัฏภาค (phase diagram) ดังรูปที่ 2.1 โดยสารละลายของแข็งระบบนี้ที่อุณหภูมิห้องในส่วนผสมของ PbZrO_3 : PbTiO_3 ประมาณ 90:10 จะแสดงสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เมื่อส่วนผสมของ PbTiO_3 มากขึ้น ก็จะสามารถแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก แบ่งเป็น 2 โครงสร้างคือ แบบ เตตระกอนอลเมื่ออัตราส่วนผสมข้างมากคือ PbTiO_3 และมีโครงสร้างแบบ รอมบอยอีดรอล เมื่ออัตราส่วนผสมข้างมากคือ PbZrO_3 ซึ่งที่รอยต่อเฟสที่มีลักษณะเหมือนกัน (Morphotropic Phase Boundary : MPB) นั้น เลดเซอร์โคเนตไททาเนตจะมีสมบัติไดอิเล็กทริกและสัมประสิทธิ์การเชื่อมต่อ (coupling coefficient) สูงสุด ที่ส่วนผสมของ PbZrO_3 : PbTiO_3 ประมาณ 52:48 ดังรูปที่ 2.1 และ รูปที่ 2.2 เนื่องจากที่บริเวณ

MPB นี้โครงสร้างของผลึกมีโอกาสเป็นได้ทั้ง โครงสร้าง เตตระกอนอล และ รอมบออีตรอล นั้นเอง แต่อย่างไรก็ตามได้มีการพบโครงสร้างแบบ โมโนคลินิก (monoclinic) ดังรูปที่ 2.3 โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงด้วยซินโครตรอนความละเอียดสูง (high-resolution synchrotron x-ray powder diffraction) ที่บริเวณ MPB ในสภาวะอุณหภูมิต่ำ โดยเชื่อว่าด้วยโครงสร้างแบบโมโนคลินิกนี้เป็นสาเหตุร่วมของการมีสมบัติที่ดีของสารเลดเซอร์โคเนตไททาเนต [1] และได้มีการนำส่วนผสมนี้ไปประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวาง



รูปที่ 2.2 ค่าสัมประสิทธิ์การเชื่อมต่อ และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของระบบPZT

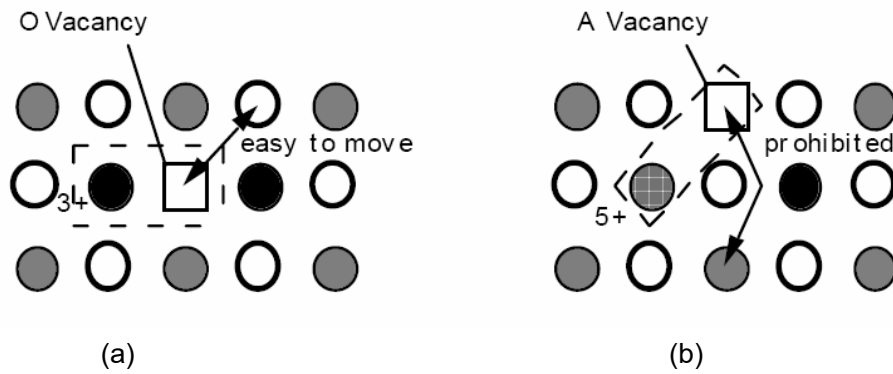


รูปที่ 2.3 แผนภูมิวิวัฒนาการของสารละลายของแข็ง (solid solution) ของ เลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3) และ เลดไททานेट (PbTiO_3) แสดงโครงสร้างโมโนคลินิกที่อุณหภูมิต่ำ

2.2 การปรับปรุงเลดเซอร์โคเนตไททานेटโดยการเจือ

แม้ว่าเลดเซอร์โคเนตไททานेटจะมีคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีในหลายๆด้าน แต่เพื่อการประยุกต์ใช้งานเฉพาะด้านนั้น จึงมีการปรับปรุงสมบัติของเลดเซอร์โคเนตไททานेटที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบ ABO_3 โดยการเจือของสารเจือที่มีประจุที่เท่ากัน และแตกต่างจากไอออนที่ถูกแทนที่ในไอออน A หรือ B ซึ่งแบ่งเป็นสารเจือตัวให้ (donor dopants) และสารเจือตัวรับ (acceptor dopants)

ในกรณีของการเจือของสารเจือที่มีประจุเท่ากับกับไอออนที่ถูกแทนที่นั้นส่วนใหญ่จะไม่ให้สมบัติทางไฟฟ้าหรือทางกลที่ดีดังนั้นจึงไม่นิยมนำมาปรับปรุงและประยุกต์ใช้ ในการประยุกต์ใช้จะเจือสารเจือที่มีประจุแตกต่างจากไอออนที่ถูกแทนที่ โดยสารเจือตัวให้ คือพวกที่มีประจุสูงกว่าประจุของไอออนที่เป็นฐานจะมีการชดเชยประจุส่วนเกินโดยช่องว่างของแคตไอออน (cation vacancies) ส่วนสารเจือตัวรับ คือพวกที่มีประจุต่ำกว่าประจุของไอออนที่เป็นฐานจะมีการชดเชยประจุส่วนเกินโดยอาศัยช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancies) อย่างเช่นในกรณีของเลดเซอร์โคเนตไททานेटนั้น A คือ Pb^{2+} ส่วน B คือ Zr^{4+} หรือ Ti^{4+} ดังนั้นในกรณีของการเจือสารเจือตัวรับจึงเกิดช่องว่างออกซิเจน ดังรูป 2.4 (a) ส่วนในกรณีการเจือสารเจือตัวให้จึงเกิดช่องว่างของเลด ดังรูป ดังรูป 2.4 (b) และตัวอย่างของสารเจือแสดงดังตารางที่ 1.1



รูปที่ 2.4 ความบกพร่องของผลึกที่เกิดจากการเจือ (a) ตัวรับ และ (b) ตัวให้

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างสารเจือแทนที่ซึ่งมีค่าวาเลนซ์ต่างจากของอะตอมที่เป็นฐาน

ตำแหน่งแทนที่	สารเจือและวาเลนซ์
ตำแหน่ง A	ตัวให้ : La^{3+} , Bi^{3+} , Nd^{3+}
ตำแหน่ง B	ตัวให้ : Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+}
ตำแหน่ง A	ตัวรับ : K^+ , Rb^+
ตำแหน่ง B	ตัวรับ : Co^{3+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+}

จากรูปที่ 2.4 (a) ในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่มีการเจือตัวรับนั้น ช่องว่างออกซิเจนนั้นมีสภาพเคลื่อนที่ได้สูง เนื่องด้วยไอออนออกซิเจนเป็นโครงสร้างของแลตทิซที่มีความต่อเนื่อง ดังนั้นช่องว่างออกซิเจนจึงมีไอออนออกซิเจนอยู่ข้างเคียงกันและทำให้สามารถแลกเปลี่ยนกันได้ง่าย ซึ่งข้อดีระหว่างตัวรับกับตำแหน่งว่างของออกซิเจนนั้นจะเคลื่อนที่ได้ง่ายกว่า ทำให้อาจจะถูกจัดเรียงตัวใหม่ได้ง่ายกว่าภายใต้สนามไฟฟ้าและมีผลช่วยในการทำให้โครงสร้างโดเมนเสถียรขึ้น ด้วยลักษณะเช่นนี้ การเคลื่อนที่ของผนังโดเมนก็จะถูกจำกัดจึงไม่สามารถทำการโพลลิงได้โดยง่าย และส่งผลให้สภาพยอมทางไฟฟ้าและการสูญเสียทางไฟฟ้าและทางกลลดลง แต่สนามลบกลับ (coercive field) จะเพิ่มขึ้น ซึ่ง PZT ที่ผ่านการเจือด้วยตัวรับที่มีสมบัติเหล่านี้ถูกเรียกว่า “Hard PZT” ในทางตรงกันข้ามการเจือด้วยตัวให้ (donor doping) จะมีผลให้ผนังโดเมนเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น และสมบัติการเชื่อมต่อสูงขึ้น แต่ค่าประกอบเชิงกลและสนามลบกลับจะมีค่าต่ำลง ซึ่งลักษณะเช่นนี้เรียกว่า “Soft PZT” เนื่องจากการเจือตัวให้ลงในสาร PZT นั้นจะไปทำให้เกิดช่องว่างของแคตไอออน ดังรูปที่ 2.4 (b) และความเข้มข้นของช่องว่างออกซิเจนลดลงและทำให้ความเข้มข้นของคู่ความบกพร่องที่ทำให้โดเมนมีเสถียรภาพนั้นลดลงด้วย การที่ผนังโดเมนมีสภาพเคลื่อนที่ได้เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลทำให้ค่าสภาพยอม ค่าการสูญเสียของไดอิเล็กทริก

ค่าความหยุ่นแบบยืดหยุ่น และค่าสัมประสิทธิ์การคู้ควบเพิ่มขึ้น แต่จะไปทำให้ ค่าประกอบเชิงกลลดลง [2 - 5]

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ ของ PZT ระหว่าง “Soft” และ “Hard” PZT

Classification	Effect
Soft PZT	Reduces oxygen vacancies. Increases domain wall mobility High dielectric, piezoelectric constant. Increases elastic compliance. High dielectric loss. Low mechanical quality factor. Easy poling, low coercive field.
Hard PZT	Increases oxygen vacancies. Decreases unit cell volume. Decreases domain wall mobility Low dielectric, piezoelectric constant. High mechanical quality factor. Low dielectric loss. Hard poling and depoling, High coercive field.

2.3 การเสื่อมตามอายุ

การเสื่อมตามอายุ หมายถึงการเปลี่ยนแปลงของสมบัติต่างๆของวัสดุกับเวลา การเสื่อมตามอายุ มีบทบาทสำคัญในการประยุกต์ใช้งานจริง เนื่องจากสมบัติต่างๆ ของเซรามิกมักจะถูกวัดหลังการผลิตไม่นาน ซึ่งค่าเหล่านี้จะแตกต่างกับสมบัติของเซรามิกเมื่อถูกนำมาใช้งานจริงในระยะเวลาต่อมา อย่างไรก็ตามการเสื่อมอายุนี้สามารถทำให้ย้อนกลับได้บ้าง ด้วยการให้ความร้อนสูงเกินอุณหภูมิคูรี หรือแม้แต่นำเซรามิกให้อยู่ใต้สนามไฟฟ้ากระแสสลับ หรือ กระแสตรงสูงๆ ซึ่งวิธีการเหล่านี้ก็สามารถเปลี่ยนแปลงการเสื่อมอายุได้เพียงบางกรณีเท่านั้น

การเสื่อมตามอายุของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนตสามารถอธิบายได้ในช่วงเวลาที่กว้าง แบบจำลองส่วนมากจะนำการเสื่อมตามอายุไปเกี่ยวพันกับการเปลี่ยนแปลงอย่างค่อยเป็นค่อยไป ในปัจจุบันกระบวนการเสื่อมตามอายุเป็นที่เข้าใจพอสมควรในวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริกที่มีการเจือ

ตัวรับ (acceptor dopant) Robels และ Arit [6-7] ได้นำเสนอแบบจำลองเชิงปริมาณของการเสื่อมตามอายุในสารเพอร์โรอิเล็กทริกที่เจือตัวรับ จุดกำเนิดของการเสื่อมถูกอธิบายเป็นการเพิ่มอย่างช้าๆ ของค่าคงที่แรงผนังโดเมน โดยการผ่อนคลายของความบกพร่องชั่วคราว ซึ่งประกอบด้วยไอออนตัวรับและช่องว่างออกซิเจน การจัดเรียงตัวของความบกพร่องนี้เกิดขึ้นจากการแพร่ของช่องว่างออกซิเจน

โครเมียมวาเลนซ์สาม ถูกจัดอยู่ในประเภท สารเจือตัวรับ แต่ Uchida และ Ikeda [8] ได้รายงาน ว่าโครเมียมที่เจือในสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนตมีโอกาสที่จะเกิดไอออนซึ่งทำให้เกิดวาเลนซ์ได้หลายค่า นอกจากนี้สารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนตที่มีการเจือด้วยโครเมียมยังแสดงค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าที่แตกต่างกันในปริมาณการเจือที่ต่างกัน และโครเมียมที่เจือในสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนตเป็นปัจจัยช่วยให้การเสื่อมตามเวลาลดลง แต่รายงานการเสื่อมของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนตที่มีการเจือด้วยโครเมียมยังมีปริมาณน้อย และมีช่วงของการเจือที่แตกต่างกัน

บทที่ 3

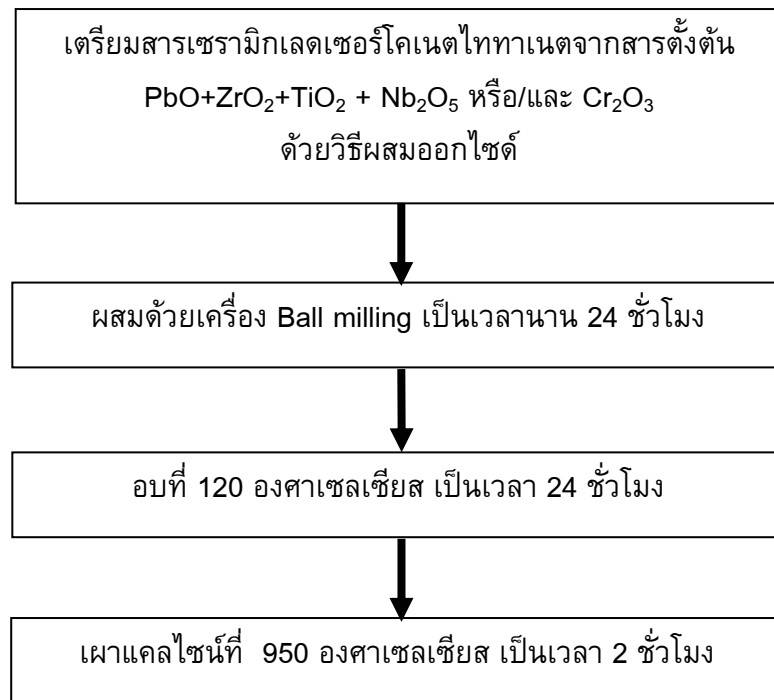
การดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

1. เลดออกไซด์ (PbO) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Fluka Chemical
2. เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO₂) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท RdH laborchemikalin
3. ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท RdH laborchemikalin
4. โครเมียมไตรออกไซด์ (Cr₂O₃) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Fluka Chemical
5. เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ 99.5% ผลิตโดยบริษัท Merck
6. น้ำกลั่น
7. ชุดอุปกรณ์เครื่องแก้ว
8. เครื่องบดย่อยผสมสาร
9. ลูกบดเซอร์โคเนีย
10. ตู้อบสาร ผลิตโดยบริษัท Griffin Grundy
11. เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร ผลิตโดยบริษัท Lenton Fumances รุ่น 4279
12. ถ้วยอลูมินาพร้อมฝาปิดสำหรับเผาสาร (alumina crucible)
13. เครื่อง X-ray Diffractometer(XRD) รุ่น Siemens-D500
พร้อมฐานข้อมูล JCPDS version 2004
14. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ Scanning Electron Microscope(SEM) ผลิตโดยบริษัท JEOL
รุ่น JSM 840A

3.2 กระบวนการเตรียมผง

เตรียมสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต Lead Zirconate Titanate (PZT) โดย อัตราส่วนของ เซอร์โคเนียม / ไททาเนียม (Zr / Ti) เท่ากับ 52 / 48 ที่มีการเจือร่วมโครเมียม (III) ออกไซด์และไนโอเบียม (V) ออกไซด์ ด้วยวิธีผสมออกไซด์ (mixed oxide method) โดยเจือไนโอเบียม (V) ออกไซด์ 3 เปอร์เซ็นต์โดยโมล และ โครเมียม (III) ออกไซด์ 0.1 , 0.2 , 4 , 0.6 , 1 , 2 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ดังแผนผังการเตรียมดังรูปที่ 3.1

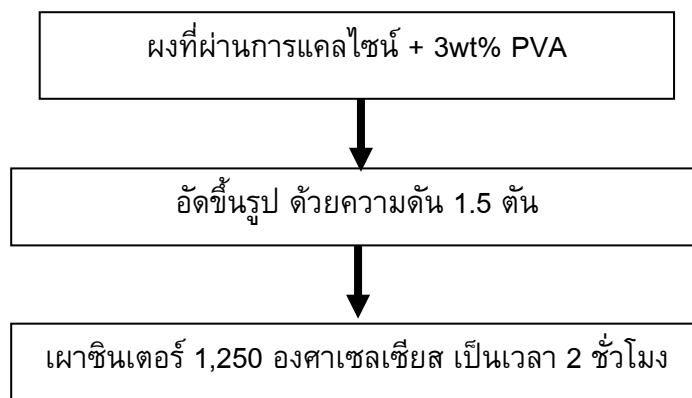


รูปที่ 3.1 แผนผังการเตรียมผงเลดเซอร์โคเนตไททาเนต

จากนั้นนำมาใส่ในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนีย แล้วเติมเอทานอลลงไปด้วยเพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปทำการบดย่อยผสมสารด้วยเครื่อง Ball milling เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำผงผสมที่ได้นี้ใส่ในถ้วยอลูมินาปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส / นาที แล้วจึงนำสารที่ได้ไปตรวจสอบหาปริมาณเฟส ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD

3.3 กระบวนการเตรียมเซรามิก

นำผงที่เตรียมได้มาอัดขึ้นรูปแบบ uniaxial pressing ครั้งละประมาณ 2 กรัม โดยผสม PVA ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนักลงไปประมาณ 2-3 หยด เพื่อเป็นตัวช่วยประสานให้ผงเกาะกันดีขึ้น โดยชิ้นงานที่ได้จะมีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disk) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 15 มิลลิเมตร โดยทำการอัดในแม่พิมพ์โลหะด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิก ด้วยความดัน 1.5 ตัน เป็นเวลานาน 30 วินาที เมื่อได้ชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป (green body) แล้วจึงนำมาจัดเรียงลงในถ้วยอลูมินา แล้วนำไปเผาซินเตอร์ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิเป็น 20 องศาเซลเซียส/นาที่ โดยเริ่มด้วยการเพิ่มความร้อนให้แก่ชิ้นงานขึ้นไปจนถึงที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และคงอุณหภูมิดังกล่าวไว้เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมงก่อน เพื่อเป็นการกำจัดสาร PVA ออกไปจากชิ้นงานให้หมด จากนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นต่อไปจนกระทั่งถึงค่าอุณหภูมิ 1,250 องศาเซลเซียส สำหรับการเผาซินเตอร์ชิ้นงาน



รูปที่ 3.2 แผนผังการเตรียมเซรามิกสเลดเซอร์โคเนตไททาเนต

3.4 การตรวจสอบชิ้นงาน

3.4.1 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique) โดยใช้เครื่อง Siemens-D500 diffractometer ดังรูปที่ 3.3 ในการตรวจสอบหาชนิดและปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้นโดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอกซ์ลงบนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (scattering) และเลี้ยวเบนโดยมีมุมในการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไป ขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ โดยแบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุแต่ละชนิดนั้นก็จะมีเฉพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้นๆ ดังนั้น เมื่อนำเครื่องมือสำหรับตรวจวัด (detector) มารองรับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุหรือสารชนิดใด โดยพิจารณาจากข้อมูลของความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) และความเข้มของพีครังสีเอกซ์ของแบบอย่างการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ ซึ่งดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าสารแต่ละชนิด จะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เป็น

ลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไป จึงสามารถนำแบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารชนิดต่างๆที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ โดยเริ่มจากการนำผงและชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้มาแปะใส่ใน holder จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer แล้วจึงเดินเครื่องโดยใช้เป้าทองแดง ($\text{CuK}\alpha$) ที่ให้รังสีเอกซ์ค่าความยาวคลื่นประมาณ 1.54 Å ออกมาด้วย step ประมาณ 5 องศาต่อนาที จากค่ามุม 2θ ที่ 20 องศา ไปจนถึงค่ามุม 2θ ที่ 60 องศา



รูปที่ 3.3 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น Siemens-D500

3.4.2 การตรวจสอบโครงสร้างจุลทรรศน์ของเซรามิกส์

นำเซรามิกที่เตรียมได้ เคลือบด้วยทองคำสำหรับทำเป็นขั้วไฟฟ้า โดยใช้เทคนิค sputtering แล้วจึงนำเซรามิกดังกล่าวไปทำการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลทรรศน์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy หรือ SEM) ดังแสดงในรูป 3.6



รูปที่ 3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น JSM 840A

3.5 การวัดค่าไดอิเล็กตริกและวงวนฮีสเทอรีซิส

ทำข้าวเซรามิก โดยการใส่ silver paint แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงนำไปโพลลิงที่ สนามไฟฟ้า 20 kV/cm ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 25 นาที จากนั้นจึงทำการวัดค่าไดอิเล็กตริกและวงวนฮีสเทอรีซิสจากระบบ ดังรูปที่ 3.5 และ 3.6



รูปที่ 3.5 ระบบวัดไดอิเล็กตริก



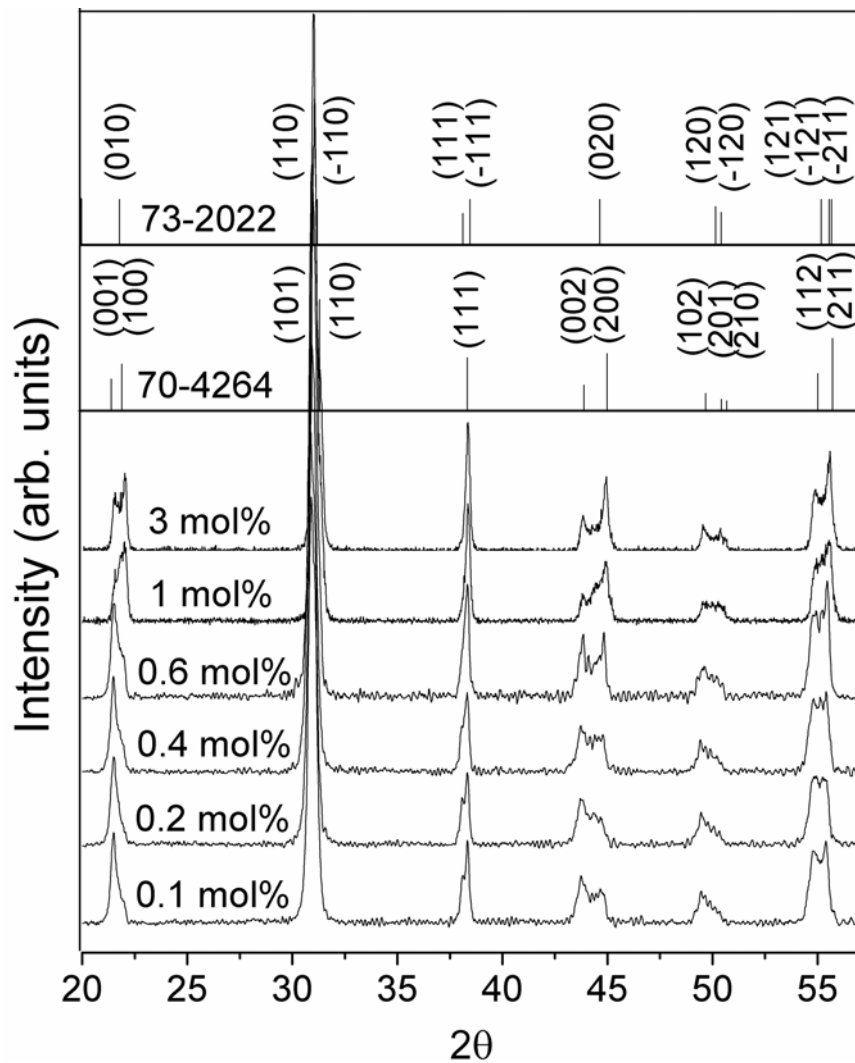
รูปที่ 3.6 ระบบวัดวงวนฮีสเทอรีซิส

บทที่ 4

ผลงานวิจัยและอภิปรายผล

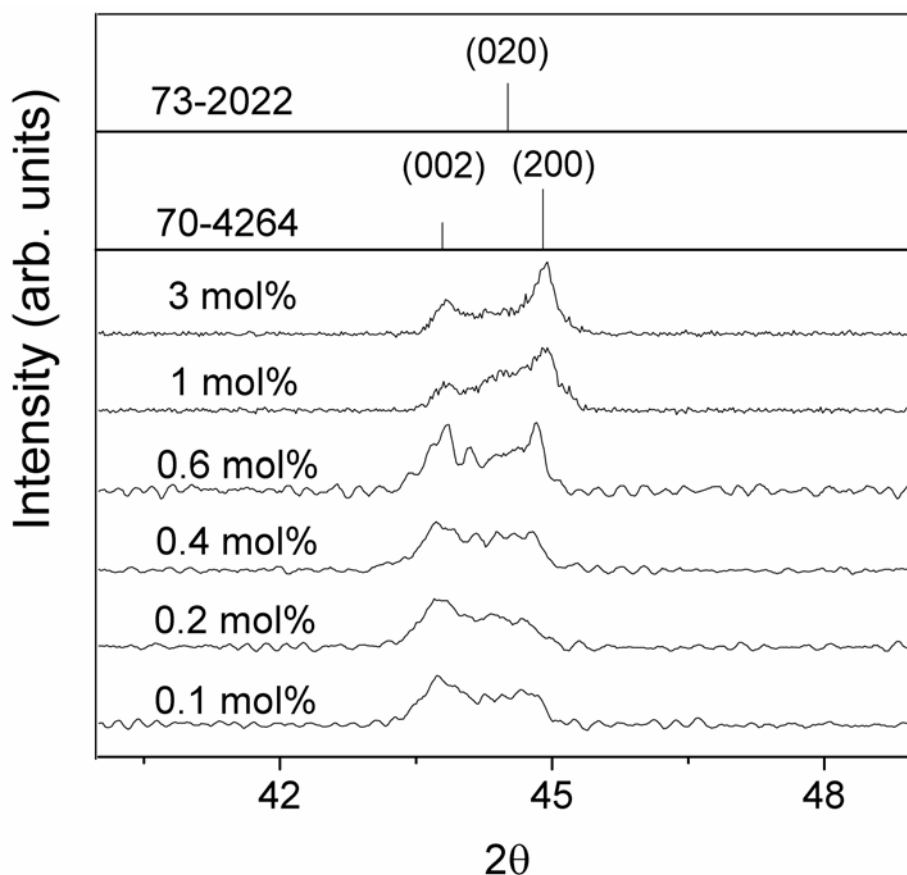
4.1 การวิเคราะห์เฟสของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr_2O_3

จากการวิเคราะห์การเกิดเฟสเพอร์อฟสไกต์ตามรูปที่ 4.1 ของเซรามิกส์ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ 0.1 mol%, 0.2 mol%, 0.4 mol%, 0.6 mol%, 1 mol% และ 3 mol% Cr_2O_3 พบว่า เกิดเฟสร่วมของรอมบออีไดรอนเฟส (rhombohedral) และเตตระโกนอลเฟส (tetragonal) ตาม JCPDS ลำดับเลขที่ 73-2022 และ 70-4264 ตามลำดับ



รูปที่ 4.1 แสดงการเกิดเฟสเพอร์อฟสไกต์ของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ 0.1 mol%, 0.2 mol%, 4 mol%, 0.6 mol%, 1 mol% และ 3 mol% Cr_2O_3

โดยการพิจารณาการเกิดเฟสร่วมของรอมบอยีตรอนเฟส (rhombohedral) และเตตระโกนอลเฟส (tetragonal) จะพิจารณาจาก lattice index (020) สำหรับรอมบอยีตรอนเฟส ส่วนเตตระโกนอลเฟส จะพิจารณาจาก lattice index (002) และ (200) ดังรูปที่ 4.2



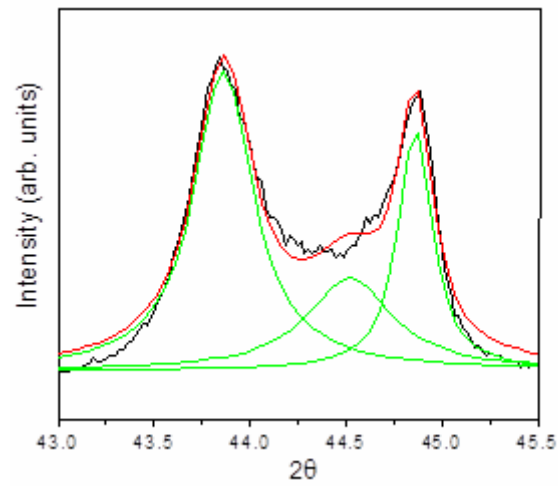
รูปที่ 4.2 แสดงการพิจารณา lattice index (020) สำหรับรอมบอยีตรอนเฟส และเตตระโกนอลเฟส
พิจารณาจาก lattice index (002) และ (200) ของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่เจือ Cr_2O_3

จากการประมาณปริมาณเฟสรอมบอยีตรอลและเฟสเตตระกอนอล แบบ Lorentzian เมื่อ
พิจารณาในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน $42.5^\circ - 46^\circ$ % แสดงดังรูปที่ 4.3 โดยวิธีการวิเคราะห์ตามสมการที่
(1)

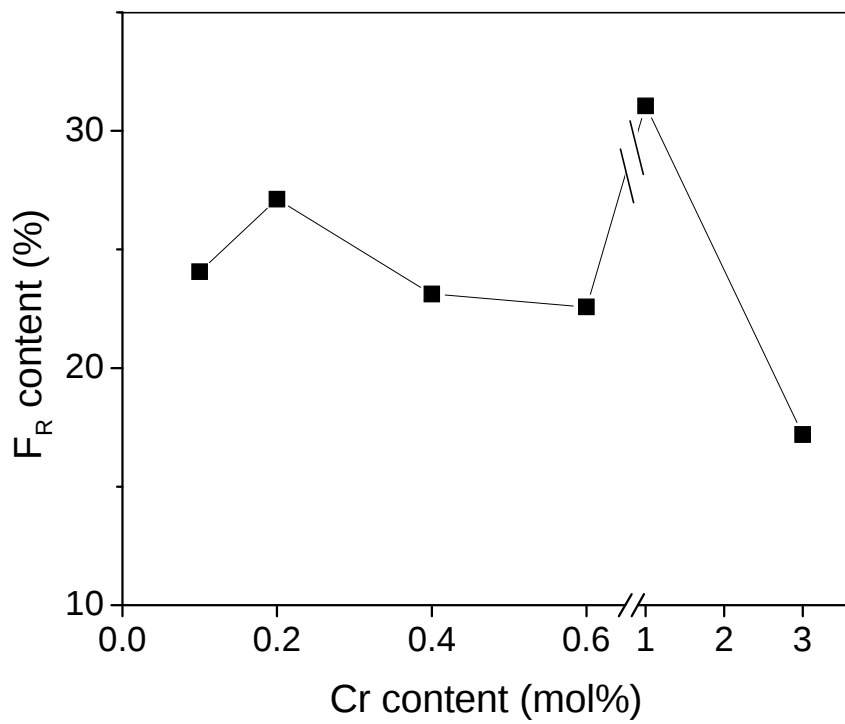
$$\%_{FR} = \frac{I_{FR(200)}}{I_{FR(200)} + I_{FT(002)} + I_{FT(200)}} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ I_{FR} คือ ความเข้มของยอดรอมบอยีตรอลเฟส

I_{FT} คือ ความเข้มของยอดเตตระกอนอลเฟส



รูปที่ 4.3 แสดงการประมาณปริมาณเฟสรอมบออีตรอลและ เฟสเตตระกอนอลแบบ Lorentzian



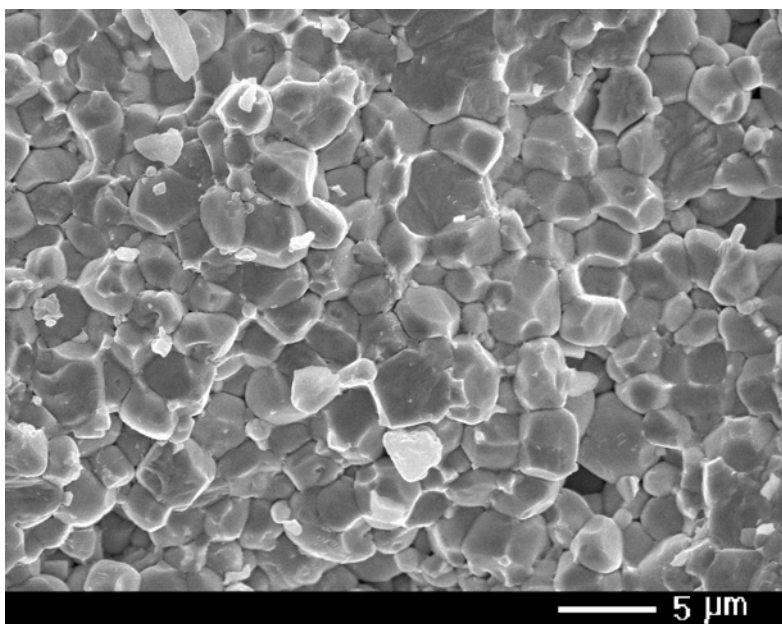
รูปที่ 4.4 แสดงผลการแปรค่าการเจือของ Cr_2O_3 ต่อการเกิดรอมบออีตรอลเฟส

จากการวิเคราะห์การเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ตามรูปที่ 4.3 ของเซรามิกส์ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr_2O_3 0.1 mol%, 0.2 mol%, 4 mol%, 0.6 mol%, 1 mol% และ 3 mol% พบว่าเปอร์เซ็นต์ของรอมบออีตรอลเฟส มีแนวโน้มลดลงในช่วงการเจือ Cr_2O_3 ในช่วง 0.1- 0.6 mol% และเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเจือ Cr_2O_3 ในช่วง 0.6 - 1 mol% และกลับลดลงอีกครั้งเมื่อมีการเจือ 3 mol% จากรายงานที่รายงานว่า Cr มีโอกาสเกิดไอออนในเซชันได้หลายค่า และอาจเกิดเฟส Pb_2CrO_5 [9-11] ซึ่งจะให้ Cr^{+6} ไอออน ซึ่งทำให้ไอออนนี้ทำตัวเป็น สารเจือตัวให้ (donor) คือ สารเจือที่มีจำนวนประจุมากกว่าไอออนที่ถูกแทนที่ คือ Zr^{+4} หรือ Ti^{+4} ซึ่งเป็นแนวโน้มที่เป็นไปในทางเดียวกันกับการเพิ่มขึ้นของรอมบออีตรอลเฟส ในสารเจือตัวให้ เช่น Nb^{+5} [12-13] แต่กลับพบการลดลงของการเกิดเฟสรอมบออีตรอลเฟสนั้นคาดว่าในช่วงการเจือ Cr_2O_3 0.1-0.2 mol% เป็นช่วงที่มีการละลายของสารเจือสูงสุดแล้วเกิดการทำละลายน้อยลงเรื่อยๆ ส่วนในกรณีที่มีการเจือมากขึ้นนั้น คาดว่าเนื่องจากเกิด oxygen vacancies ซึ่งทำให้เกิดกระบวนการชดเชยประจุจากการแทนที่ ของ Cr^{+3} ในตำแหน่งของ คือ Zr^{+4} หรือ Ti^{+4} ทำให้หน่วยโครงสร้างของเพอโรฟสไกต์เกิดการเบนและหดตัวทำให้เกิดสภาพเป็นรอมบออีตรอลเฟส [14-15] ในช่วงการเจือ Cr_2O_3 0.6 - 1 mol% และเกิดการลดลงของเฟสรอมบออีตรอลเฟสอีกครั้ง ซึ่งน่าจะเป็นผลเช่นเดียวกันคือเกิดการละลายได้ของสารเจือที่น้อยลง ซึ่งจะสังเกตได้จากเกรนเซรามิกส์ที่มีขนาดเล็กลงในการเจือ Cr_2O_3 3 mol% ในหัวข้อ 4.2

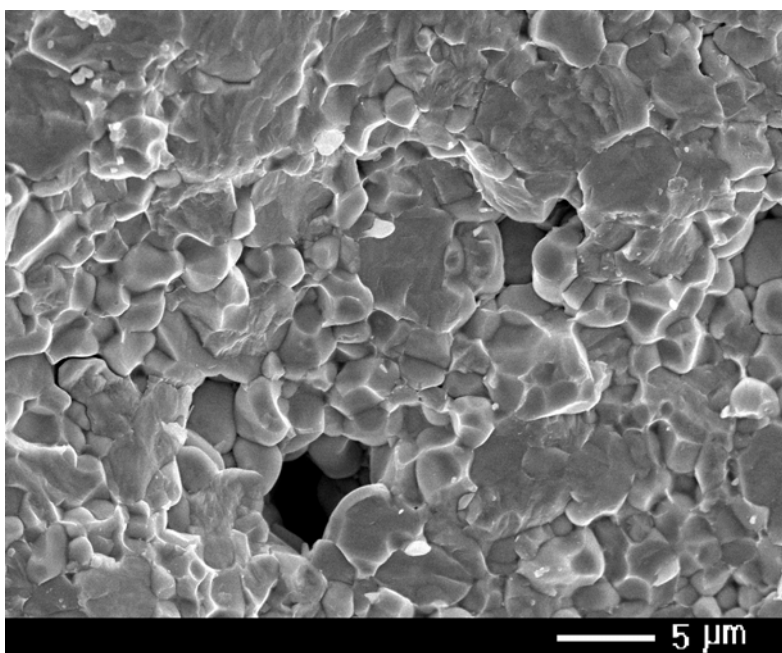
4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลทรรศน์ของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr_2O_3

จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลทรรศน์ของเม็ดเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr_2O_3 0.1 mol%, 0.2 mol%, 4 mol%, 0.6 mol%, 1 mol% และ 3 mol% โดยเลือกความเข้มข้นของการเจือคือ 0.2 mol%, 0.6 mol%, 1 mol% และ 3 mol% เพื่อเป็นตัวแทนของการศึกษาลักษณะของเกรนของเซรามิกและรูพรุนที่เกิดขึ้น โดยใช้ Scanning electron microscope (SEM) ดังรูปที่ 4.5 จากลักษณะของเกรนของเซรามิกและรูพรุนที่เกิดขึ้น พบว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของสารเจือตัวให้ คือ Cr (III) ออกไซด์ มากขึ้น เกรนของเซรามิกจะมีขนาดเล็กลง ในขณะที่เกิดรูพรุนมากขึ้นตามปริมาณการเจือที่เพิ่มขึ้น

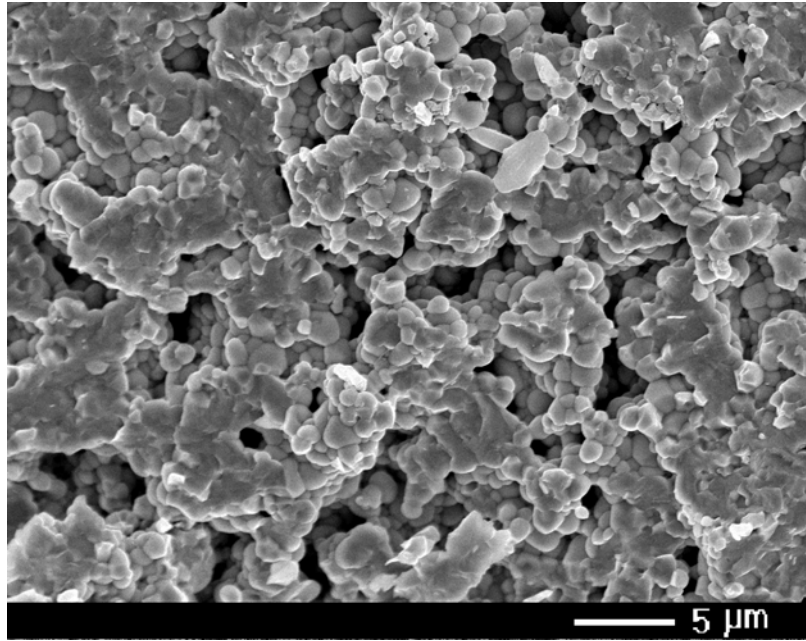
จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้ Scanning electron microscope (SEM) ซึ่งพบว่าขนาดของเกรนเซรามิกมีแนวโน้มลดลงและจำนวนของรูพรุนมีจำนวนมากขึ้น จากลักษณะที่เกิดขึ้นนี้ คาดว่า Cr (III) ออกไซด์ ทำหน้าที่ยับยั้งการโตของเกรนเซรามิก ซึ่งการยับยั้งการโตของเกรนนี้มักเกิดจากการที่สารเจื่อนั้นถูกกันออกไปจากตัวเกรน จึงไปตกอยู่ที่บริเวณขอบเกรน [16] จึงทำให้การโตของเกรนเป็นไปได้ยากขึ้น



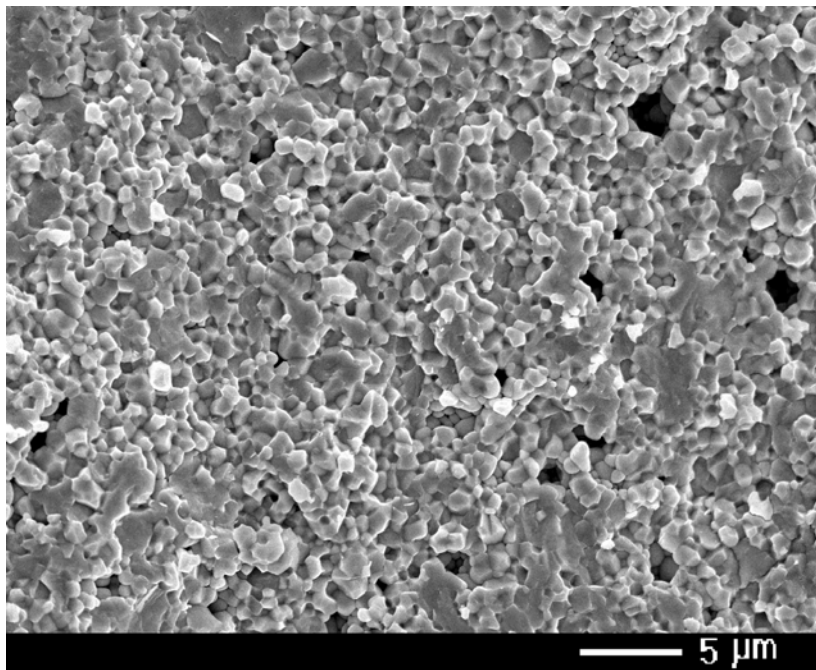
(a)



(b)



(c)

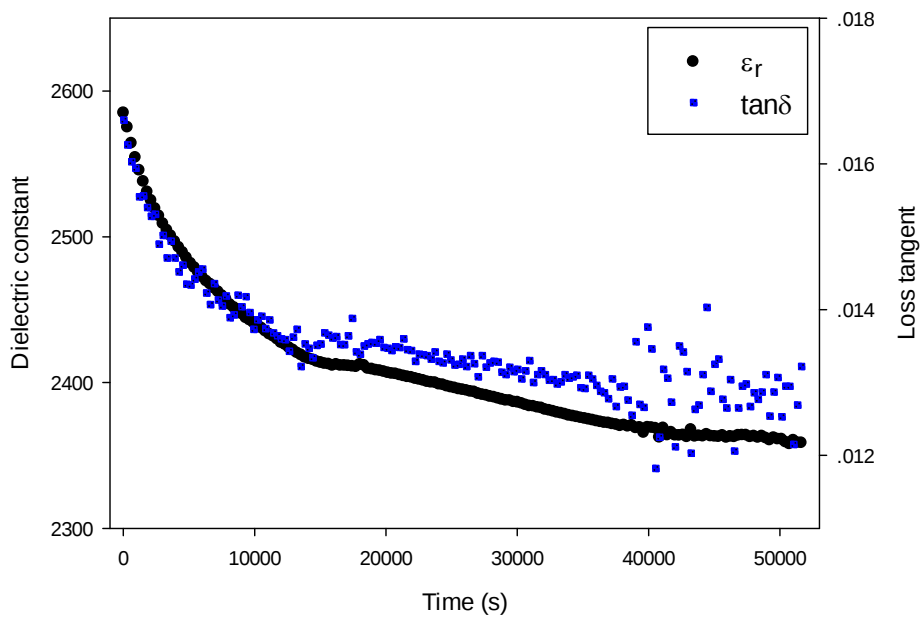


(d)

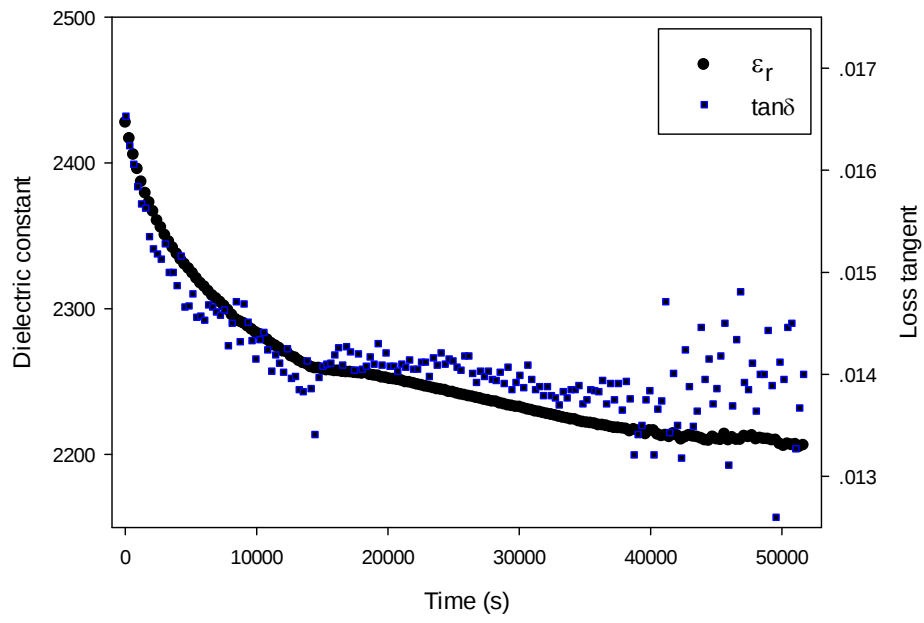
รูปที่ 4.5 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr (III) ออกไซด์ (a) 0.2 mol%, (b) 0.6 mol%, (c) 1 mol% และ (d) 3 mol%

4.3 การวิเคราะห์ค่าไดอิเล็กตริกของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr_2O_3

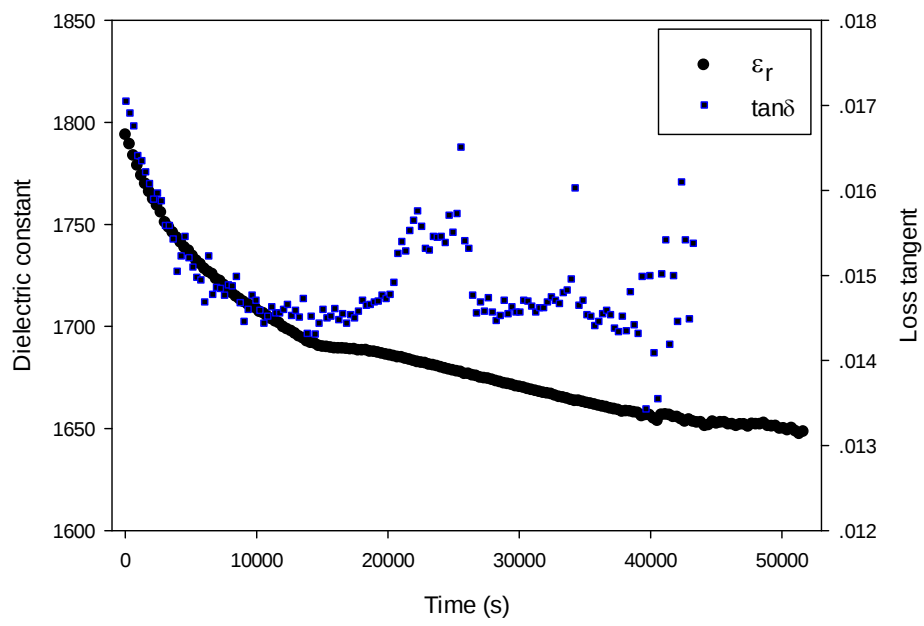
จากผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กตริกต่อการเปลี่ยนแปลงตามเวลา ณ ความถี่ 50 Hz หลังจากลดอุณหภูมิลงมาจากอุณหภูมิแช่ 600 °C นาน 2 ชั่วโมง มายังอุณหภูมิห้อง พบว่าสมบัติไดอิเล็กตริกของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือด้วย Cr (III) ออกไซด์ ลดลงตามเวลาหรือเกิดการเสื่อมตามอายุในช่วงเวลาอันสั้นทุกปริมาณการเจือ นอกจากนั้นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการเจือที่เพิ่มมากขึ้น ในขณะที่ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงตามเวลาเช่นกัน ดังรูปที่ 4.6 (a) - (f)



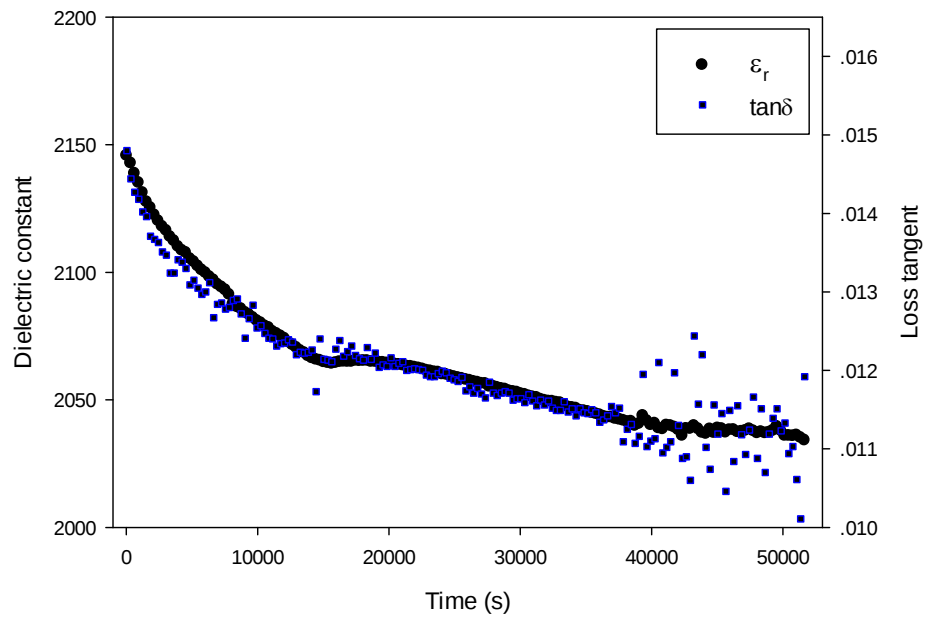
(a)



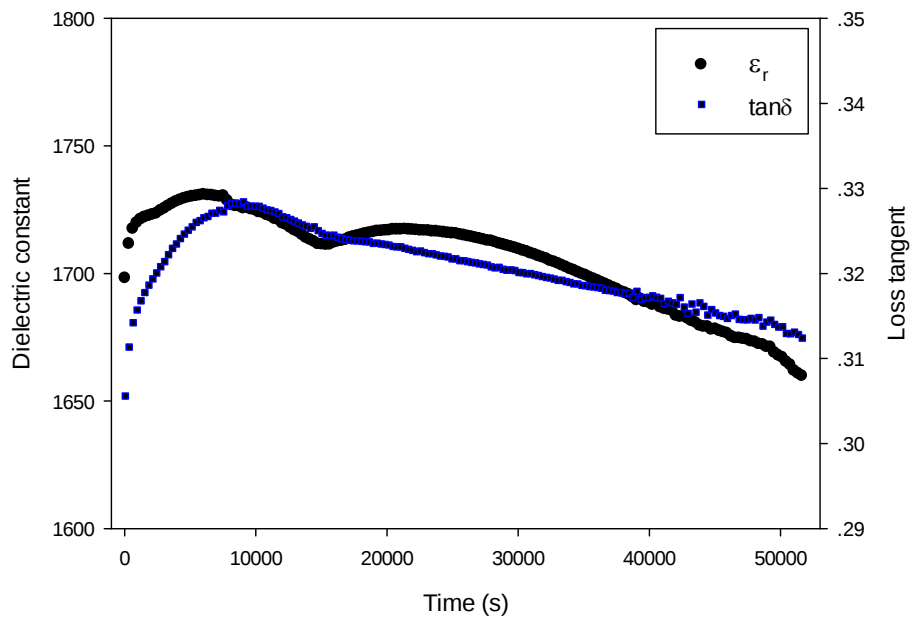
(b)



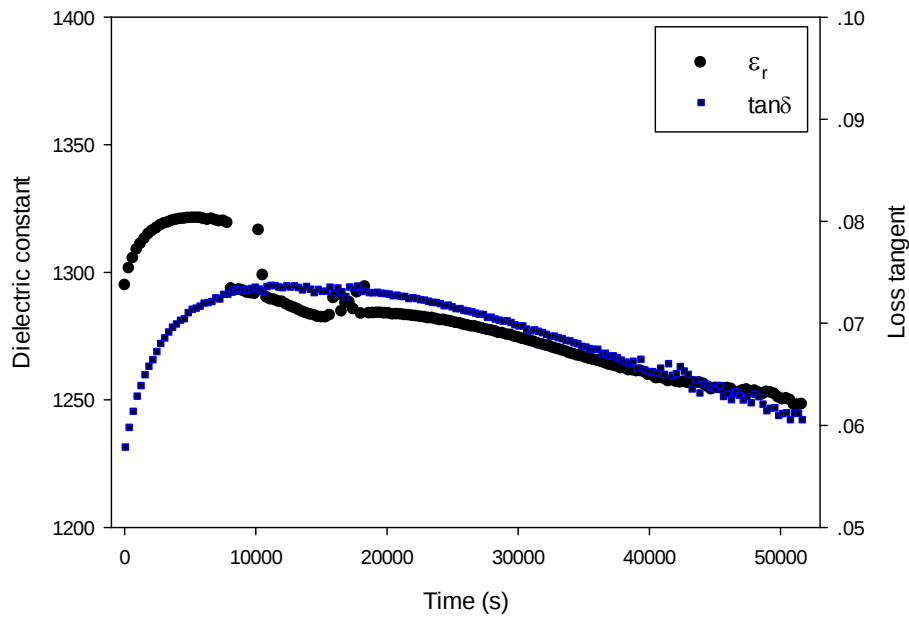
(c)



(d)

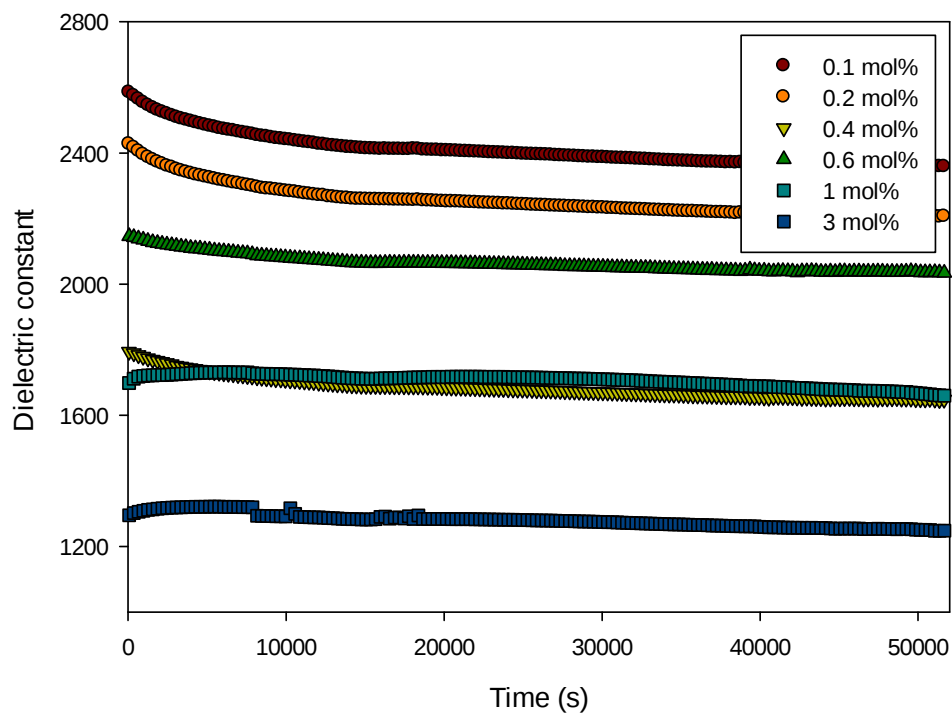


(e)

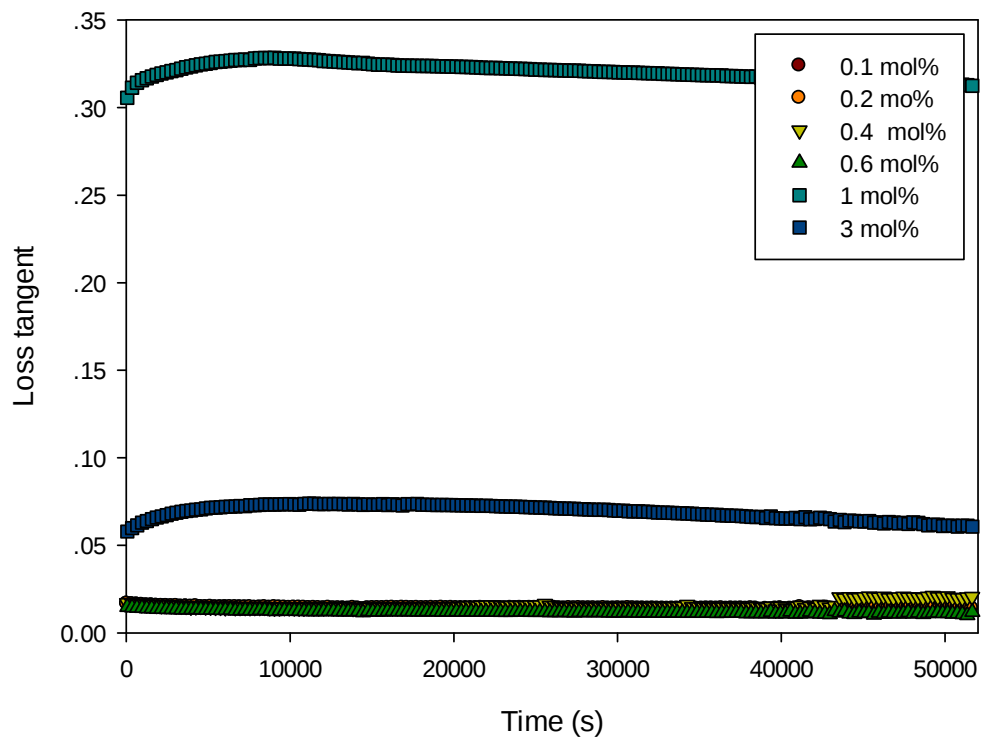


(f)

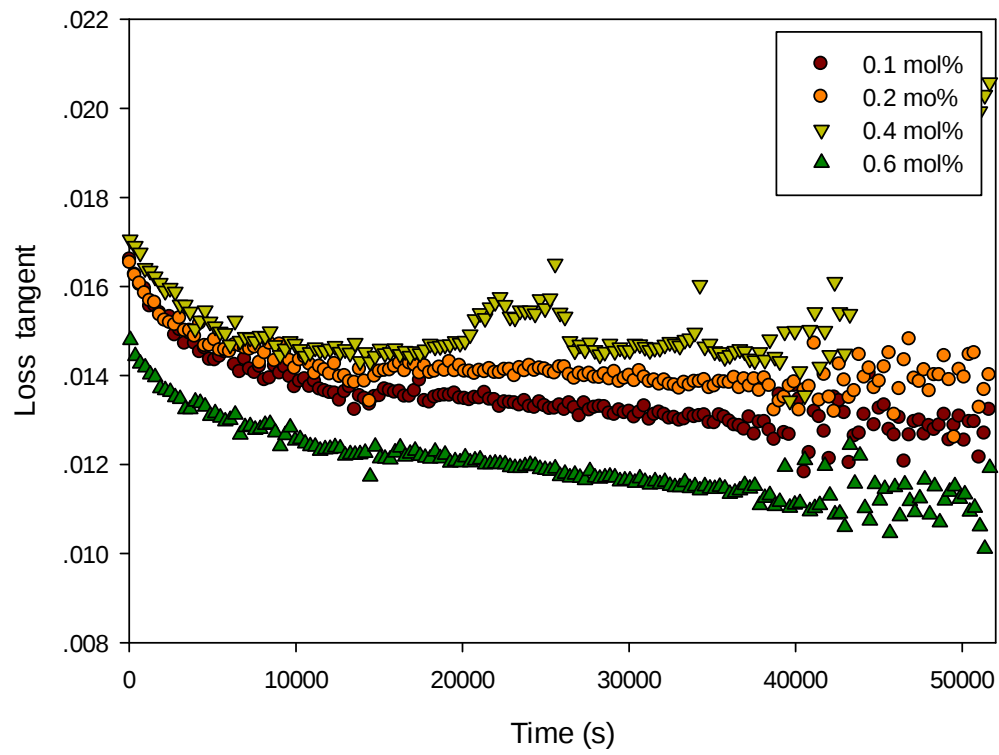
รูปที่ 4.6 แสดงการเสื่อมตามอายุของค่า Dielectric constant และค่า Loss tangent ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr (III) ออกไซด์ (a) 0.1 mol%, (b) 0.2 mol%, (c) 0.4 mol% และ (d) 0.6 mol% (e) 1 mol%, (f) 3 mol%



(a)



(b)

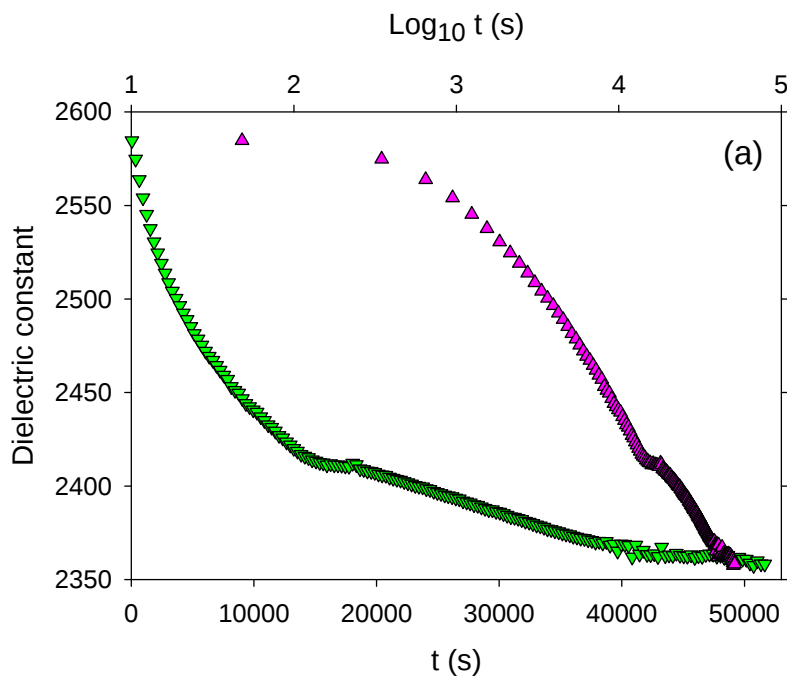


(c)

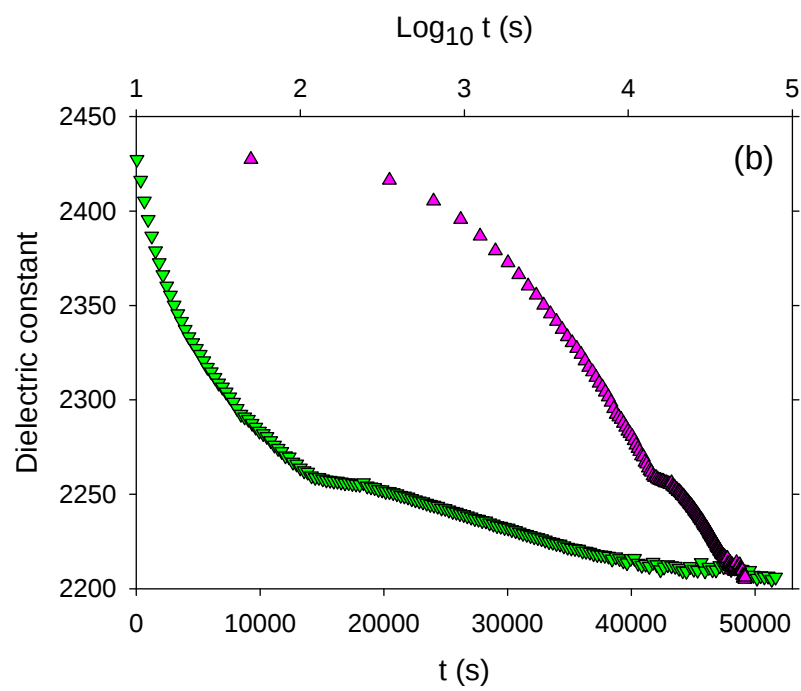
รูปที่ 4.7 แสดงการเปรียบเทียบ (a) ค่าคงตัวไดอิเล็กทริก และ (b) ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือด้วย Cr (III) ออกไซด์ ที่แปรค่าตามเวลา ณ ความถี่ 50 Hz (c) ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือด้วย Cr (III) ออกไซด์ 0.1 – 0.6 mol %

จากรูปที่ 4.7 (a) สามารถแบ่งลักษณะการเสื่อมตามอายุออกเป็น 2 กลุ่มตามปริมาณการเจือ Cr (III) ออกไซด์ โดยกลุ่มการเจือ Cr (III) ออกไซด์ 0.1 – 0.6 mol % เกิดการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างรวดเร็วในช่วงต้น แล้วค่อยๆ ลดลงอย่างค่อยเป็นค่อยไป ส่วน ช่วงการเจือ Cr (III) ออกไซด์ 1 mol % และ 3 mol % เกิดการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในช่วงต้น แล้วค่อยๆ ลดลงอย่างค่อยเป็นค่อยไปเช่นกัน ซึ่งลักษณะการเสื่อมตามอายุในทั้งสองกลุ่มการเจือนี้ มีลักษณะการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกันในค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก โดยแสดงดังรูปที่ 4.7 (b) - (c)

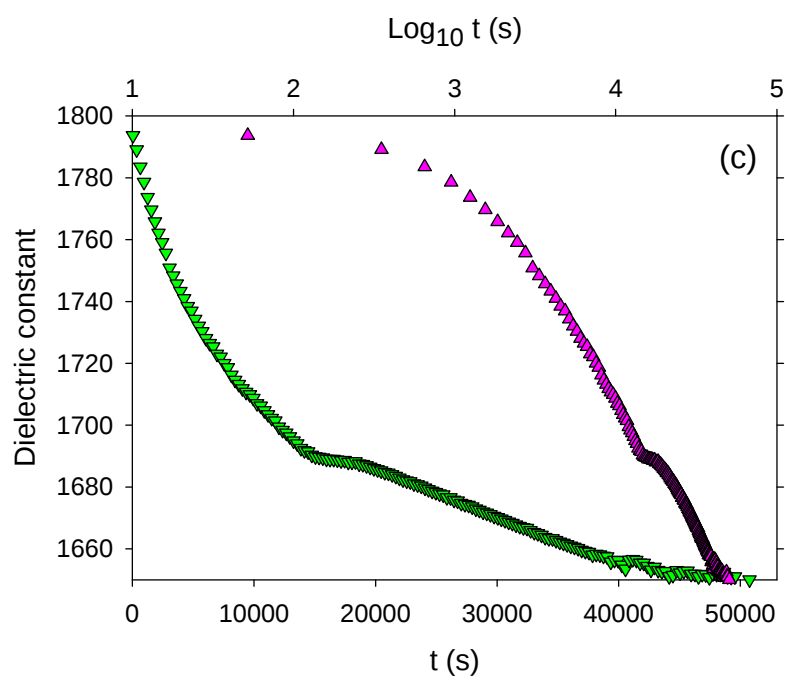
จากผลการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกข้างต้น หากนำข้อมูลการเสื่อมตามอายุของการเสื่อมตามอายุมาพิจารณาเปรียบเทียบบนฐานปกติและบนฐานเวลาลอการิทึม จะได้ลักษณะการเปลี่ยนแปลง แบบบรีลแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก [17] ดังรูปที่ 4.8 (a) - (f)



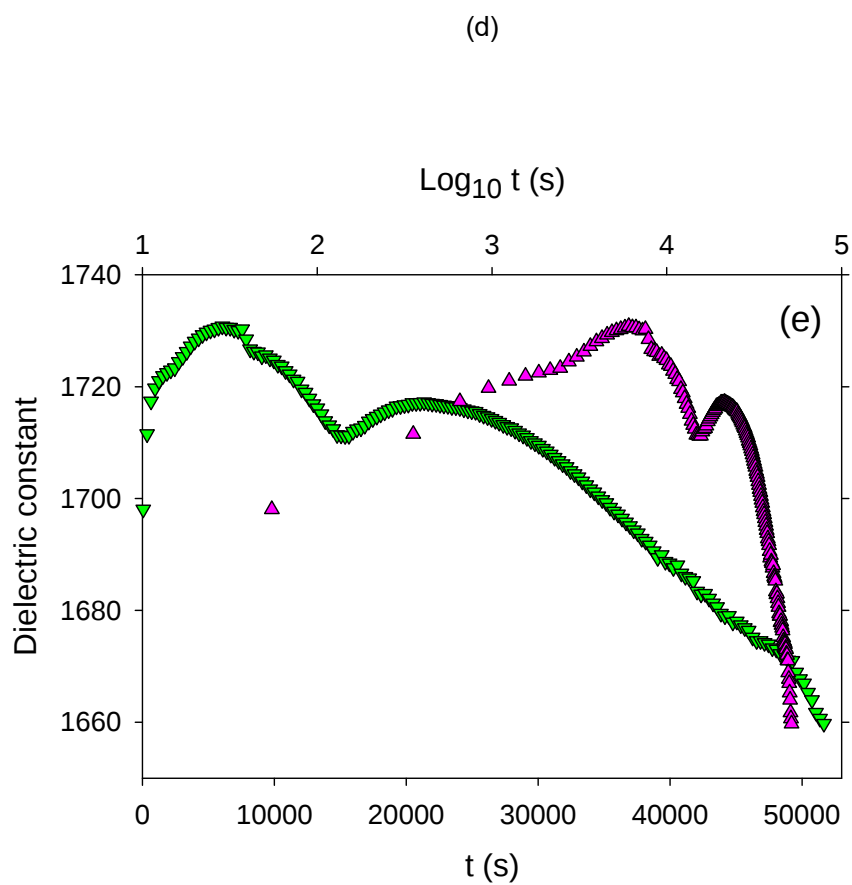
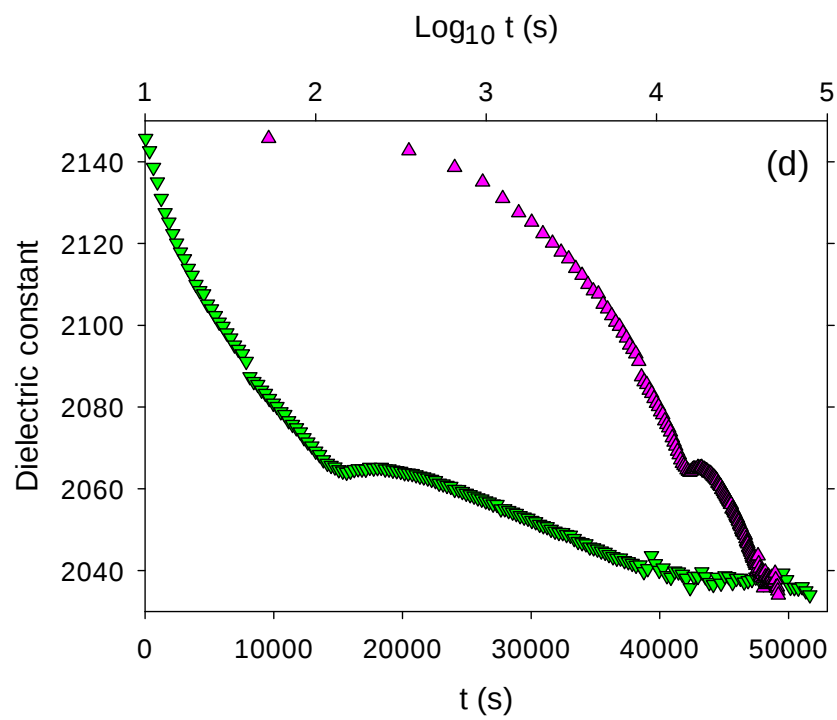
(a)



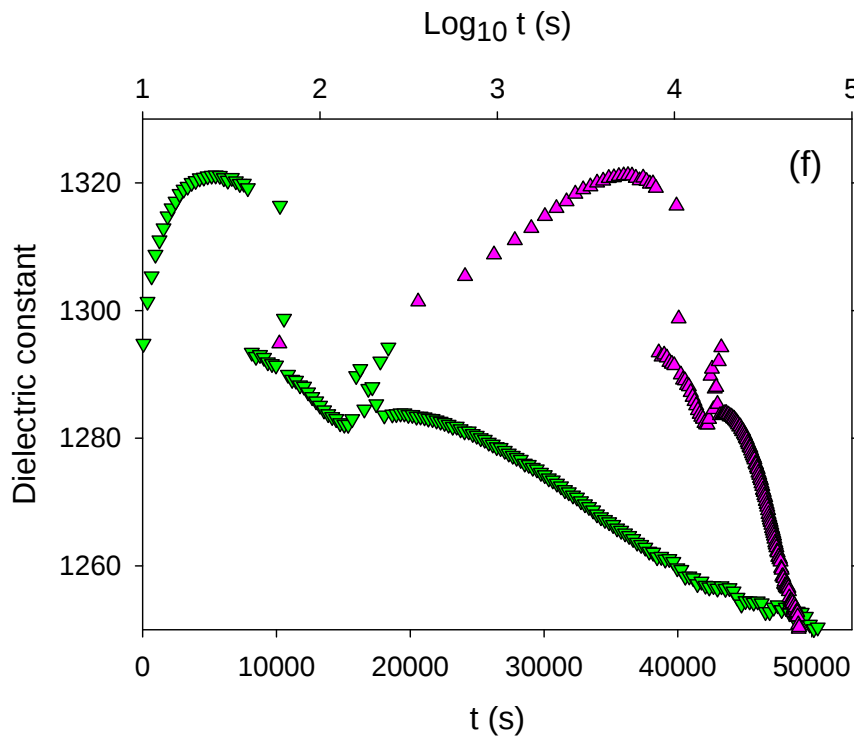
(b)



(c)



(e)

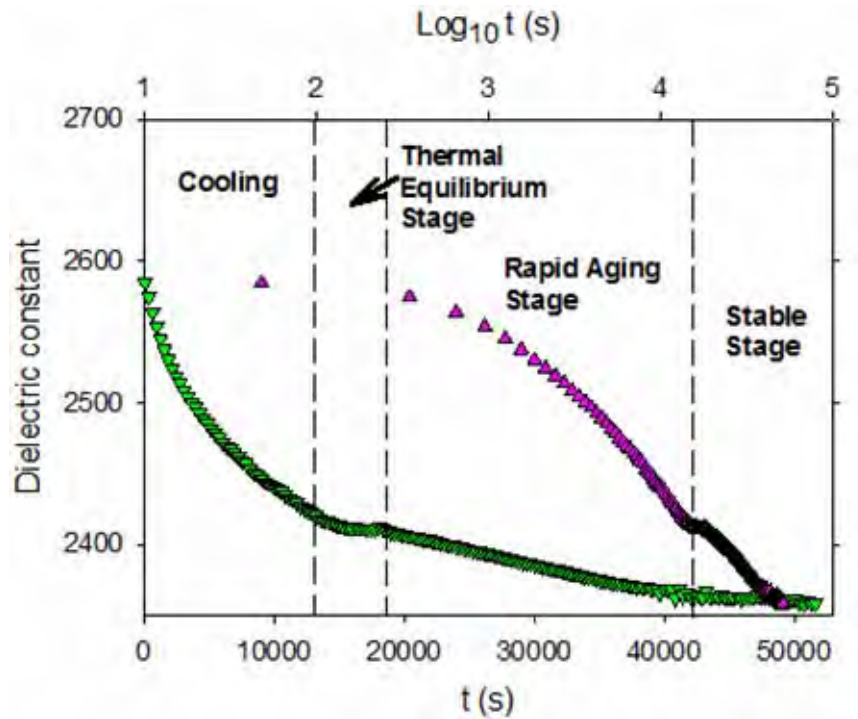


(f)

รูปที่ 4.8 แสดงการเสื่อมตามอายุของค่า Dielectric constant และค่า Loss tangent บนฐานเวลาลอการิทึม ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr (III) ออกไซด์ (a) 0.1 mol%, (b) 0.2 mol%, (c) 0.4 mol% และ (d) 0.6 mol% (e) 1 mol%, (f) 3 mol% (ปลายสัญลักษณ์สามเหลี่ยมชี้ไปหาแกนฐานเวลา)

หากนำข้อมูลการเสื่อมตามอายุของการเสื่อมตามอายุบนฐานเวลาลอการิทึมมาพิจารณาจะสามารถแบ่งลักษณะการเสื่อมตามอายุได้ 4 ช่วงของการเปลี่ยนแปลง [17] ดังรูปที่ 4.9 คือ

1. Cooling stage
2. Thermal equilibrium stage
3. Rapid aging stage
4. Stable stage



รูปที่ 4.9 แสดงช่วงการเปลี่ยนแปลงค่า Dielectric constant บนฐานของเวลาปกติและบนฐานเวลาลอการิทึม (ปลายสัญลักษณ์สามเหลี่ยมชี้ไปหาแกนฐานเวลา)

โดยในช่วง Rapid aging stage จะเป็นการลดลงในแบบเอกซ์โพเนนเชียล ดังสมการ

$$\varepsilon_r = \varepsilon_0 + A_1 e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)^n}$$

และช่วง Stable stage มีลักษณะการลดลงต่อมาในลักษณะลอการิทึม ดังสมการ

$$\varepsilon_r = \varepsilon_0 + A_2 \ln t$$

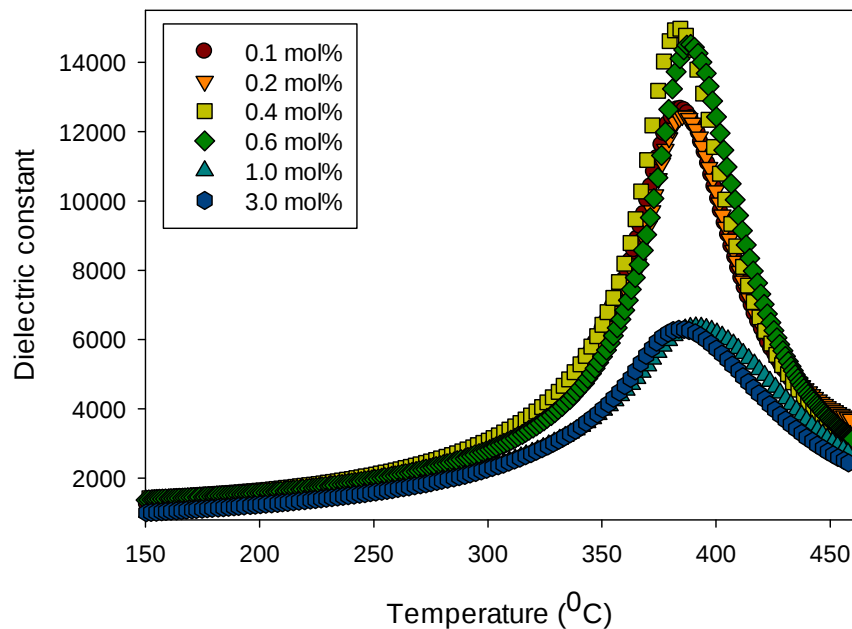
ซึ่งสรุปจากการเลือกเส้นกราฟที่เหมาะสมกับข้อมูล (Curve Fitting) โดยพิจารณาช่วง Stable stage ได้ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงผลการ Fitting curve ในช่วง Stable stage ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr_2O_3

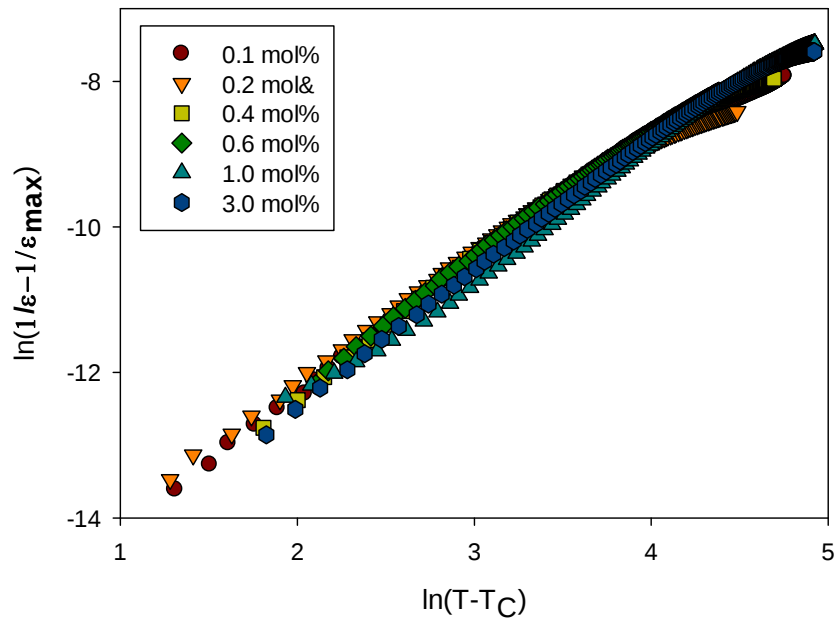
Cr mol (%)	ϵ_0	A
0.1	2,942	-54.08
0.2	2,756	-50.91
0.4	2,097	-41.50
0.6	2,391	-33.01
1.0	2,601	-86.25
3.0	1,744	-45.65

จากตารางที่ 4.1 พบว่าอัตราการลดลง (A) มีแนวโน้มลดลงในช่วงแรก คาดว่าเนื่องมาจากการเกิด Cr^{+5} หรือ Cr^{+6} เมื่อแทนที่ Zr^{+4} หรือ Ti^{+4} ทำให้เกิด Pb vacancy ซึ่งทำให้ลดการเสื่อมตามอายุ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือจะทำให้เกิด Cr^{+3} ซึ่งทำให้เกิด Oxygen vacancy ที่เพิ่มการเสื่อมตามอายุ

จากพฤติกรรมการเสื่อมตามอายุที่แสดงลักษณะแบบรีแลกเซอร์เฟโรอิเล็กทริก เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงค่า Dielectric constant ไปตามอุณหภูมิ ดังรูปที่ 4.10 และพิจารณาค่า Dielectric constant บนฐานลอการิทึม และบนฐานอุณหภูมิลอการิทึม ดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.10 แสดงค่า Dielectric constant ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr (III) ออกไซด์



รูปที่ 4.11 แสดงค่า Dielectric constant บนฐานลอการิทึม และบนฐานอุณหภูมิลอการิทึมของสาร เซรามิกเลดเซอร์โคเนต ไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr (III) ออกไซด์

ซึ่งเมื่อเลือกเส้นกราฟที่เหมาะสมกับข้อมูล (Curve Fitting) ตามสมการที่ (2) ได้ผลดังตารางที่ 4.2

$$\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_{\max}) = \ln C + \gamma \ln(T - T_c) \quad (2)$$

เมื่อ γ คือ diffuseness coefficient

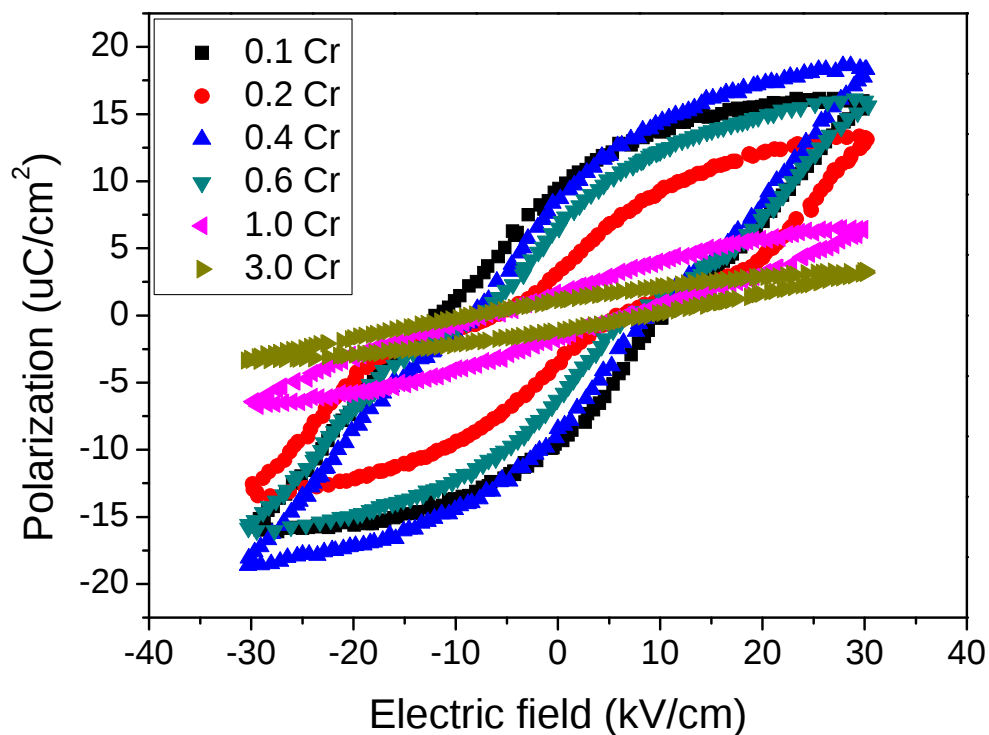
ตารางที่ 4.2 แสดงผลการ Fitting curve ค่า Dielectric constant บนฐานลอการิทึม และบนฐานอุณหภูมิ ลอการิทึม ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนต ไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr (III) ออกไซด์

Cr mol (%)	T_c	$\epsilon_{\max}$	γ
0.1	384.6	12,660	1.518
0.2	386.1	12,466	1.522
0.4	383.2	14,980	1.551
0.6	388.2	14,521	1.670
1.0	390.1	6,473	1.680
3.0	384.7	6,297	1.591

หากพิจารณาค่า diffuseness coefficient เมื่อ $\gamma = 1$ จะเป็นไปตาม Curie-Weiss transition ขณะที่ $\gamma = 2$ จะเป็นไปตาม diffuse phase transition จากตารางที่ 4.2 พบว่า สารเซรามิกเลดเซอร์โคเนต ไททานเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr (III) ออกไซด์ แสดงพฤติกรรมแบบ diffuse phase transition ซึ่งสอดคล้องกับพฤติกรรมการเสื่อมตามอายุที่เป็นไปตามแบบรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

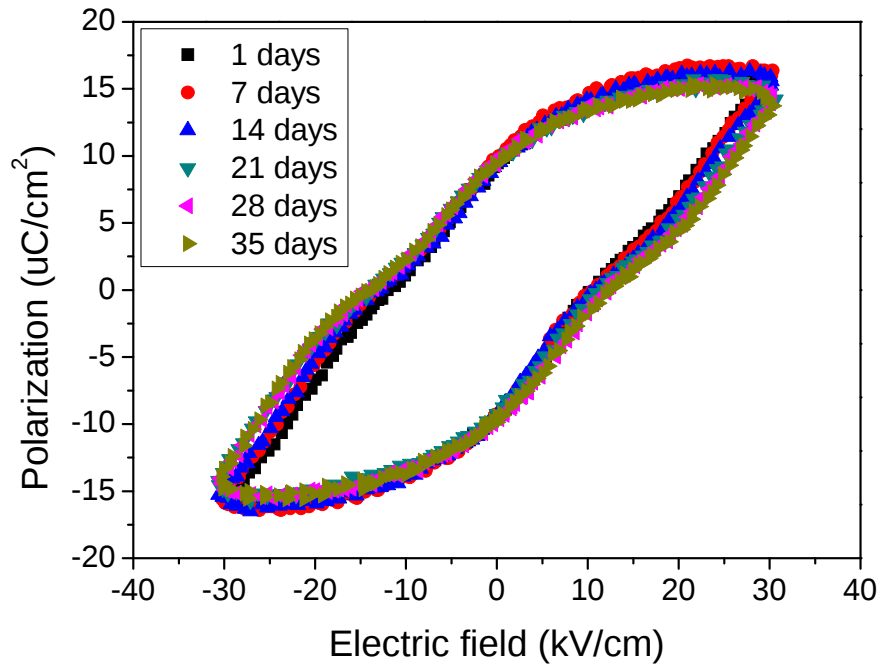
4.4 การวิเคราะห์วงวนฮีสเทอรีซิสของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr_2O_3

การวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกต่อการเปลี่ยนแปลงตามเวลา ณ ความถี่ 50 Hz หลังจากลดอุณหภูมิลงมาจากอุณหภูมิแช่ 600 °C นาน 2 ชั่วโมง มายังอุณหภูมิห้อง ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนต ไททานเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือด้วย Cr (III) ออกไซด์ 0.1 mol%, 0.2 mol%, 0.4 mol%, 0.6 mol%, 1 mol% และ 3 mol% โดยเมื่อเปรียบเทียบวงวนฮีสเทอรีซิสของสารเซรามิกในแต่ละความเข้มข้นของการเจือ หลักจากที่ลดอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องในทันที พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือมากขึ้น วงวนฮีสเทอรีซิสแสดงแนวโน้มของสมบัติทางฮาร์ด คือเกิดการลดลงของโพลาริเซชันหลงเหลือ และการเพิ่มขึ้นของสนามบล้าง ดังรูปที่ 4.12

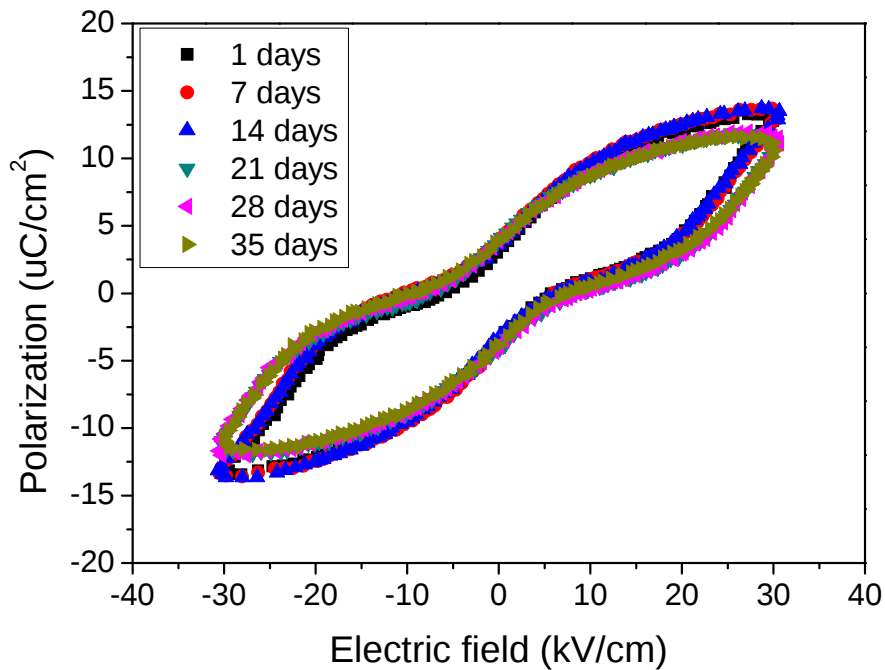


รูปที่ 4.12 แสดงวงวนฮีสเทอรีซิส ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนต ไททานเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือด้วย Cr (III) ออกไซด์ 0.1 – 3 mol % ที่แปรค่าตามเวลา ณ ความถี่ 50 Hz

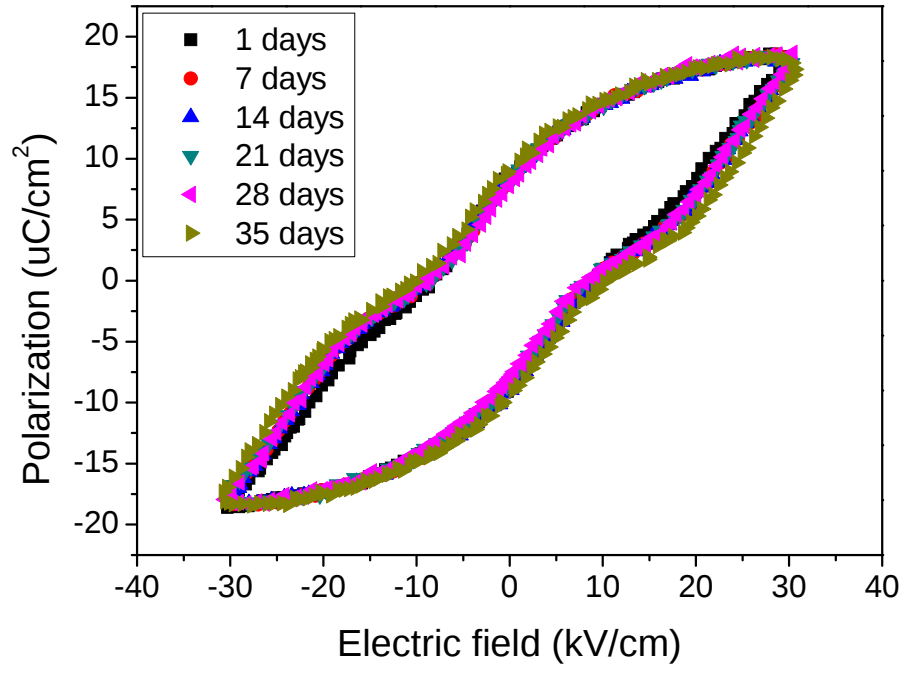
เมื่อพิจารณาการเสื่อมตามอายุของแต่ละปริมาณการจี้ พบว่าโพลาริเซชันลดลงตามเวลาทุกปริมาณการจี้ ซึ่งแสดงการเสื่อมตามเวลาอย่างต่อเนื่องในช่วง 5 สัปดาห์ หลังจากลดอุณหภูมิลงมาจากอุณหภูมิแช่ 600 °C มายังอุณหภูมิห้อง โดยแสดงดังรูปที่ 4.13 (a) - (f)



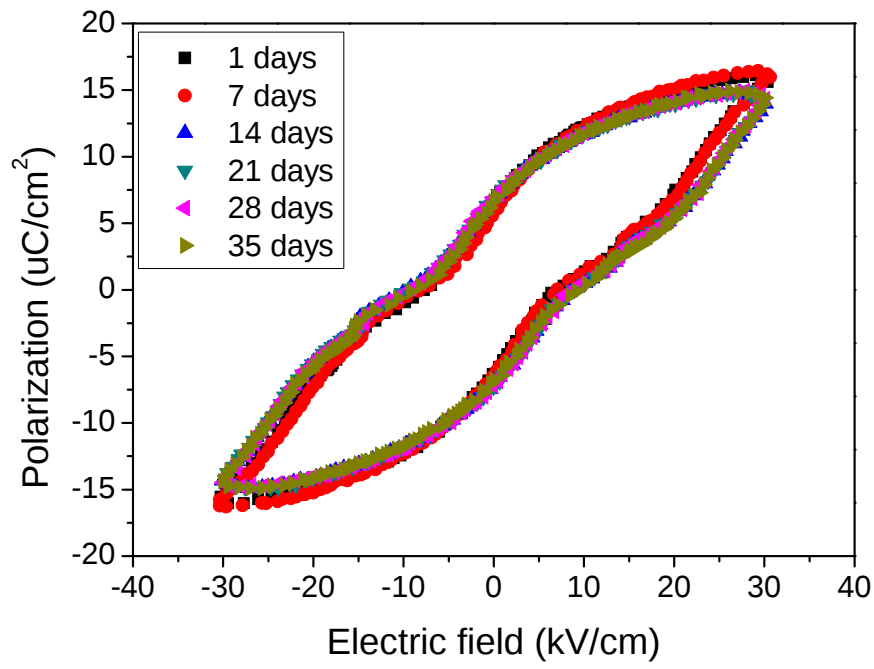
(a)



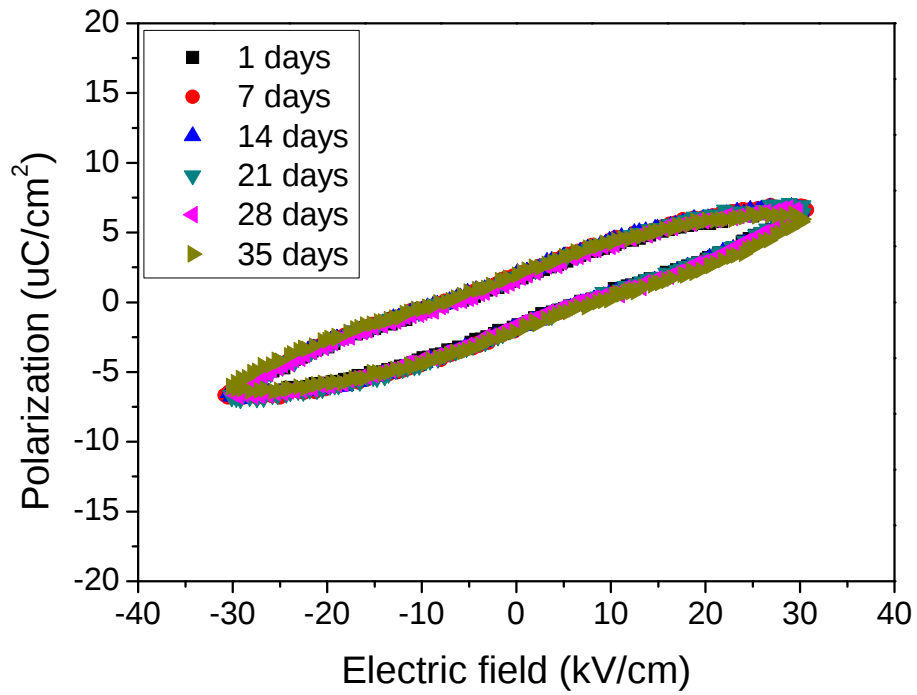
(b)



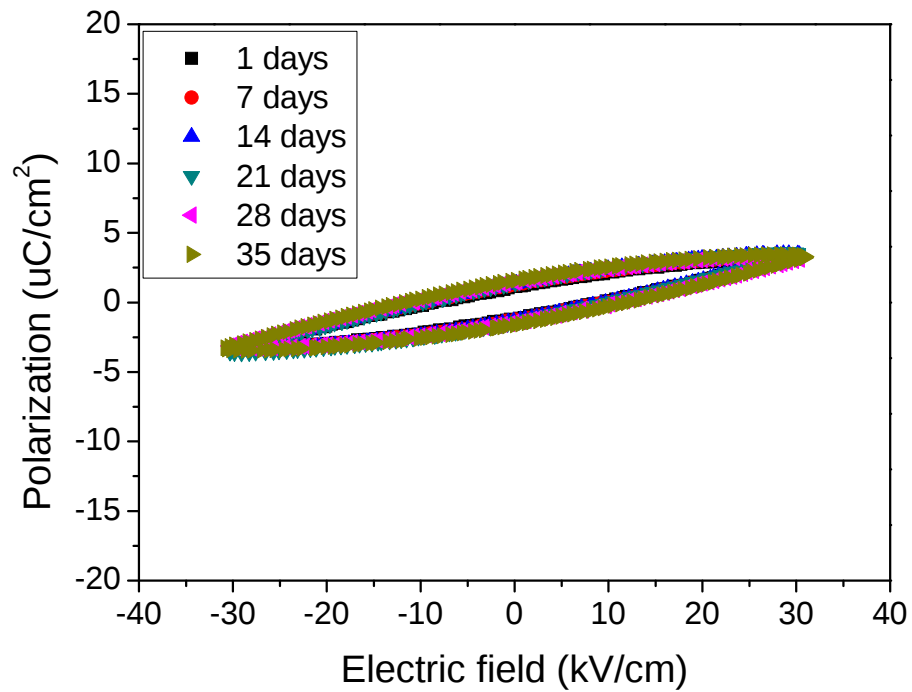
(c)



(d)



(e)

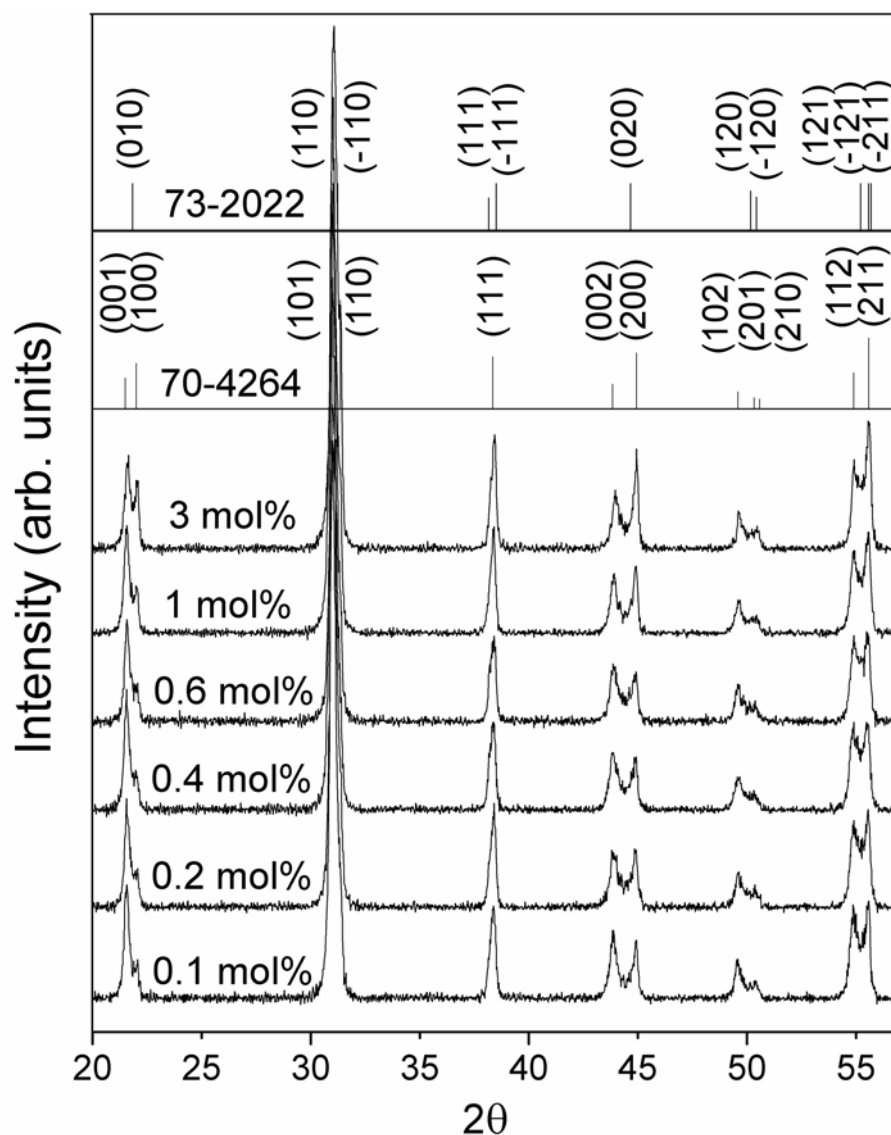


(f)

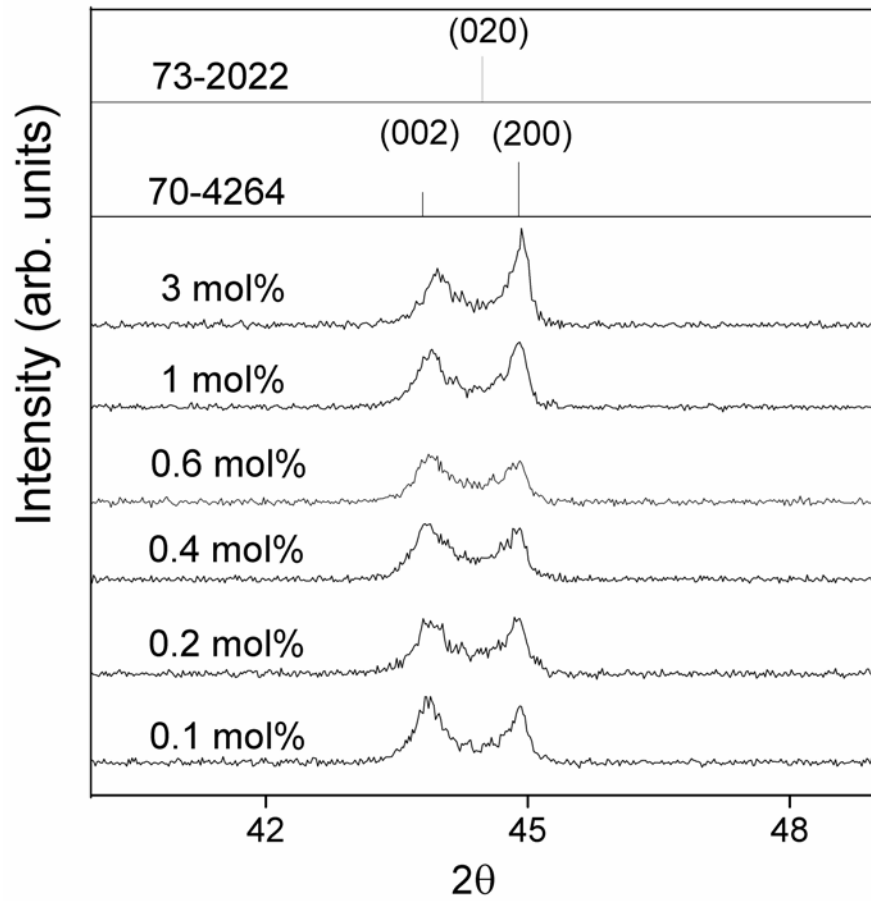
รูปที่ 4.13 แสดงเส้นตามอายุของวงวนฮิสเทอรีซิส ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ ด้วย Cr (III) ออกไซด์ (a) 0.1 mol%, (b) 0.4 mol%, (c) 1 mol% และ (d) 3 mol%

4.5 การวิเคราะห์เฟสของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือร่วม Nb_2O_5 และ Cr_2O_3

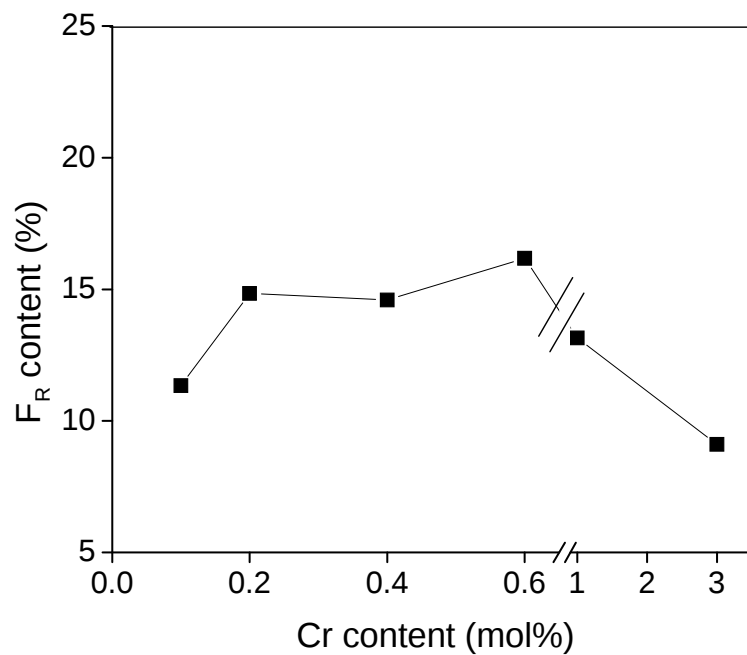
จากการวิเคราะห์การเกิดเฟสเพรอฟสไกต์ตามรูปที่ 4.14 ของเซรามิกส์ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ 3 mol% Nb_2O_5 และ 0.1 mol%, 0.2 mol%, 0.4 mol%, 0.6 mol%, 1 mol% และ 3 mol% Cr_2O_3 เกิดเฟสร่วมของรอมบอฮีดรอนเฟส (rhombohedral) และเตตระโกนอลเฟส (tetragonal) ตาม JCPDS ลำดับเลขที่ 73-2022 และ 70-4264 เมื่อพิจารณาการเกิดเฟสร่วมของรอมบอฮีดรอนเฟส (rhombohedral) และเตตระโกนอลเฟส (tetragonal) จะพิจารณาจาก lattice index (020) สำหรับรอมบอฮีดรอนเฟส ส่วนเตตระโกนอลเฟส จะพิจารณาจาก lattice index (002) และ (200) ดังรูปที่ 4.15 และ 4.16 พบว่าเปอร์เซ็นต์ของรอมบอฮีดรอนเฟส มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในช่วงการเจือ Cr_2O_3 ในช่วง 0.1-0.6 mol แต่มีแนวโน้มลดลงเมื่อมีการเจือเพิ่มขึ้นในช่วง 1-3 mol%



รูปที่ 4.14 แสดงการเกิดเฟสเพรอฟสไกต์ของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ 3 mol% Nb_2O_5 และ 0.1 mol%, 0.2 mol%, 0.4 mol%, 0.6 mol%, 1 mol% และ 3 mol% Cr_2O_3



รูปที่ 4.15 แสดงการพิจารณา lattice index (020) สำหรับรอมบออีตรอนเฟส และเตตระโกนอลเฟส
พิจารณาจาก lattice index (002) และ (200) ของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่เจือ Nb_2O_5 และ Cr_2O_3

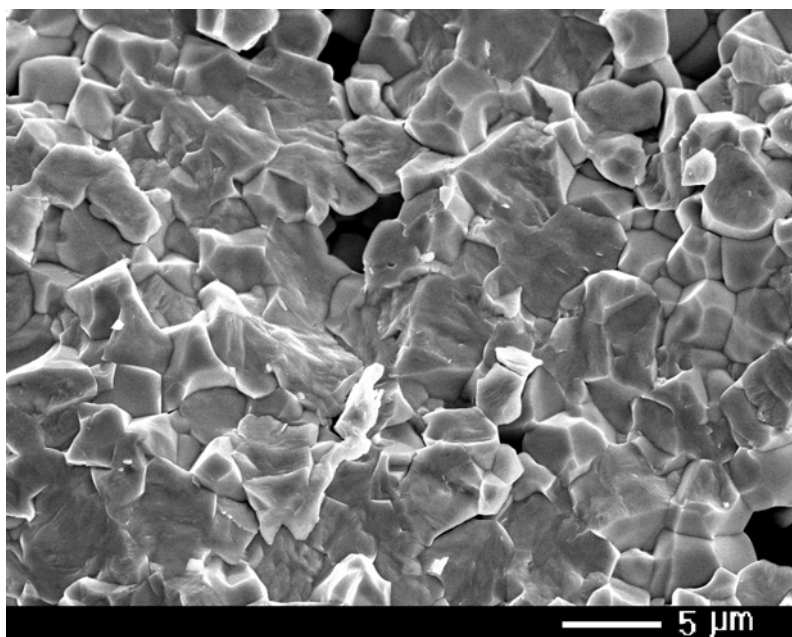


รูปที่ 4.16 แสดงผลการแปรค่าการเจือของ Cr_2O_3 ต่อการเกิดรอมบออีตรอลเฟส

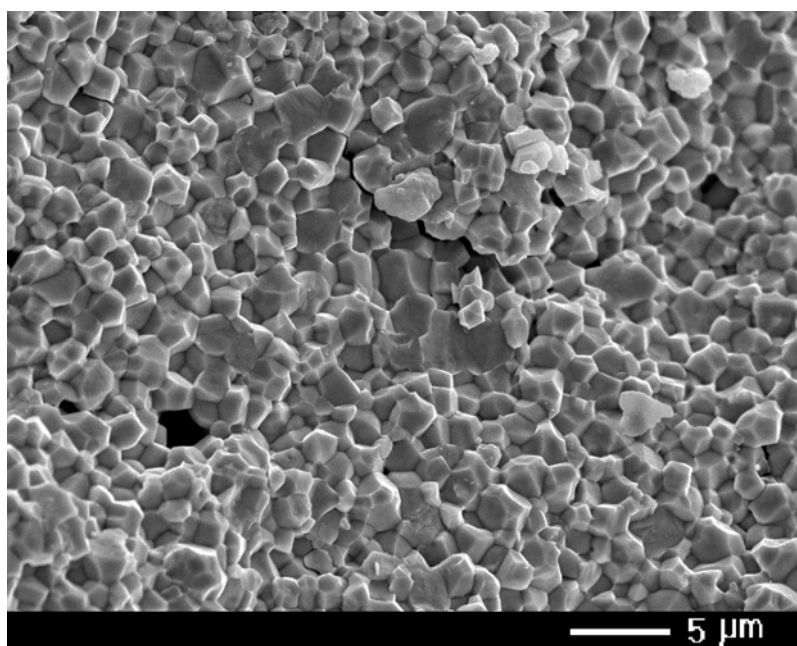
จากผลของรอมบออีตรอลเฟส มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในช่วงการเจือ Cr_2O_3 ในช่วง 0.1- 0.6 mol แต่มีแนวโน้มลดลงเมื่อมีการเจือเพิ่มขึ้นในช่วง 1-3 mol% นั้น ได้มีการรายงานวาทัง Cr_2O_3 และ Nb_2O_5 ทำให้เกิดรอมบออีตรอลเฟสทั้งคู่ โดยในกรณีของ Cr_2O_3 นั้น ทำให้เกิด oxygen vacancies ซึ่งทำให้เซลล์เกิดการบิดรูปไปสู่รอมบออีตรอลเฟส ส่วนในกรณีของ Nb_2O_5 นั้นการเกิดรอมบออีตรอลเฟสนั้นเป็นผลจากแรงทางไฟฟ้าของ NbO_6 ออกตระอีตรอล [12] จึงทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของรอมบออีตรอลเฟสในช่วงต้น แต่เมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือมากขึ้นกับลดปริมาณรอมบออีตรอลเฟส คาดว่าเป็นผลมาจากการชดเชยกันระหว่างประจุระหว่างสารเจือตัวให้และสารเจือตัวรับ ที่ทำให้เกิดการลดลงของ oxygen vacancies จึงเป็นผลให้ลดปริมาณรอมบออีตรอลเฟส

4.6 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลทรรศน์ของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือร่วม Nb_2O_5 และ Cr_2O_3

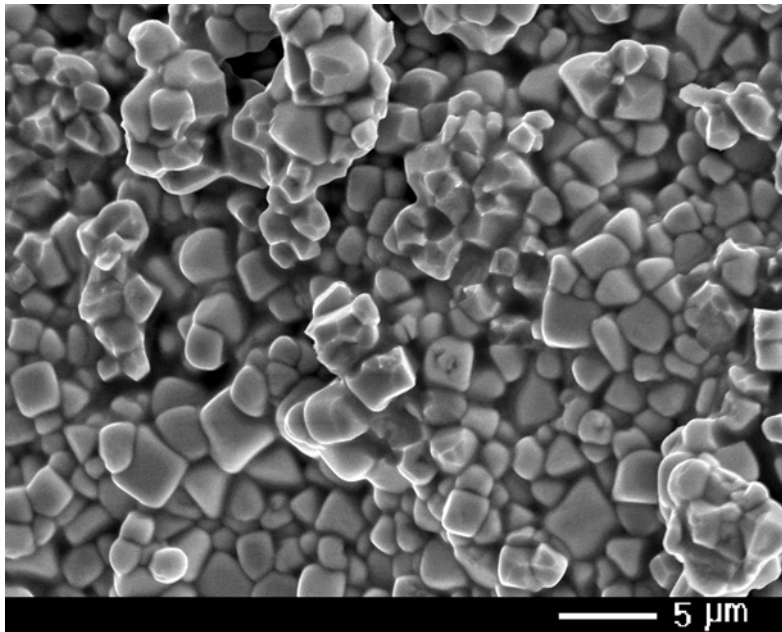
จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลทรรศน์ของเม็ดเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ 3 mol% Nb_2O_5 และ Cr_2O_3 0.1 mol%, 0.2 mol%, 4 mol%, 0.6 mol%, 1 mol% และ 3 mol% โดยเลือกความเข้มข้นของการเจือคือ 0.2 mol%, 0.6 mol%, 1 mol% และ 3 mol% เพื่อเป็นตัวแทนของการศึกษาลักษณะของเกรนของเซรามิกและรูพรุนที่เกิดขึ้น โดยใช้ Scanning electron microscope (SEM) ดังรูปที่ 4.17 พบว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ Cr (III) ออกไซด์ เกรนของเซรามิกมีแนวโน้มลดขนาดลง ดังรูปที่ 4.15 (a)-(b) และเมื่อเพิ่มปริมาณของ Cr (III) ออกไซด์ต่อไปกลับมีการโตของเกรนขึ้น ดังรูปที่ 4.15 (c)-(d) จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้ Scanning electron microscope (SEM) ตามลักษณะที่เกิดขึ้นนี้ คาดว่าปริมาณการเจือ Cr (III) ออกไซด์ จำนวนน้อยนั้น ผลของการลดลงของเกรนเซรามิกนั้น เป็นผลเนื่องมาจาก Nb_2O_5 และ Cr_2O_3 เนื่องจากทั้งสองทำหน้าที่ยับยั้งการโตของเกรนเซรามิก [18-19] แต่เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือเพิ่มขึ้น Cr (III) ออกไซด์ เพิ่มมากขึ้น คาดว่าเป็นผลมาจากการชดเชยกันระหว่างประจุระหว่างสารเจือตัวให้และสารเจือตัวรับ ที่ทำให้เกิดการลดลงของปริมาณเฟสที่กีดกันการการโตของเกรนเซรามิก



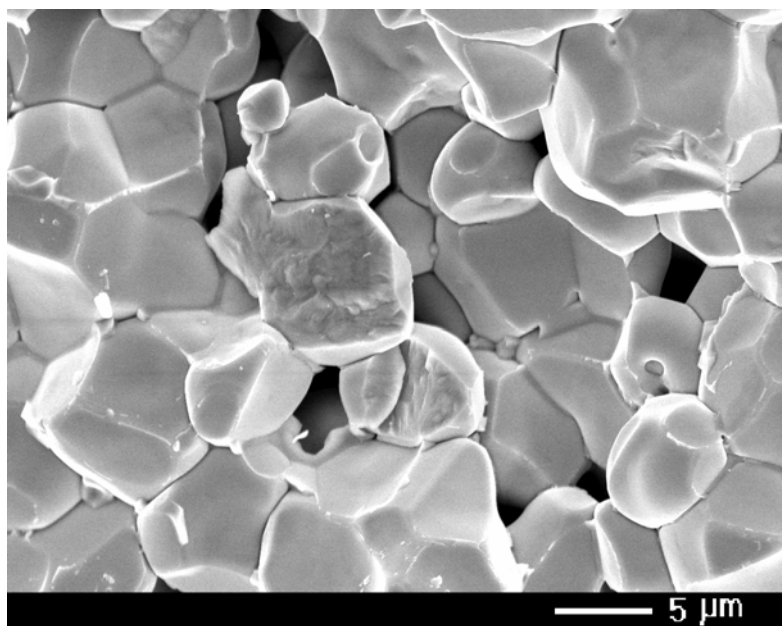
(a)



(b)



(c)

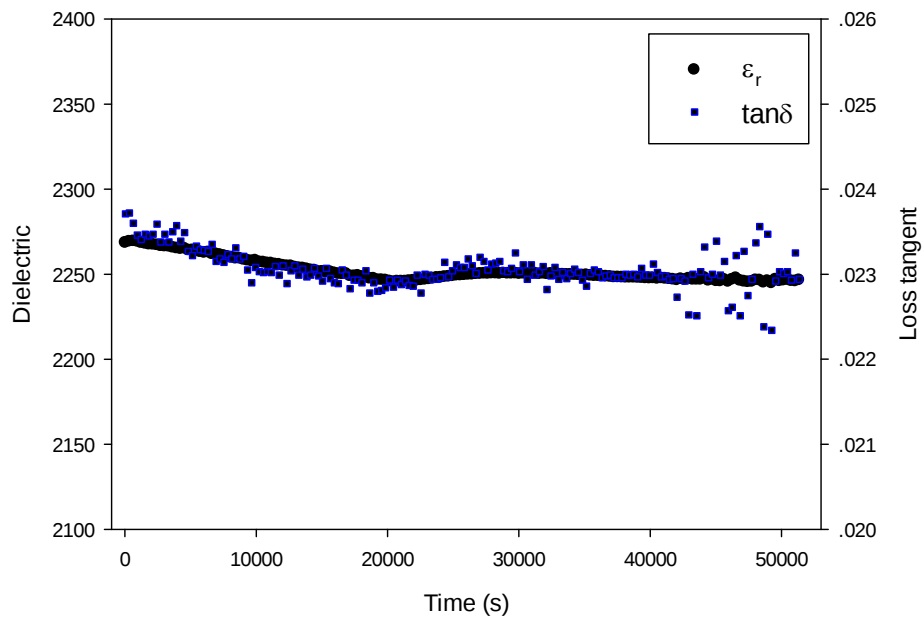


(d)

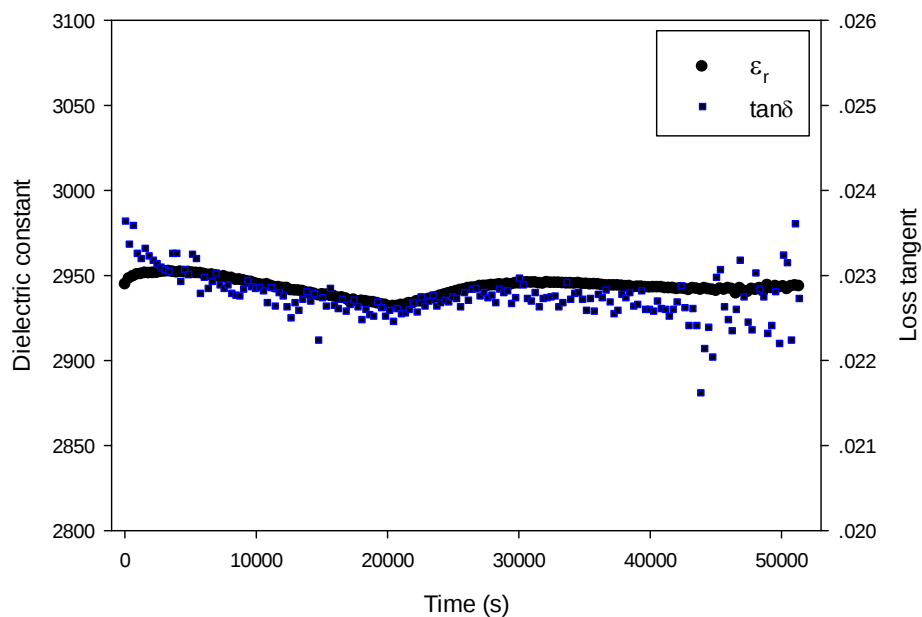
รูปที่ 4.17 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Nb (V) ออกไซด์ 3 mol % และ Cr (III) ออกไซด์ (a) 0.2 mol%, (b) 0.6 mol%, (c) 1 mol% และ (d) 3 mol%

4.7 การวิเคราะห์ค่าไดอิเล็กตริกของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือร่วม Nb_2O_5 และ Cr_2O_3

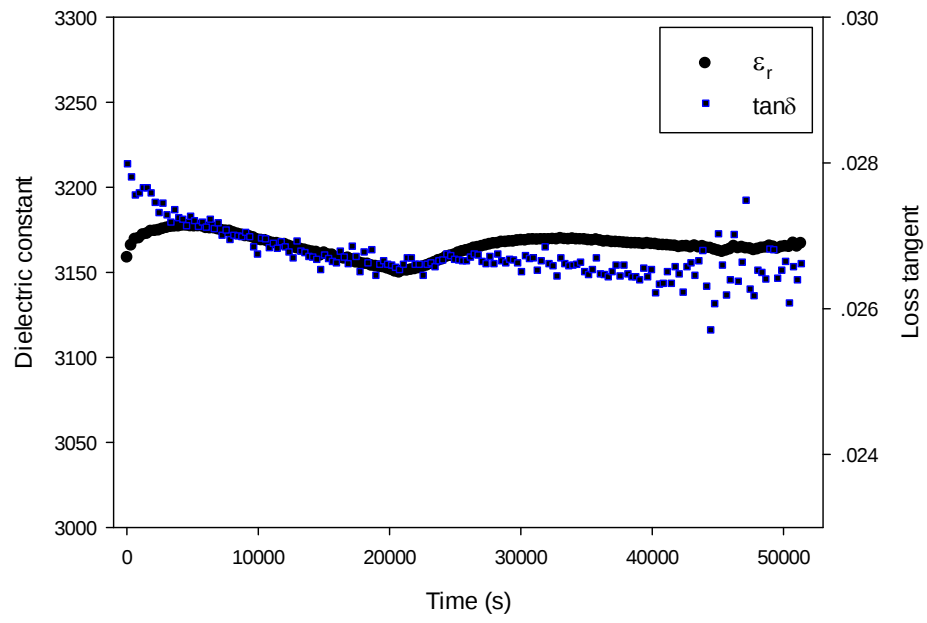
จากผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กตริกต่อการเปลี่ยนแปลงตามเวลา ณ ความถี่ 50 Hz หลังจากลดอุณหภูมิลงมาจากอุณหภูมิแช่ 600 °C นาน 2 ชั่วโมง มายังอุณหภูมิห้อง พบว่าสมบัติไดอิเล็กตริกของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือร่วม Nb_2O_5 และ Cr_2O_3 เกิดการเสื่อมตามอายุทุกปริมาณการเจือ แสดงดังรูปที่ 4.18 (a) - (f)



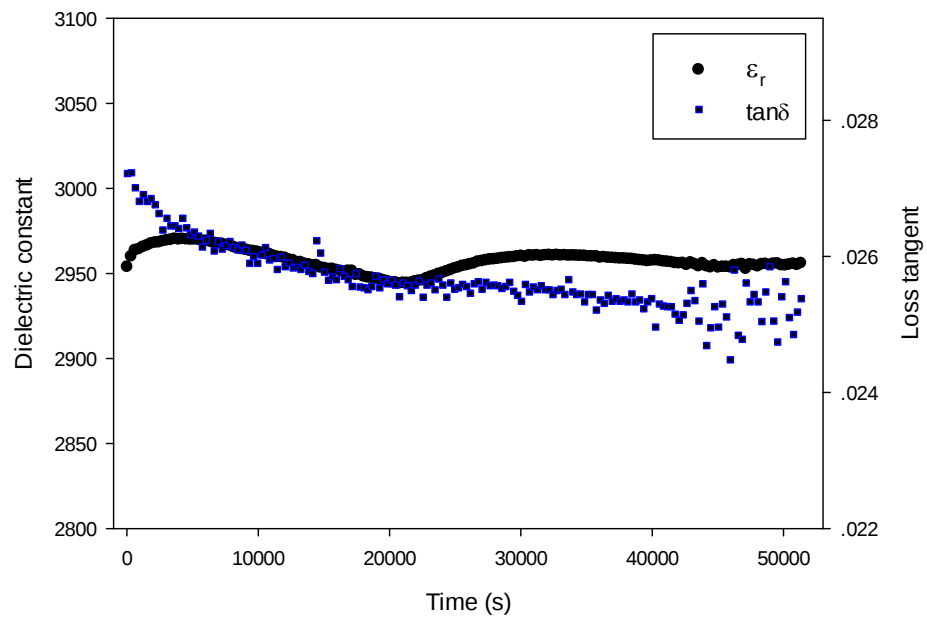
(a)



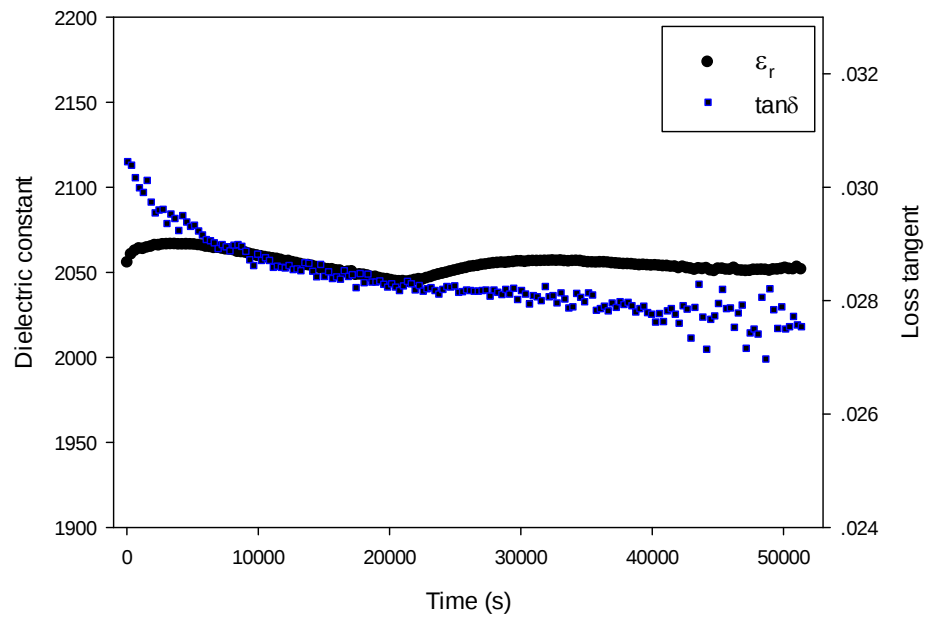
(b)



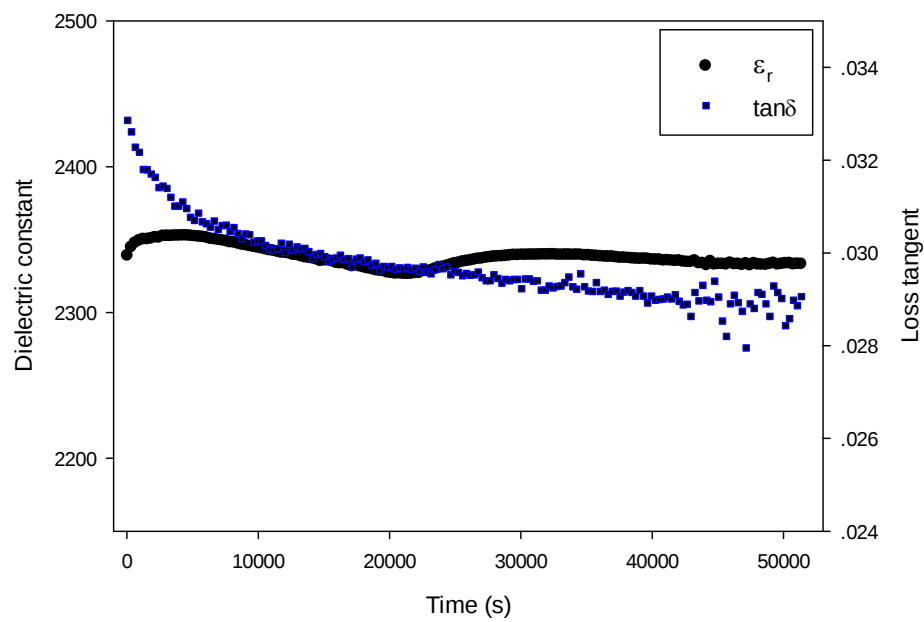
(c)



(d)

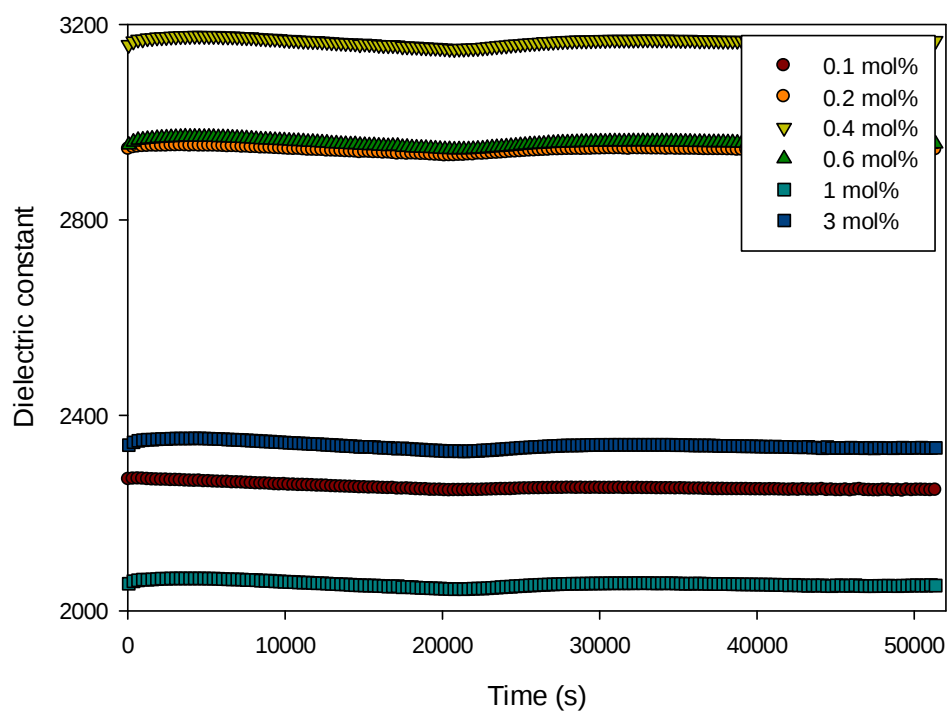


(e)

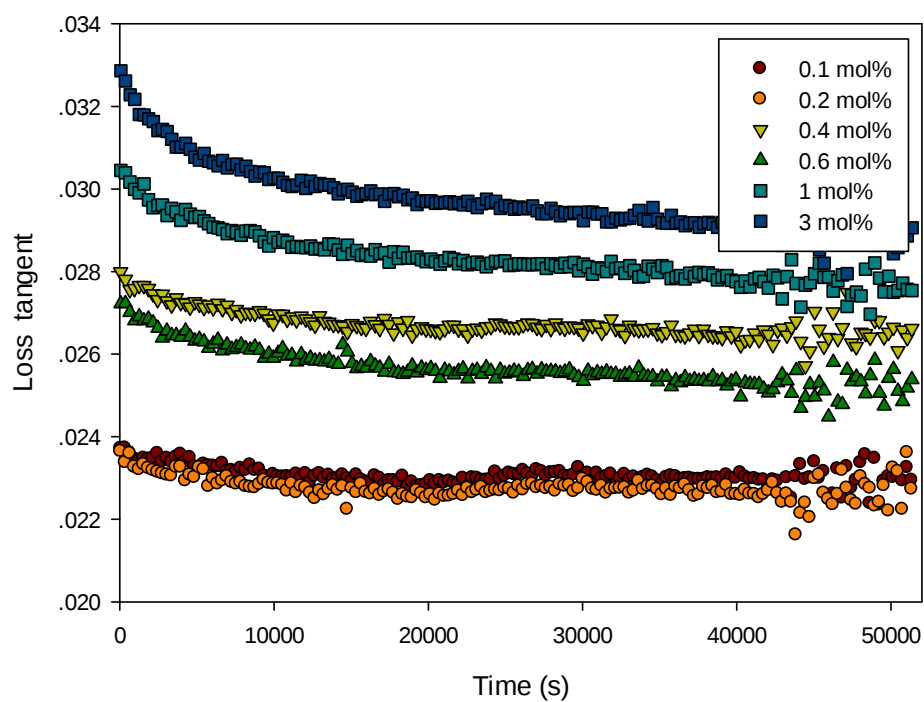


(f)

รูปที่ 4.18 แสดงการเสื่อมตามอายุของค่า Dielectric constant และค่า Loss tangent ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือร่วม Nb_2O_5 และ Cr_2O_3 (a) 0.1 mol%, (b) 0.2 mol%, (c) 0.4 mol% และ (d) 0.6 mol% (e) 1 mol%, (f) 3 mol%



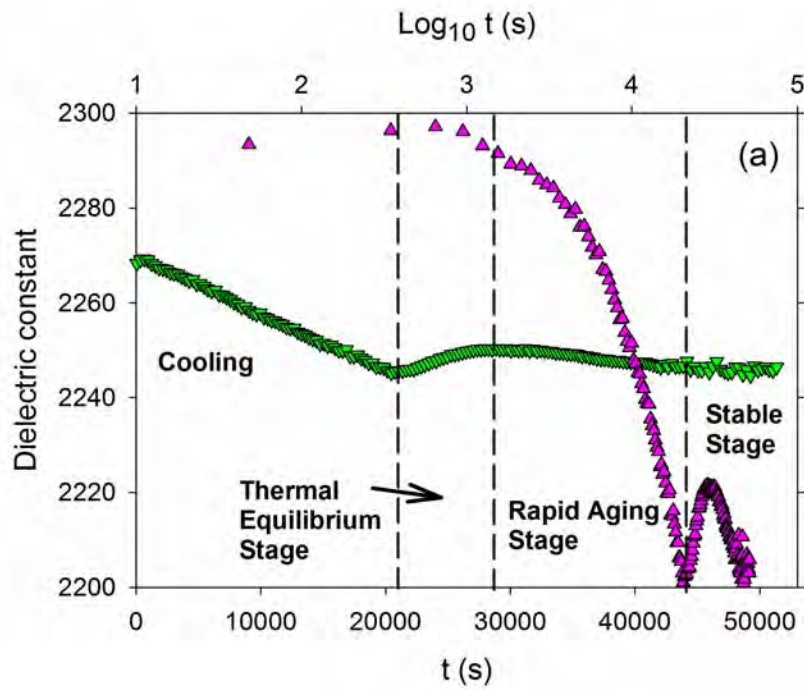
(a)



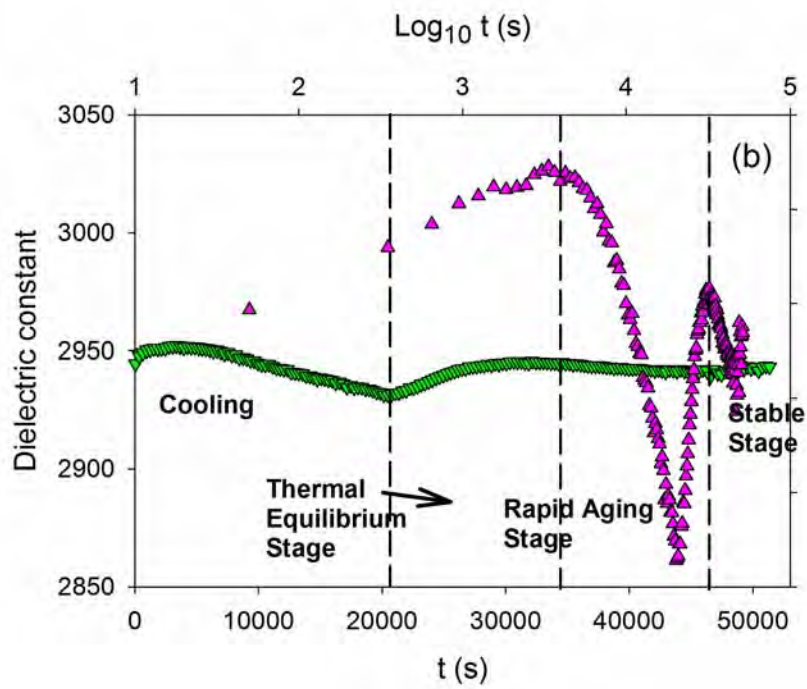
(b)

รูปที่ 4.19 แสดงการเปรียบเทียบ (a) ค่าคงตัวไดอิเล็กทริก และ (b) ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ของ สารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือรวม Nb_2O_5 และ Cr_2O_3 ที่แปรค่า ตามเวลา ณ ความถี่ 50 Hz

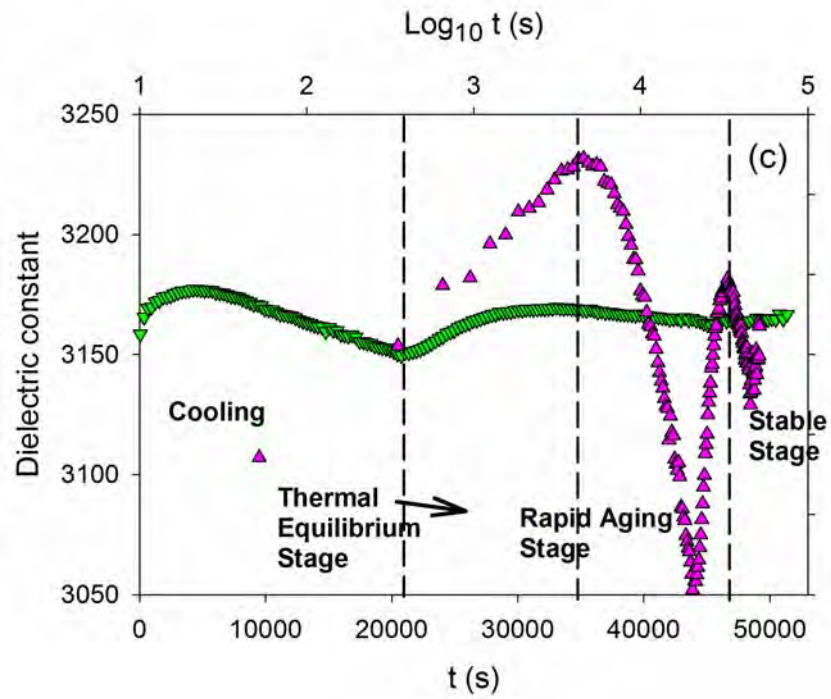
จากรูปที่ 4.19 (a) เมื่อพิจารณาการเสื่อมตามอายุ พบว่าเกิดการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในช่วง cooling stage แล้วค่อยๆลดลง แบบรีแลกเซอร์เฟรโรอิเล็กทริก ดังรูปที่ 4.20 (a) - (f)



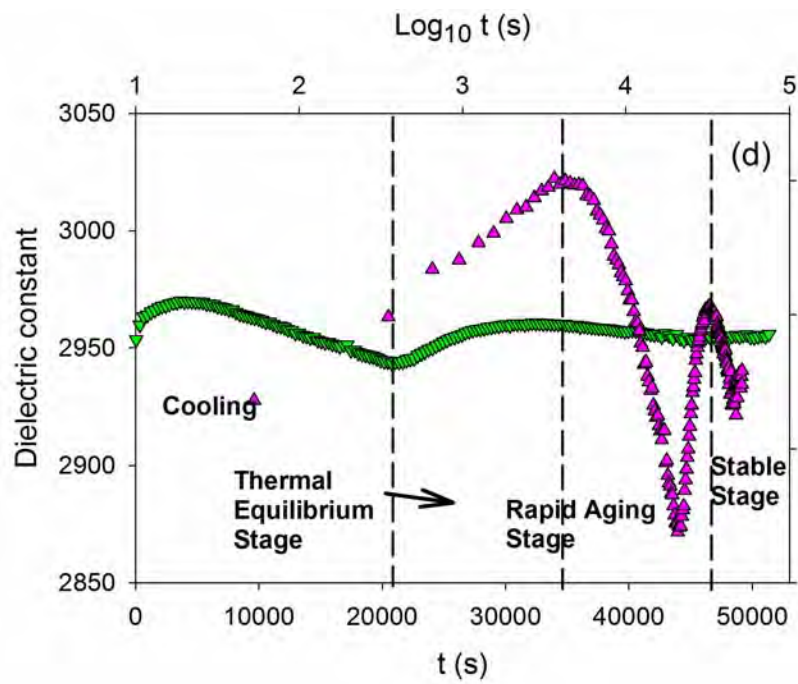
(a)



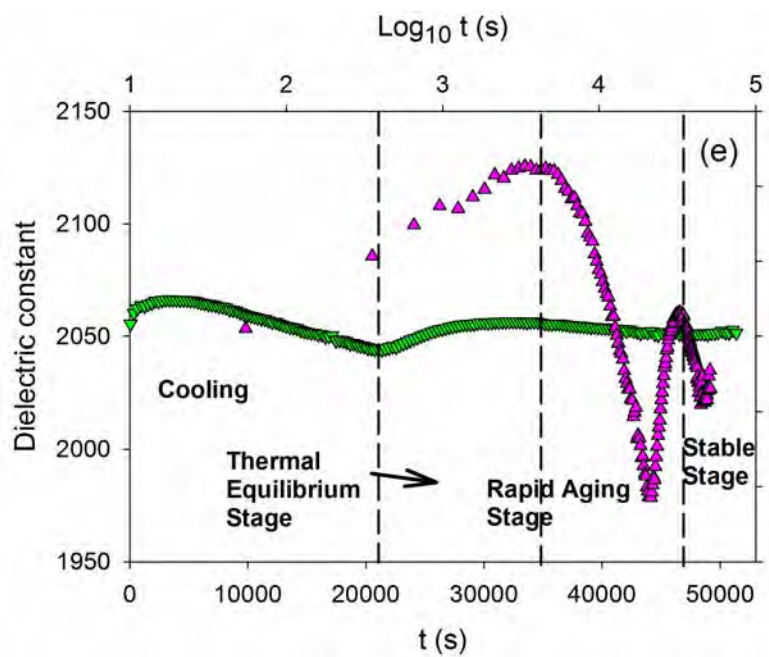
(b)



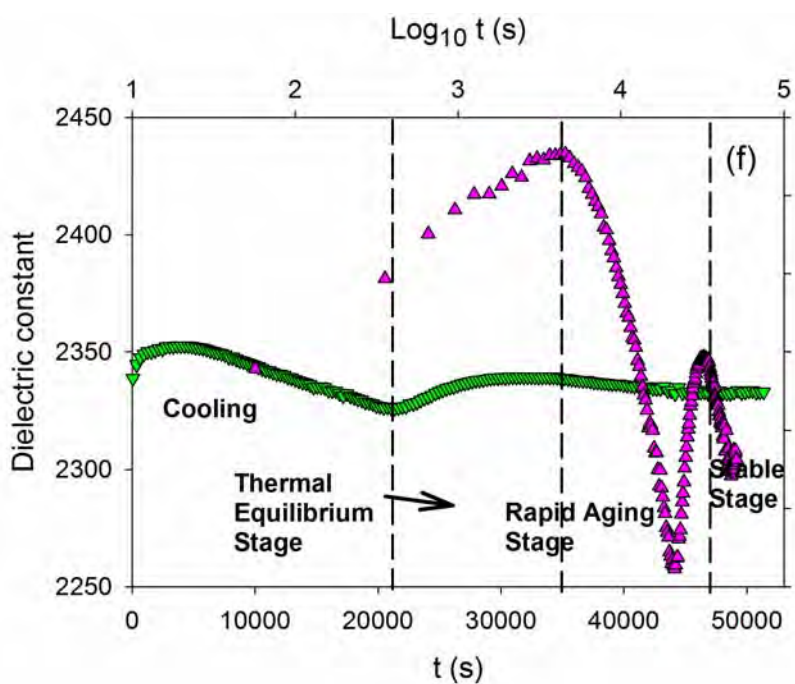
(c)



(d)



(e)



(f)

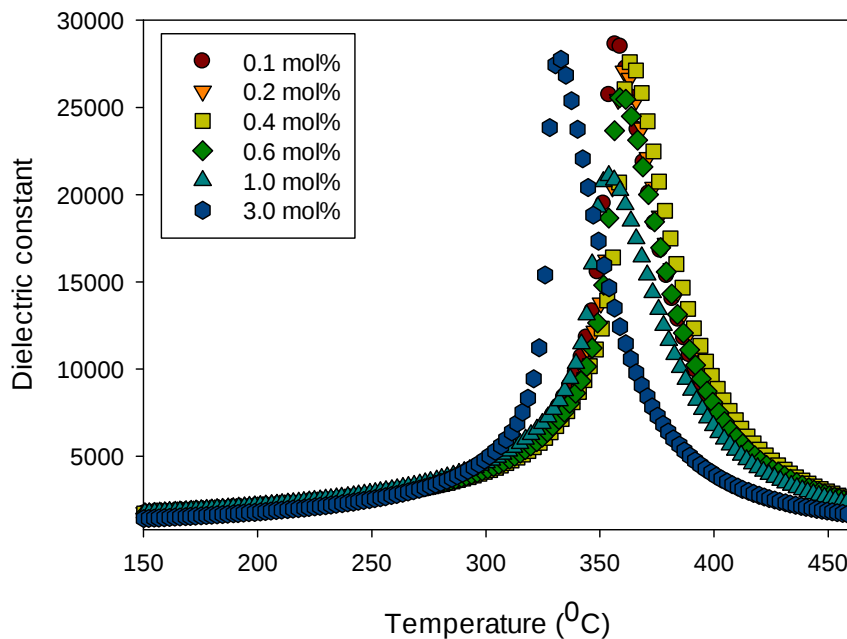
รูปที่ 4.20 แสดงการเสื่อมตามอายุของค่า Dielectric constant และค่า Loss tangent บนฐานเวลา
ลอการิทึม ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททานต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือรวม Nb_2O_5 และ
 Cr_2O_3 (a) 0.1 mol%, (b) 0.2 mol%, (c) 0.4 mol% และ (d) 0.6 mol% (e) 1 mol%, (f) 3 mol%
(ปลายสัญลักษณ์สามเหลี่ยมชี้ไปหาแกนฐานเวลา)

เมื่อนำข้อมูลการเสื่อมตามอายุของการเสื่อมตามอายุบนฐานเวลาลอการิทึมมาพิจารณา ซึ่งสรุปตามการเลือกเส้นกราฟที่เหมาะสมกับข้อมูล (Curve Fitting) โดยพิจารณาช่วง Stable stage ดังตารางที่ 4.3

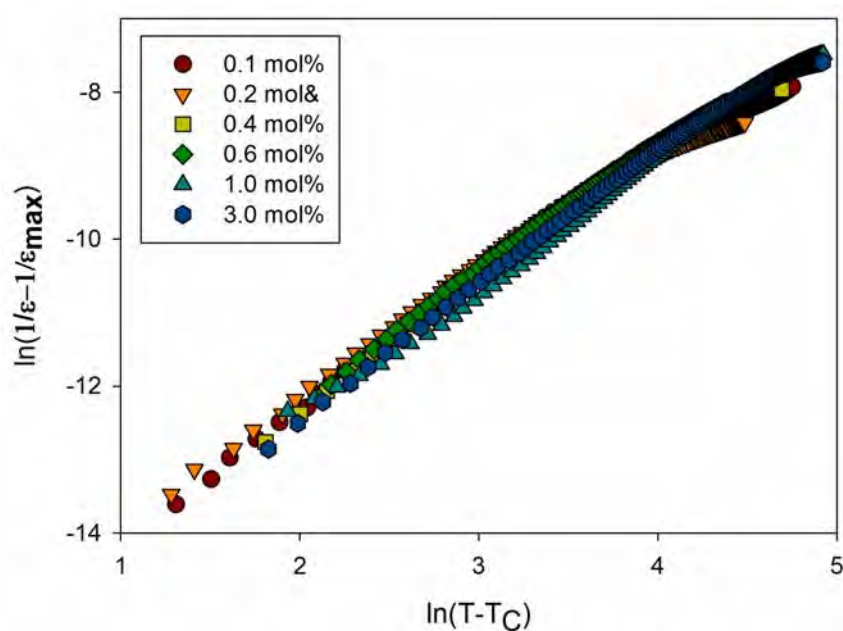
ตารางที่ 4.3 แสดงผลการ Fitting curve ในช่วง Stable stage ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือรวม Nb_2O_5 และ Cr_2O_3

Cr mol (%)	ϵ_0	A
0.1	2,349	-9.577
0.2	3,061	-11.177
0.4	3,372	-19.458
0.6	3,175	-20.643
1.0	2,204	-14.281
3.0	2,509	-16.335

โดยการพิจารณาเช่นเดียวกันกับในกรณีของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr_2O_3 เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงค่า Dielectric constant ไปตามอุณหภูมิ ดังรูปที่ 4.21 และพิจารณาค่า Dielectric constant บนฐานลอการิทึม และบนฐานอุณหภูมิ ลอการิทึม ดังรูปที่ 4.22



รูปที่ 4.21 แสดงค่า Dielectric constant ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือรวม Nb (V) ออกไซด์ และ Cr (III) ออกไซด์



รูปที่ 4.22 แสดงค่า Dielectric constant บนฐานลอการิทึม และบนฐานอุณหภูมิลอการิทึมของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนต ไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือรวม Nb (V) ออกไซด์ และ Cr (III) ออกไซด์

ซึ่งเมื่อเลือกเส้นกราฟที่เหมาะสมกับข้อมูล (Curve Fitting) ตามสมการที่ (2) ได้ผลดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงผลการ Fitting curve ค่า Dielectric constant บนฐานลอการิทึม และบนฐานอุณหภูมิลอการิทึมของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนต ไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือรวม Nb (V) ออกไซด์ และ Cr (III) ออกไซด์

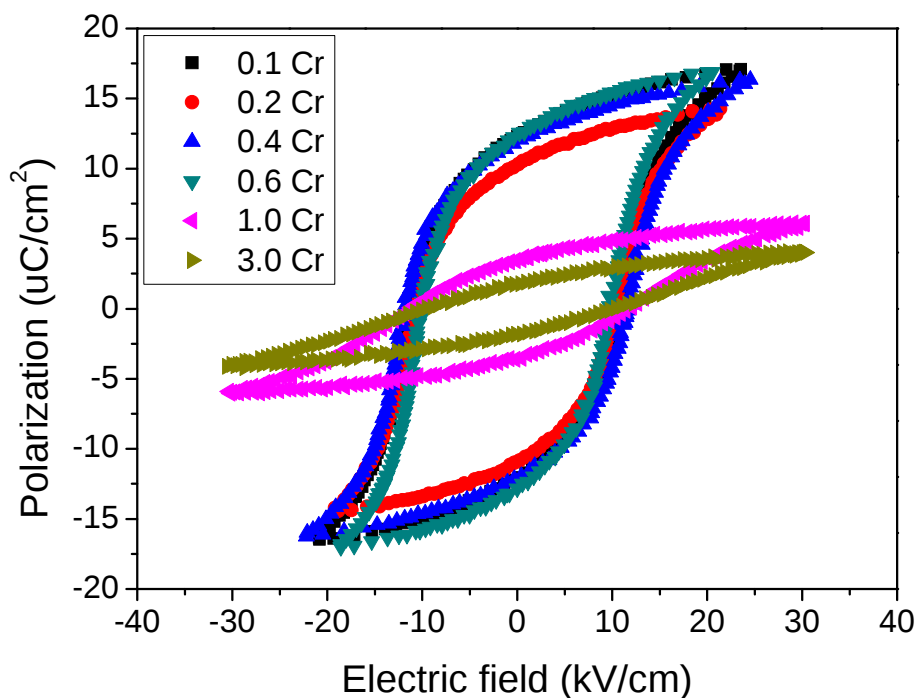
Cr mol (%)	T_C	$\epsilon_{\max}$	γ
0.1	357.8	28,761	1.596
0.2	360.5	27,089	1.726
0.4	363.1	27,594	1.700
0.6	360.1	25,664	1.609
1.0	353.9	21,093	1.641
3.0	331.6	27,830	1.621

เมื่อพิจารณาค่า diffuseness coefficient พบว่า สารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือรวม Nb (V) ออกไซด์ และ Cr (III) ออกไซด์ แสดงพฤติกรรมแบบ

diffuse phase transition เช่นเดียวกันกับสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr (III) ออกไซด์ ซึ่งสอดคล้องกับพฤติกรรมการเสื่อมตามอายุที่เป็นไปตามแบบรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

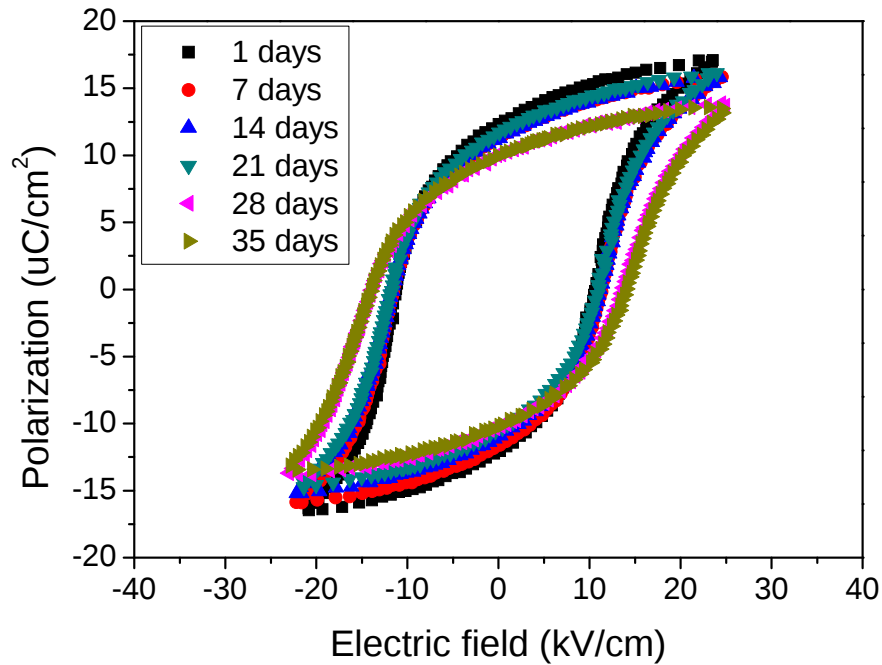
4.8 การวิเคราะห์ห้วงวนฮีสเทอรีซิสของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือร่วม Nb_2O_5 และ Cr_2O_3

การวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกต่อการเปลี่ยนแปลงตามเวลา ณ ความถี่ 50 Hz หลังจากลดอุณหภูมิลงมาจากอุณหภูมิแช่ 600 °C นาน 2 ชั่วโมง มายังอุณหภูมิห้อง ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือร่วม 3 mol% Nb_2O_5 และ Cr_2O_3 0.1 mol%, 0.2 mol%, 0.4 mol%, 0.6 mol%, 1 mol% และ 3 mol% โดยเมื่อเปรียบเทียบวงวนฮีสเทอรีซิสของสารเซรามิกในแต่ละความเข้มข้นของการเจือ หลักจากที่ลดอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องในทันที พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือมากขึ้น วงวนฮีสเทอรีซิสแสดงแนวโน้มของสมบัติทางฮาร์ด คือเกิดการลดลงของโพลาริเซชันหลงเหลือ และมีการเพิ่มขึ้นของสนามลบล้าง ดังรูปที่ 4.23

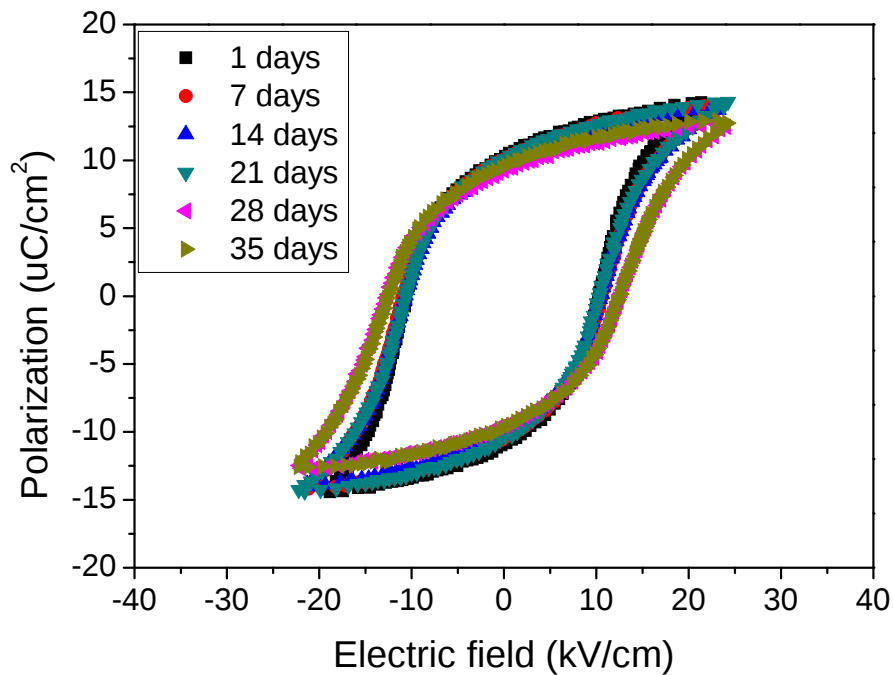


รูปที่ 4.23 แสดงวงวนฮีสเทอรีซิส ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ มีการเจือร่วม 3 mol% Nb_2O_5 และ Cr (III) ออกไซด์ 0.1 – 3 mol % ที่แปรค่าตามเวลา ณ ความถี่ 50 Hz

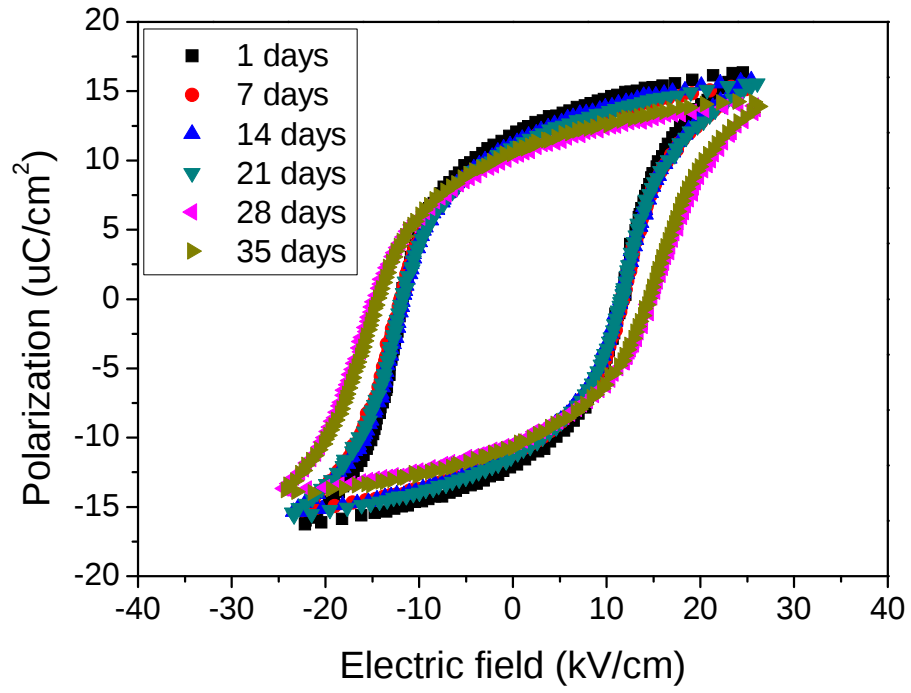
เมื่อพิจารณาการเสื่อมตามอายุของแต่ละปริมาณการจี้ พบว่าโพลาริเซชันลดลงตามเวลาทุกปริมาณการจี้ ซึ่งแสดงการเสื่อมตามเวลาอย่างต่อเนื่องในช่วง 5 สัปดาห์ หลังจากลดอุณหภูมิลงมาจากอุณหภูมิแช่ 600 °C มายังอุณหภูมิห้อง โดยแสดงดังรูปที่ 4.24 (a) - (f)



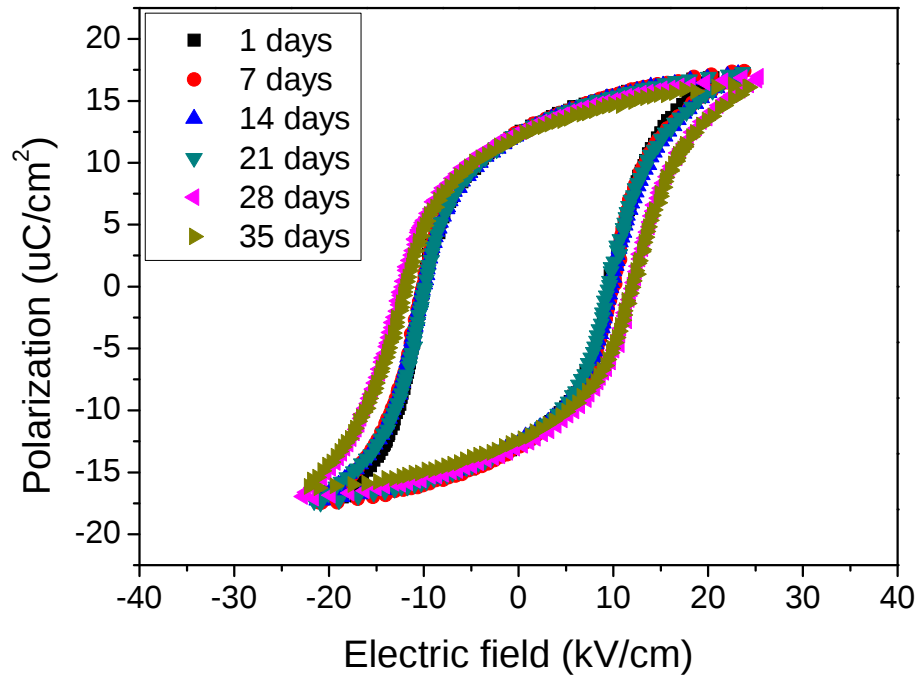
(a)



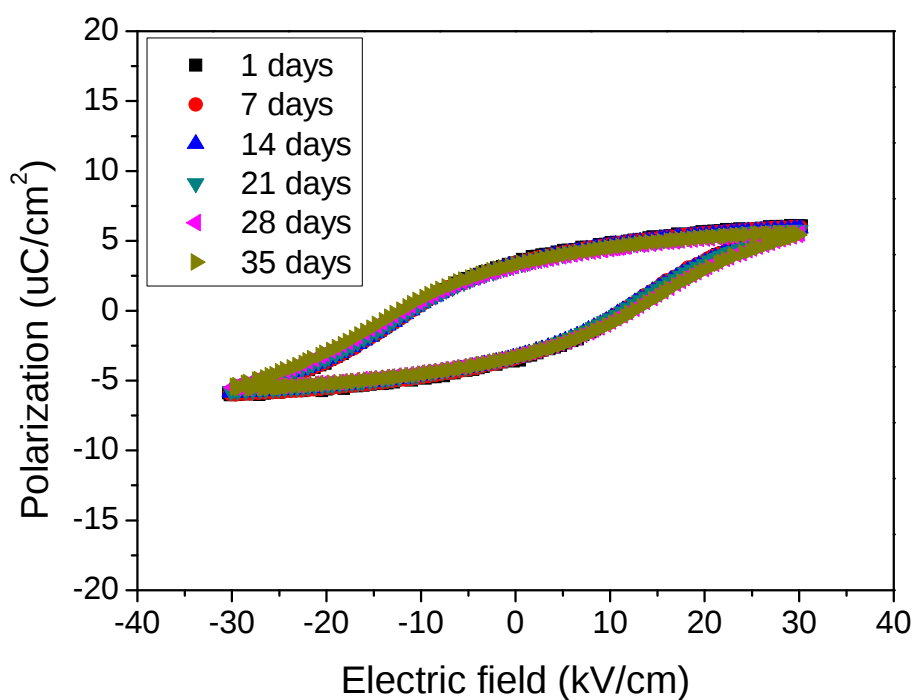
(b)



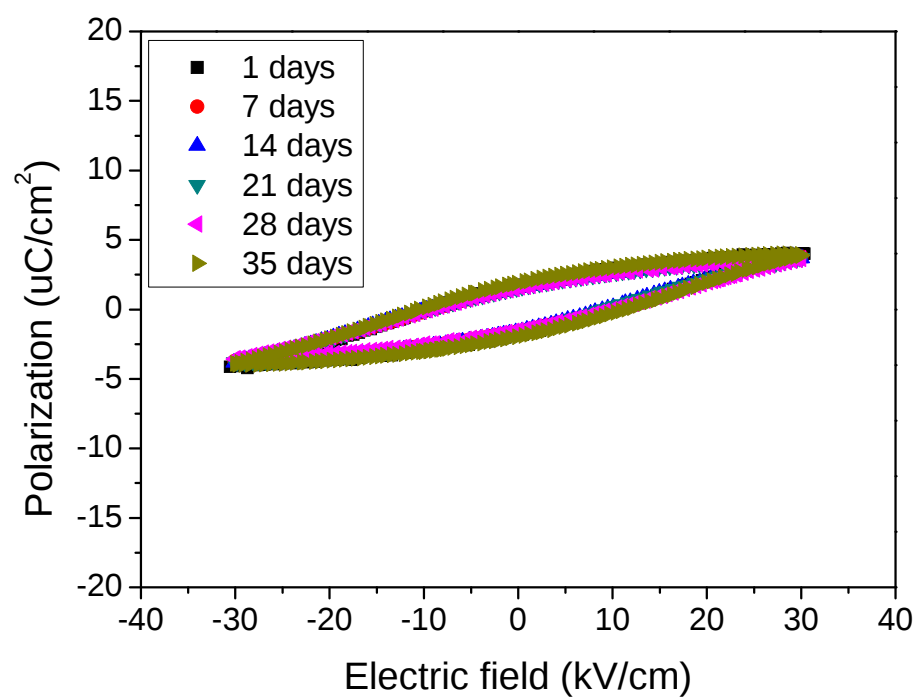
(c)



(d)



(e)



(f)

รูปที่ 4.24 แสดงเส้นตามอายุของวงวนฮีสเทอรีซิส ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ มีการเจือรวม 3 mol% Nb_2O_5 และ Cr (III) ออกไซด์ (a) 0.1 mol%, (b) 0.2 mol%, (c) 0.4 mol%, (d) 0.6 mol%, (e) 1 mol% และ (f) 3 mol%

บทที่ 5

สรุป

5.1 การวิเคราะห์เซรามิกส์ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr_2O_3

จากผลการวิเคราะห์การเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ของเซรามิกส์ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ Cr_2O_3 0.1 mol%, 0.2 mol%, 4 mol%, 0.6 mol%, 1 mol% และ 3 mol% พบว่าเปอร์เซ็นต์ของรอมบออีตรอลเฟส มีแนวโน้มลดลงในช่วงการเจือ Cr_2O_3 ในช่วง 0.1- 0.6 mol% และเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเจือ Cr_2O_3 ในช่วง 0.6 - 1 mol% และกลับลดลงอีกครั้งเมื่อมีการเจือ 3 mol% คาดว่าอาจเกิดเฟส Pb_2CrO_5 ซึ่งจะให้ Cr^{+6} ไอออน ซึ่งทำให้ ไอออนนี้ทำตัวเป็น สารเจือตัวให้ (donor) ซึ่งเป็นแนวโน้มที่เป็นไปในทางเดียวกันกับการเพิ่มขึ้นของรอมบออีตรอลเฟส ส่วนในกรณีที่มีการเจือมากขึ้นและเกิดการลดลงของเฟสรอมบออีตรอลเฟสนั้น คาดว่าเนื่องจากเกิด oxygen vacancies ซึ่งทำให้เกิดกระบวนการชดเชยประจุจากการแทนที่ ของ Cr^{+3}

การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค พบว่าขนาดของเกรนเซรามิกมีแนวโน้มลดลงและจำนวนของรูพรุนมีจำนวนมากขึ้น จากลักษณะที่เกิดขึ้นนี้ คาดว่า Cr^{+3} ทำหน้าที่ยับยั้งการโตของเกรนเซรามิก ซึ่งการยับยั้งการโตของเกรนนี้มักเกิดจากการที่สารเจือที่นั้นถูกกันออกไปจากตัวเกรน จึงไปตกอยู่ที่บริเวณขอบเกรน จึงทำให้การโตของเกรนเป็นไปได้ยากขึ้น

การวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกต่อการเปลี่ยนแปลงตามเวลา ณ ความถี่ 50 Hz หลังจากลดอุณหภูมิลงมาจากอุณหภูมิแช่ 600 °C นาน 2 ชั่วโมง มายังอุณหภูมิห้อง พบว่าลักษณะการเสื่อมตามอายุแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มตามปริมาณการเจือ Cr (III) ออกไซด์ โดยกลุ่มการเจือ Cr (III) ออกไซด์ 0.1 – 0.6 mol % เกิดการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างรวดเร็วในช่วงต้น แล้วค่อยๆลดลงอย่างค่อยเป็นค่อยไป ส่วน ช่วงการเจือ Cr (III) ออกไซด์ 1 mol % และ 3 mol % เกิดการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในช่วงต้น แล้วค่อยๆลดลงอย่างค่อยเป็นค่อยไปเช่นกัน :ซึ่งลักษณะการเสื่อมตามอายุในทั้งสองกลุ่มการเจือนี้ มีลักษณะการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกันในค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก จากผลการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก หากนำข้อมูลการเสื่อมตามอายุของการเสื่อมตามอายุมาพิจารณาเปรียบเทียบกับพื้นฐานปกติและพื้นฐานเวลาลอการิทึมจะได้ลักษณะการเปลี่ยนแปลงแบบบริแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กทริก และอัตราการลดลงของการเสื่อมตามอายุในช่วง Stable stage มีแนวโน้มลดลงในช่วงแรก คาดว่าเกิดจากการเกิด Cr^{+5} หรือ Cr^{+6} เมื่อแทนที่ Zr^{+4} หรือ Ti^{+4} ทำให้เกิด Pb vacancy ซึ่งทำให้ลดการเสื่อมตามอายุ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือจะทำให้เกิด Cr^{+3} ซึ่งทำให้เกิด Oxygen vacancy ที่เพิ่มการเสื่อมตามอายุ

การวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกต่อการเปลี่ยนแปลงตามเวลา ณ ความถี่ 50 Hz หลังจากลดอุณหภูมิลงมายังอุณหภูมิห้อง เมื่อเปรียบเทียบววงวนฮีสเทอรีซิสของสารเซรามิกในแต่ละความเข้มข้นของการเจือ หลักจากที่ลดอุณหภูมิลงมายังอุณหภูมิห้องในทันที พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือมากขึ้น ววงวนฮีสเทอรีซิสแสดงแนวโน้มของสมบัติทางฮาร์ด คือเกิดการลดลงของโพลาริเซชันหลงเหลือ และมีการ

เพิ่มขึ้นของสนามลบล่าง และเมื่อพิจารณาการเสื่อมตามอายุของแต่ละปริมาณการเจือ พบว่าโพลาริเซชันลดลงตามเวลาทุกปริมาณการเจือ

5.2 การวิเคราะห์เซรามิกส์ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือร่วม Nb_2O_5 และ Cr_2O_3

จากการวิเคราะห์การเกิดเฟสเพอร์อฟสไกต์ของเซรามิกส์ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ที่มีการเจือ 3 mol% Nb_2O_5 และ 0.1 mol%, 0.2 mol%, 0.4 mol%, 0.6 mol%, 1 mol% และ 3 mol% Cr_2O_3 พบว่าเปอร์เซ็นต์ของรอมบออีตรอลเฟส มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในช่วงการเจือ Cr_2O_3 ในช่วง 0.1- 0.6 mol แต่มีแนวโน้มลดลงเมื่อมีการเจือเพิ่มขึ้นในช่วง 1-3 mol% เนื่องด้วยทั้ง Cr_2O_3 และ Nb_2O_5 ทำให้เกิดรอมบออีตรอลเฟสทั้งคู่ โดยในกรณีของ Cr_2O_3 นั้น ทำให้เกิด oxygen vacancies ซึ่งทำให้เซลล์เกิดการบิดรูปไปสู่รอมบออีตรอลเฟส ส่วนในกรณีของ Nb_2O_5 นั้นการเกิดรอมบออีตรอลเฟสนั้นเป็นผลจากแรงทางไฟฟ้าของ NbO_6 ออกตระอีตรอล แต่เมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือมากขึ้นกับลดปริมาณรอมบออีตรอลเฟส คาดว่าเป็นผลมาจากการชดเชยกันระหว่างประจุระหว่างสารเจือตัวให้และสารเจือตัวรับ ที่ทำให้เกิดการลดลงของ oxygen vacancies

การวิเคราะห์โครงสร้างจุลทรรศน์ของเม็ดเซรามิก พบว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ Cr (III) ออกไซด์ เกรนของเซรามิกมีแนวโน้มลดขนาดลง และเมื่อเพิ่มปริมาณของ Cr (III) ออกไซด์ ต่อไปกลับมีการโตของเกรนขึ้น ตามลักษณะที่เกิดขึ้นนี้ คาดว่าผลของการลดลงของเกรนเซรามิกนั้น เป็นผลเนื่องมาจาก Nb_2O_5 และ Cr_2O_3 เนื่องด้วยทั้งสองทำหน้าที่ยับยั้งการโตของเกรนเซรามิก [แต่เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือเพิ่มขึ้น Cr (III) ออกไซด์ เพิ่มมากขึ้น คาดว่าเป็นผลมาจากการชดเชยกันระหว่างประจุระหว่างสารเจือตัวให้และสารเจือตัวรับ ที่ทำให้เกิดการลดลงของปริมาณเฟสที่กีดกันการการโตของเกรนเซรามิก

การวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกต่อการเปลี่ยนแปลงตามเวลา ณ ความถี่ 50 Hz หลังจากลดอุณหภูมิลงมายังอุณหภูมิต่ำ พบว่าอัตราการลดลงของการเสื่อมตามอายุในช่วง Stable stage มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในช่วงแรก คาดว่าเกิดจากการที่เกิด Complex defect dipole จากการเจือร่วม Nb_2O_5 และ Cr_2O_3 และอาจเกิดจากผลของเฟส Pb_2CrO_5 ร่วมด้วย แต่เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือทำให้เกิดการชดเชยกันระหว่างประจุระหว่างสารเจือตัวให้และสารเจือตัวรับซึ่งลดการเกิด Oxygen vacancy จึงทำให้อัตราการเสื่อมตามอายุลดลง

การวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกต่อการเปลี่ยนแปลงตามเวลา ณ ความถี่ 50 Hz หลังจากลดอุณหภูมิลงมายังอุณหภูมิต่ำ พบว่าการเสื่อมตามอายุของแต่ละปริมาณการเจือ พบว่าโพลาริเซชันลดลงตามเวลาทุกปริมาณการเจือ เช่นเดียวกันกับกรณีที่เจือเพียง Cr_2O_3

เอกสารอ้างอิง

- [1] B. Noheda¹, J. A. Gonzalo, R. Guo, S.-E. Park, L.E. Cross, D. E. Cox, and G. Shirane, *Proceeding of The Workshop on Fundamental Physics of Ferroelectrics* (2000).
- [2] B. Jaffe and W. R. Cook, *Piezoelectric ceramic*, R.A.N. Publishers (1971).
- [3] G. H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc., **82**(4), 797 (1999).
- [4] L. E. Cross, Mater. Chem. Phys., **43**, 108 (1996).
- [5] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Application*, Amsterdam : North-Holland, 1991.
- [6] U. Robels and G. Arlt, J. Appl. Phys. **73**, 3454 (1993).
- [7] U. Robels and G. Arlt, J. Appl. Phys., **17**, 473 (1978).
- [8] N. Uchida and T. Ikeda, Jpn. J. Appl. Phys. **6**, 1292 (1967).
- [9] K. Nejezchleb, L. Plocek and S. Kosina, Silikaty, 215 (1976).
- [10] K. Nejezchleb, Ferroelectrics, **26**, 779, (1980).
- [11] L. X. He, M. Gao, C. E. Li, W. M. Zhu, H. X. Yan, J. Eur. Ceram. Soc., **21**, 703 (2001).
- [12] W. Qiu and H. H. Hng, *Mater. Chem. Phys.*, **75**, 151 (2002).
- [13] C.O. Paiva-Santos, C.F. Oliveira, W.C. Las, M.A. Zaghet, J.A. Varela and M. Cilense, Mater. Res. Bull., **35**, 15 (2000).
- [14] T. B. Weston, A. H. Webster and V. M. Mcnamara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(5), 253 (1969).
- [15] H. Thomann, *Adv. Mater.*, **2**, 458 (1990).
- [16] P. Roy-Chowdhury and S. B. Deshpande, J. Mater. Sci., **22**, 2209 (1987).
- [17] Y. Wang, Z. Gui, L. Li, X. Zhang X, J. Mat. Sci. Lett., **14**, 695 (1995).
- [18] K. H. Hardtl, J. Am. Ceram. Soc., **64**, 283 (1981).
- [19] J. F. Fernandez, C. Moure, M. Villegas, P. Duran, M. Kosec, and G. Drazic, J. Eur. Ceram. Soc., **18**, 1695 (1998).

ผลลัพธ์จากงานวิจัย

ผลงานตีพิมพ์ที่มีส่วนร่วมและมีความเกี่ยวข้องกับงานวิจัย

1. **P. Ketsuwan**, A. Prasatkhetrarn, N. Triamnuk, C. C. Huang, A. Ngamjarurojana, Y. Laosiritaworn, S. Ananta, R. Yimnirun, D. P. Cann, "Dielectric and Ferroelectric Properties of (Cr,Nb)-doped Lead Zirconate Titanate Ceramics" *Keys Engineering Materials*, Volume 421-422, 2010, pp 385-388.
2. J. Tangsritrakul, M. Unruan, **P. Ketsuwan**, N. Triamnuk, S. Rujirawat, T. Dechakupt, A. Supon, R. Yimnirun "Effects of Iron Addition on Electrical Properties and Aging Behavior of Barium Titanate Ceramics" *Ferroelectrics*, Volume 383, Number 1, 2009 , pp. 166-173(8)
3. T. Dechakupt, J. Tangsritrakul, M. Unruan, **P. Ketsuwan**, L. Srisombat, S. Ananta, R. Yimnirun "Electrical and Aging Properties of Doped Barium Titanate Ceramics" *Ferroelectrics*, Volume 403, Number 1, 2010 , pp. 97-103(7)
4. J. Tangsritrakul, M. Unruan, **P. Ketsuwan**, N. Triamnuk, S. Rujirawat, T. Dechakupt, A. Supon, R. Yimnirun "Effects of Iron Addition on Aging Behavior of Barium Titanate Ceramics under Compressive Stress" *key Engineering Material*, Volumes 421-422, 2010, pp. 251-254

กิจกรรมที่เกี่ยวข้อง

1. เสนอผลงานในรูปแบบ Poster ในประชุมระดับนานาชาติ "Special International Workshop and Symposium on Emerging Frontiers in Multiferroics and Electronic Metamaterials (INAMM)" ณ ประเทศไทย ในวันที่ 9-10 ธันวาคม 2255 ในหัวข้อเรื่อง "Dielectric Aging of Cr-Doped PZT Ceramics" เสนอเพื่อการตอบรับให้ตีพิมพ์ใน *International Journal, "Integrated Ferroelectrics"*
2. เสนอผลงานในรูปแบบ Poster ในประชุมระดับนานาชาติ "The 8th Asian Meeting on Ferroelectric (AMF-8)" ณ ประเทศไทย ในวันที่ 11-14 ธันวาคม 2255 ในหัวข้อเรื่อง "Aging Behavior of (Cr,Nb)-Doped PZT Ceramics" เสนอเพื่อการตอบรับให้ตีพิมพ์ใน *International Journal, "Ferroelectrics"*

Dielectric Aging of Cr-Doped PZT Ceramics

P. KETSUWAN,^{1,*} A. PRASATKHETRAGARN,¹ A. NGAMJARUROJANA,²
S. ANANTA,² AND R. YIMNIRUN,³

¹School of Science, University of Phayao, Phayao 56000, Thailand

²Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University,
Chiang Mai 50200, Thailand

³School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon
Ratchasima 30000, Thailand

Keywords: Cr-PZT, Dielectric Aging, Diffuse Phase Transition

Corresponding author. E-mail: piyachon.ke@up.ac.th

Abstract

The aging of dielectric properties of Cr-Doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ were investigated. The composition of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ with 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0 and 3.0 mol% of Cr_2O_3 addition were prepared by conventional mixed oxide technique. The dielectric aging has been measure at room temperature after quenching from high temperatures above the Curie temperature. The dielectric aging of all compositions reveal relaxor aging behavior. The aging rate of stable stage obeyed a logarithmic time dependence, while the aging rate decreased with increasing Cr_2O_3 at low concentration (0.1-0.6). Further increase in Cr_2O_3 concentration, the aging rate turns to increased.

Introduction

The solubility limit of Cr_2O_3 in ferroelectric systems have been reported to exist in multiple valence state (Cr^{+3} , Cr^{+5} and Cr^{+6}) by Uchida *et al.* and Nejezhleb *et al.* [1,2]. The low concentration of Cr_2O_3 forms the intergranular phase which releases the Cr^{+5} and Cr^{+6} . He *et al.* also report a result of electron spin resonance (ESR) showing the Cr ion coexisted in both Cr^{+3} and Cr^{+5} of Cr_2O_3 addition in PMN-PZT system [3]. Furthermore, the addition of Cr_2O_3 in PZT ceramics have been known as a stabilizer the aging rate of resonant frequency [1,4]. However, not much information in the effect of Cr_2O_3 addition on the dielectric aging. So, in the present study, the dielectric aging of Cr_2O_3 addition in PZT ceramics are investigated

Experiment

The $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramics with addition of 0.1-3 mol% Cr_2O_3 are prepared by a conventional mixed oxide technique. After ball milling in ethanol for 24 h, the dried slurry are calcined at 975 °C for 2 h. Then, the calcined powder are pressed into disks 10 mm in diameter. The pellets are placed inside a closed alumina crucible covered. the addition of 3 mol% PbO for each composition in order to compensate for lead volatilization which is expected to take place during sintering at 1250 °C for 2 hrs. The dielectric properties of the sintered ceramics are studied with an automated dielectric measurement system. The computer-controlled dielectric measurement system consists of a precision LCR-meter (Tonghui, model T2819A). The dielectric aging has been measured at room temperature after quenching from high temperatures (600 °C) above the Curie temperature and held about 2 hrs.

Results and discussions

The dielectric properties measured at 100 kHz of 0.1-3 mol% Cr₂O₃ doped PZT ceramics are shown in Fig.1. The Curie temperature remains nearly unchanged, while the dielectric constant at Curie temperature or maximum dielectric constant ($\epsilon_{\max}$) tend to decrease with increasing Cr concentration. The results of decreasing of dielectric constant of Cr₂O₃ at high concentration is probable due to the creation of oxygen vacancies that pins the movement of the ferroelectric domain walls. The ferroelectric and paraelectric transition is determined for the character of phase transition. The analysis of phase transition is determined on the variation of inverse dielectric constant with temperature by using equation 1,

$$\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_{\max}) = \ln C + \gamma \ln(T - T_c) \quad (1)$$

where γ is a diffuseness coefficient, if $\gamma = 1$ indicates a Curie-Weiss transition whereas, $\gamma = 2$ indicates a diffuse phase transition. From Fig.2 and Table 1, the curve fitting of 0.1-3 mol% Cr₂O₃ doped PZT ceramics are determined for γ . The value γ of all compositions are above 1.5 that may be interpreted as a diffuse phase transition.

The decrease of the dielectric constant with time of 0.1-3 mol% Cr₂O₃ doped PZT ceramics are shown in Fig.3. For determining of aging rate, the decrease of the dielectric constant of each composition is plotted as both variation of time and variation upon logarithm of time (Fig.4). The variation of dielectric constant with logarithm of time reveals relaxor aging behavior, that is possible due to the form of intergranular phase in small amount of Cr₂O₃ addition. An aging procedure can be divided into four stage cooling, thermal equilibrium stage rapid aging stage and stable stage (Fig.5). In cooling and thermal equilibrium stage, the aging behavior is depended on the history of aging process of the samples. Nevertheless, in rapid aging stage and stable stage the dielectric aging is obeyed a logarithmic form [5], follow the equation 2,

$$m(t) = m(t_0) + A \log\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (2)$$

where t_0 is an moment when the measuring process started and A is the aging rate.

Table 1 shows the aging rate of stable state, which indicate that the aging rate tends to decrease at low concentration, that is possible due to the high valency of Cr (+5 or +6) replace the Zr or Ti ions and in such a way creates Pb vacancies which enhance the domain wall mobility. Further increase in Cr concentration, the aging rate tends to increased, possibly due to the Cr ion is presented as Cr^{3+} , and incorporated into site of $(\text{Zr,Ti})^{4+}$ as an acceptor, resulting in the excessive oxygen vacancies, which pin the domain walls movement.

Conclusions

The dielectric aging of of 0.1-3 mol% Cr_2O_3 doped PZT ceramics reveals relaxor aging behavior, that is possible due to the form of intergranular phase in small amount of Cr_2O_3 addition which is confirmed by the diffuseness coefficient of all compositions are above 1.5. The aging rate of stable stage tends to decrease at low concentration, that is possible due to the high valency of Cr^{+5} or Cr^{+6} from the intergranular phase replace the Zr^{+4} or Ti^{+4} ions and in such a way creates Pb vacancies which enhance the domain wall mobility. Further increase in Cr concentration, the aging rate tends to increased, possibly due to the Cr ion is presented as Cr^{3+} and replaces the Zr^{+4} or Ti^{+4} ions, in such a way creates oxygen vacancies, which pin the domain walls movement.

Acknowledgments

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF) and University of Phayao.

References

- [1] Uchida N, Ikeda T: Studies on $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ ceramics with addition of Cr_2O_3 . Jpn. J. Appl. Phys. 1967; 6: 1292-1299.
- [2] Nejezchleb K: Composition and temperature dependence of resonant frequency of PbTiO_3 - PbZrO_3 ceramics with addition of Cr_2O_3 . Ferroelectrics 1980; 26: 779-782.
- [3] He LX, Gao M, Li CE, Zhu WM, Yan HX: Effects of Cr_2O_3 addition on the piezoelectric properties and microstructure of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_y(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x-y}\text{O}_3$ ceramics. J. Eur. Ceram. Soc. 2001; 21: 703-709.
- [4] Katiyar VK, Srivastava SL: Dielectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate doped with chromium oxide. J. Appl. Phys. 1994; 76(1): 455-465.
- [5] Wang Y, Gui Z, Li L, Zhang X: Dielectric constant versus aging time for the doped PMN-PZN-PT ferroelectric relaxor ceramic of Z5U MLCs. J. Mat. Sci. Lett. 1995; 14: 695-696.

Figure Captions

Figure 1 Dielectric properties of Cr doped PZT ceramics measured at 100 kHz

Figure 2 The curve fitting of inverse dielectric constant with temperature of 0.1-3 mol% Cr_2O_3 doped PZT ceramics.

Figure 3 Dependence of dielectric aging of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ doped with 0.1-3 mole% Cr content on time

Figure 4 Dependence of dielectric constant on the stages on aging time.

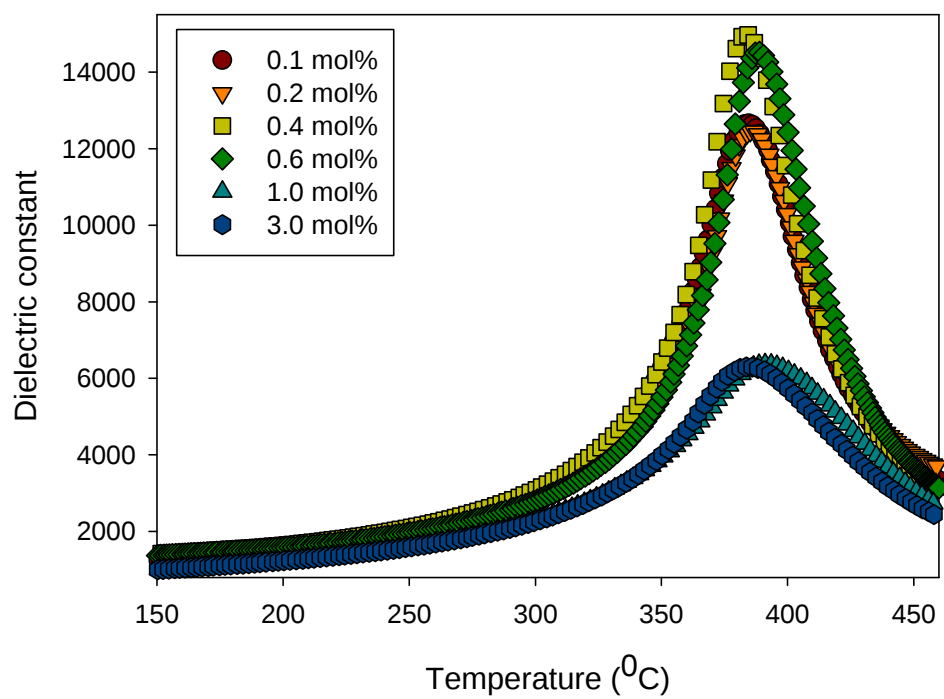
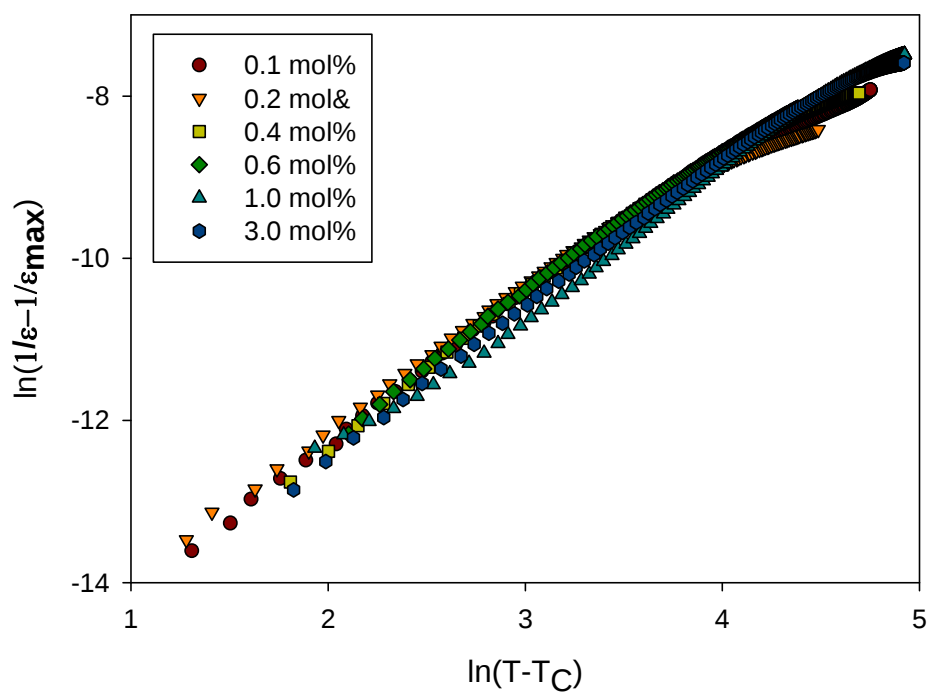
Figure 5 The variation of time and variation upon logarithm of time on dielectric aging of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (a) 0.1 (b) 0.2 (c) 0.4 (d) 0.6 (e) 1.0 and (f) 3.0 mol% of Cr_2O_3 addition (The triangle trips direct their axis)

Table Captions

Table 1 The fitting parameter of diffuse behavior.

Table 2 The fitting parameter of a logarithmic behavior of stable stage

.

**Figure 1****Figure 2**

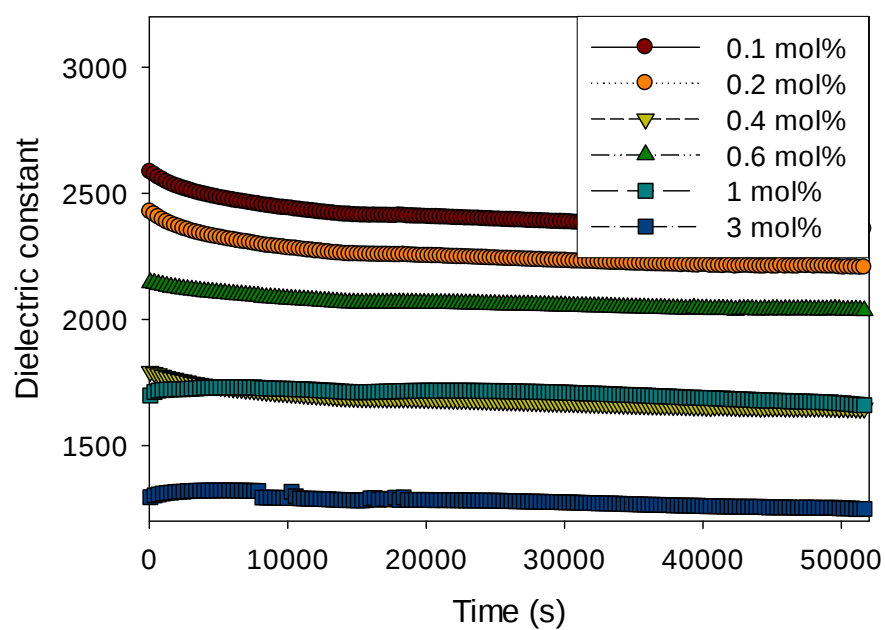


Figure 3

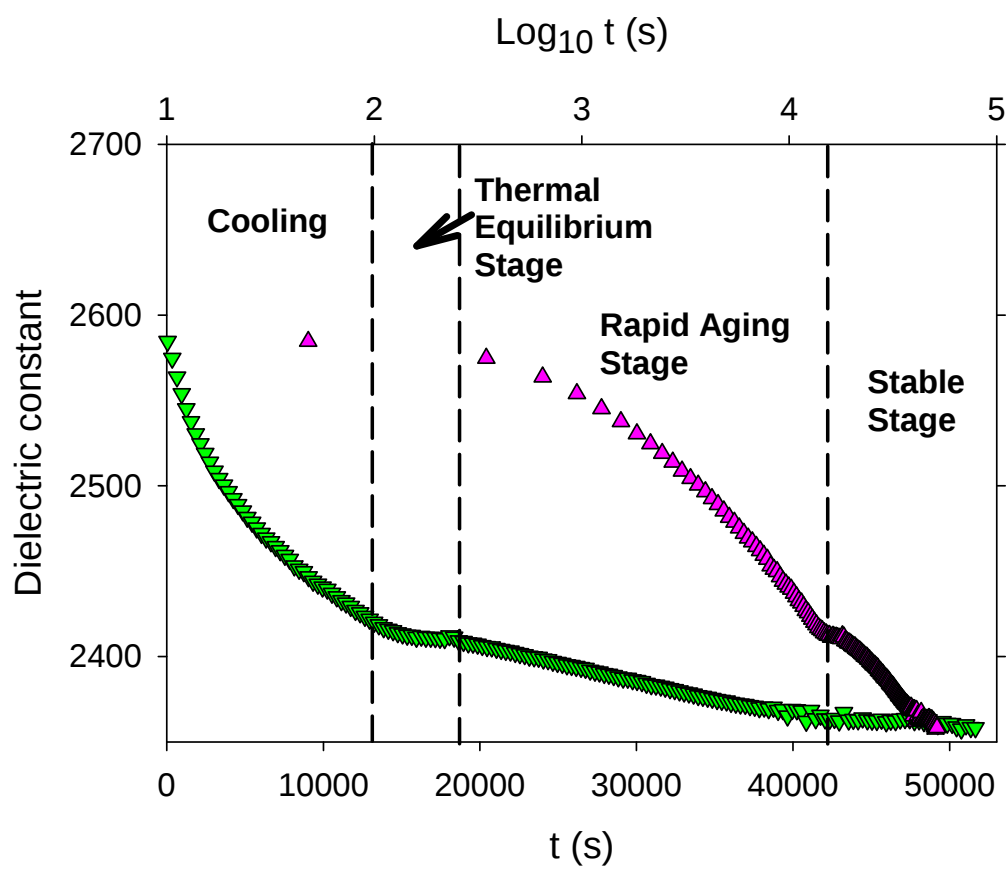
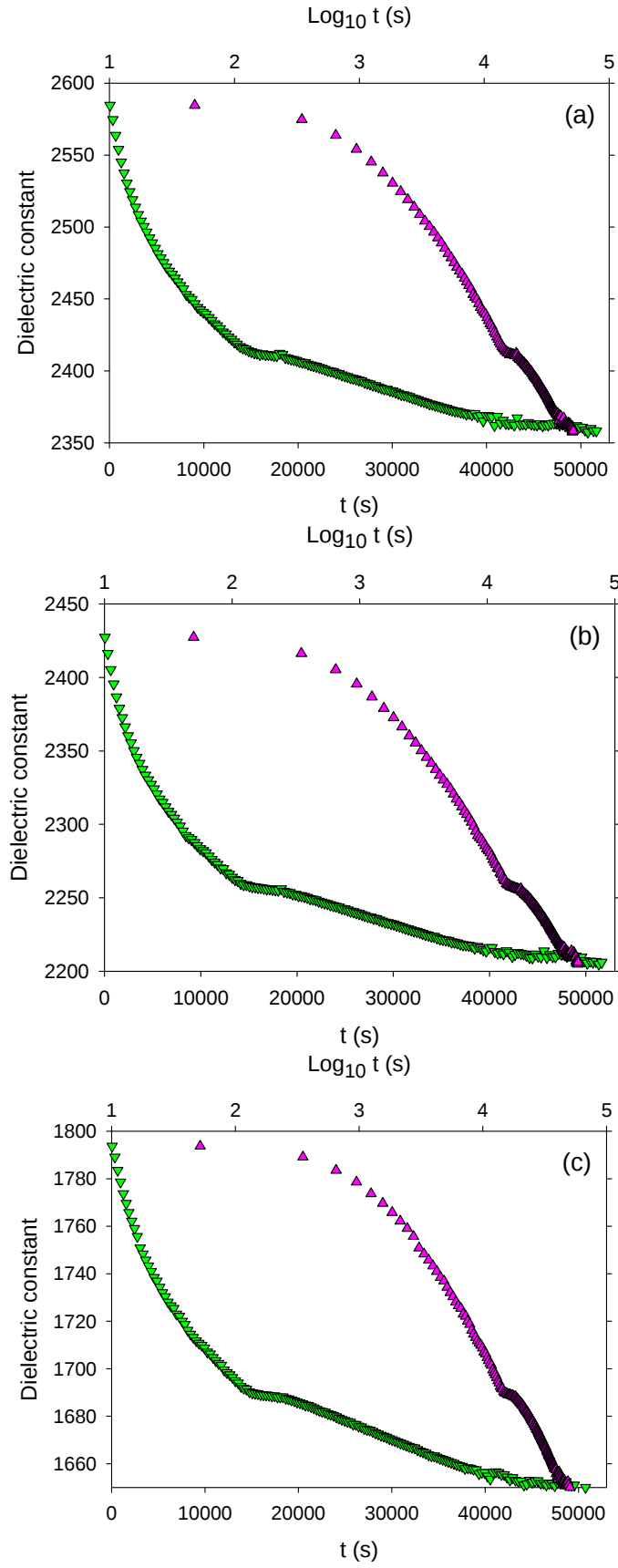


Figure 4



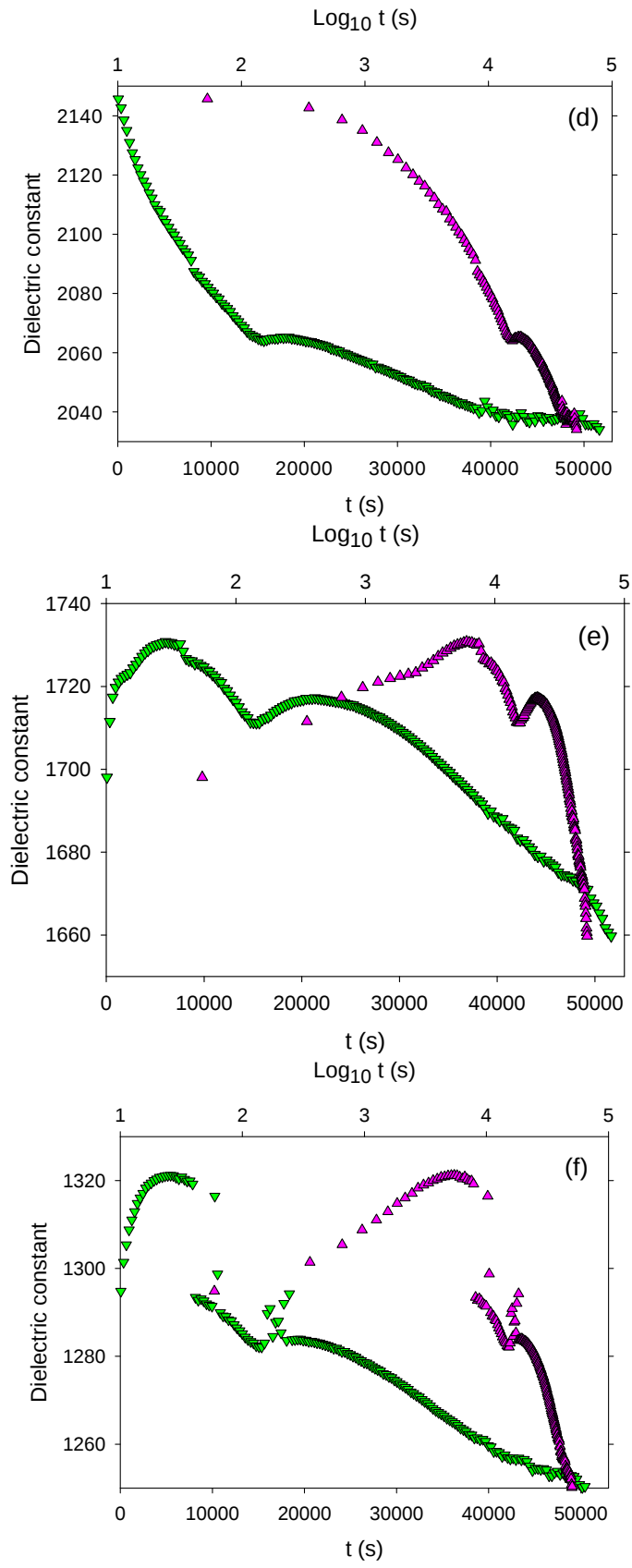


Figure 5

Aging Behavior of (Cr,Nb)-Doped PZT Ceramics

P. KETSUWAN,^{1,*} A. PRASATKHETRAGARN,¹ A. NGAMJARUROJANA,²

S. ANANTA,² AND R. YIMNIRUN,³

¹School of Science, University of Phayao, Phayao 56000, Thailand

²Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

³School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

Keywords: Nb Doped PZT, Cr Doped PZT, Aging, Diffuse Phase Transition

Corresponding author. E-mail: piyachon.ke@up.ac.th

Abstract

The aging behavior of 3 mol% Nb₂O₅ Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ with addition of 0.1-3 mol% Cr₂O₃ prepared via the solid-state reaction technique have been investigated. The aging rate increased with increasing Cr concentration from 0.1 to 0.6 mol%. Further increase in Cr concentration, the aging rate decreased dramatically. From ferroelectric hysteresis loops measurements, the decrease of polarization existed in all of concentrations.

Introduction

The characteristics of PZT ceramics can be modified by simultaneous donor and acceptor ions for specific applications. For example, MnO₂-Nb₂O₅ co-doped PZT ceramic exhibits better properties than single Nb or Mn doped PZT with higher k_p and Q_m [1]. Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ is a composition near the morphotropic phase boundary (MPB) that is essential to allow the strong polarization for piezoelectricity at room temperature. Nb-doped

PZT compositions are famous because they were used in many applications such as piezoelectric sensors, actuators and transducers due to its high remnant polarization, high coupling factors high dielectric constants and dielectric loss while low Q_m and aging effect. Uchida *et al.* and Nejezhleb *et al.*[2-3] pointed out that Cr_2O_3 releases more than one valence state like Mn, which makes it interesting in the effect of co-doped of niobium and chromium on PZT ceramics. Furthermore, the addition of Cr_2O_3 in PZT ceramics have been known as a stabilizer the aging rate of resonant frequency [1,4]. In this study, the 3 mol% Nb_2O_5 doped $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ with addition of 0.1-3 mol% Cr_2O_3 ceramics are investigated in term of dielectric and ferroelectric aging.

Experiment

The 3 mol% Nb_2O_5 doped $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ with addition of 0.1-3 mol% Cr_2O_3 ceramics are prepared by a conventional mixed oxide technique. After ball milling in ethanol for 24 h, the dried slurry are calcined at 975 °C for 2 h. Then, the calcined powder are pressed into disks 10 mm in diameter. The pellets are placed inside a closed alumina crucible covered. the addition of 3 mol% PbO for each composition in order to compensate for lead volatilization which is expected to take place during sintering at 1250 °C for 2 hrs. The dielectric properties of the sintered ceramics are studied with an automated dielectric measurement system. The computer-controlled dielectric measurement system consists of a precision LCR-meter (Tonghui, model T2819A). The dielectric aging has been measured at room temperature after quenching from high temperatures (600 °C) above the Curie temperature and held about 2 hrs. Ferroelectric hysteresis measurements are measured by using a modified Sawyer-Tower circuit, high voltage power supply (TREK 610D, Trek), and computerized control and data acquisition.

Results and discussions

The temperature dependent of dielectric properties measure at 100 kHz of 3 mol% Nb₂O₅ doped Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ with addition of 0.1-3 mol% Cr₂O₃ ceramics are shown in Fig.1.

The Curie temperature slightly changes with increasing the Cr₂O₃ concentration of the composition range 0.1 to 0.6 mol%. Further increase in Cr₂O₃ concentration, the Curie temperature tends to decrease with increasing Cr₂O₃ concentration. The variation of Curie temperature is believed that the solubility of the dopant. At low concentration of Cr doping (0.1-0.6 mol%), the slight change of Curie temperature is due to the partial solubility of Cr doping. The Curie temperature decreases at higher concentration, possibly due to more solubility of Cr doping. The maximum dielectric constant tends to decrease with increasing Cr₂O₃ concentration from the concentration of 0.1 to 1 mol%. Further increase in Cr₂O₃ concentration, the maximum dielectric constant increase dramatically. It is believed that the high value of maximum dielectric constant is due to the effect of the charged mobile from the high solubility of dopants and energy activation that reveal the high value of dielectric loss at 3 mol%.

From a insert of Fig.1, The analysis of phase transition character is determined on the variation of inverse dielectric constant with temperature by using equation 1,

$$\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_{\max}) = \ln C + \gamma \ln(T - T_c) \quad (1)$$

where γ is a diffuseness coefficient, if $\gamma = 1$ indicates a Curie-Weiss transition whereas, $\gamma = 2$ indicates a diffuse phase transition.

The curve fitting of 3 mol% Nb₂O₅ doped Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ with addition of 0.1-3 mol% Cr₂O₃ ceramics are determined for diffuseness coefficient. The parameter of diffuse behavior of all compositions are summarize into Table 1. The obtained value, diffuses coefficient is above 1.5, is be interpreted as a diffuse phase transition.

The decrease of the dielectric constant and dielectric loss with time of 3 mol% Nb₂O₅ doped Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ with addition of 0.1-3 mol% Cr₂O₃ ceramics at frequency 100 kHz are shown in Fig.2(a)-(b). For determining of aging rate, the decrease of the dielectric constant of plotted as both variation of time and variation upon logarithm of time. (Fig.3(a)-(f)) An aging procedure can be divided into four stage : cooling, thermal equilibrium stage, rapid aging stage and stable stage. In cooling and thermal equilibrium stage, the aging behavior is depended on the history of aging process of the samples. Nevertheless, in rapid aging stage and stable stage the dielectric aging is obeyed a logarithmic form [5], follow the equation 2,

$$m(t) = m(t_0) + A \log\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (2)$$

where t_0 is an moment when the measuring process started and A is the aging rate.

Table 2 shows the aging rate of stable state, At low content, the aging rate increases with increasing Cr concentration from 0.1 to 0.6 mol%. Then a drop of aging rate is observed when the concentration is further increased. For the aging rate increases at low concentrations, It is believed that the aging rate increases because of more complex defected dipoles from the multiple valency (+3,+5,+6) of Cr. While the aging rate decreases when increasing Cr₂O₃, that is possible due to the Cr ion is presented as Cr³⁺ causing oxygen vacancies, which are reduced from the compensation of donor (Nb⁵⁺) and acceptor (Cr³⁺) dopants.

The aging of P-E hysteresis loops at room temperature and at 25 Hz are shown in Fig.4, the remnant polarization of all samples are decreased with aging time. Moreover, At the highest concentration of Cr doping (3 mol%), the observations indicates the hard behavior.

Conclusions

The aging behavior of 3 mol% Nb₂O₅ Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ceramics with addition of 0.1-3 mol% Cr₂O₃ have been investigated. The aging rate increased with increasing Cr concentration from 0.1 to 0.6 mol%. It is believed that the aging rate increases because of more complex defect dipoles from the multiple valency. Further increase in Cr concentration, the aging rate decreased dramatically. that is possible due to the Cr ion is presented as Cr³⁺ causing oxygen vacancies, which are reduced from the compensation of donor and acceptor dopants. From ferroelectric hysteresis loops measurements, the decrease of polarization existed in all of concentrations and at the highest concentration, the observations indicates the hard behavior that confirms the form of Cr³⁺.

Acknowledgments

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF) and University of Phayao.

References

- [1] Park J H, Kim BK, Song KH and Park SJ: Piezoelectric properties of Nb₂O₅-doped and MnO₂-Nb₂O₅ co-doped Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ ceramics. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 1995; 6 : 97-101.
- [2] Uchida N, Ikeda T: Studies on Pb(Zr-Ti)O₃ ceramics with addition of Cr₂O₃. Jpn. J. Appl. Phys. 1967; 6: 1292-1299.
- [3] Nejezchleb K: Composition and temperature dependence of resonant frequency of PbTiO₃-PbZrO₃ ceramics with addition of Cr₂O₃. Ferroelectrics 1980; 26: 779-782.
- [4] Katiyar VK, Srivastava SL: Dielectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate doped with chromium oxide. J. Appl. Phys. 1994; 76(1): 455-465.

- [5] Wang Y, Gui Z, Li L, Zhang X: Dielectric constant versus aging time for the doped PMN-PZN-PT ferroelectric relaxor ceramic of Z5U MLCs. J. Mat. Sci. Lett. 1995; 14: 695-696.

Figure Captions

Figure 1 Temperature dependent of dielectric constant and loss tangent of 3 mol% Nb₂O₅ doped Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ with addition of 0.1-3 mol% Cr₂O₃ ceramics measured at 100 kHz. The insert in shows the curve fitting of inverse dielectric constant with temperature.

Figure 2 Temperature-dependent of (a) dielectric constant and (b) dielectric loss of 3 mol% Nb₂O₅ doped Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ with addition of 0.1-3 mol% Cr₂O₃ ceramics measured at 100 kHz.

Figure 3 The variation of time and variation upon logarithm of time on dielectric aging of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (a) 0.1 (b) 0.2 (c) 0.4 (d) 0.6 (e) 1.0 and (f) 3.0 mol% of Cr₂O₃ addition (The triangle trips direct their axis)

Figure 4 The Evolution of of P-E hysteresis loops of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (a) 0.1 (b) 0.2 (c) 0.4 (d) 0.6 (e) 1.0 and (f) 3.0 mol% of Cr₂O₃ addition.

Table Captions

Table 1 The fitting parameter of diffuse behavior.

Table 2 The fitting parameter of a logarithmic behavior of stable stage.

.

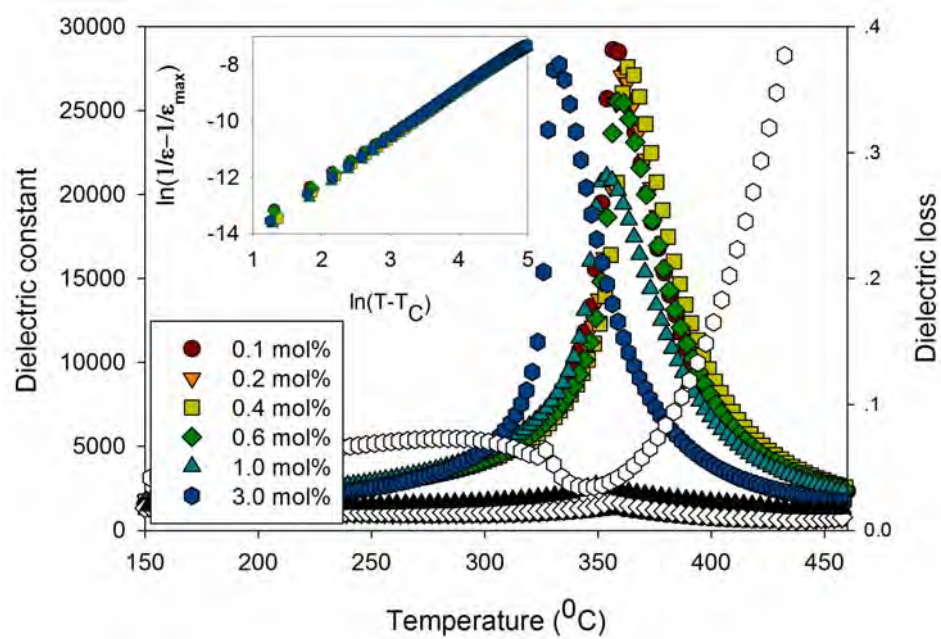
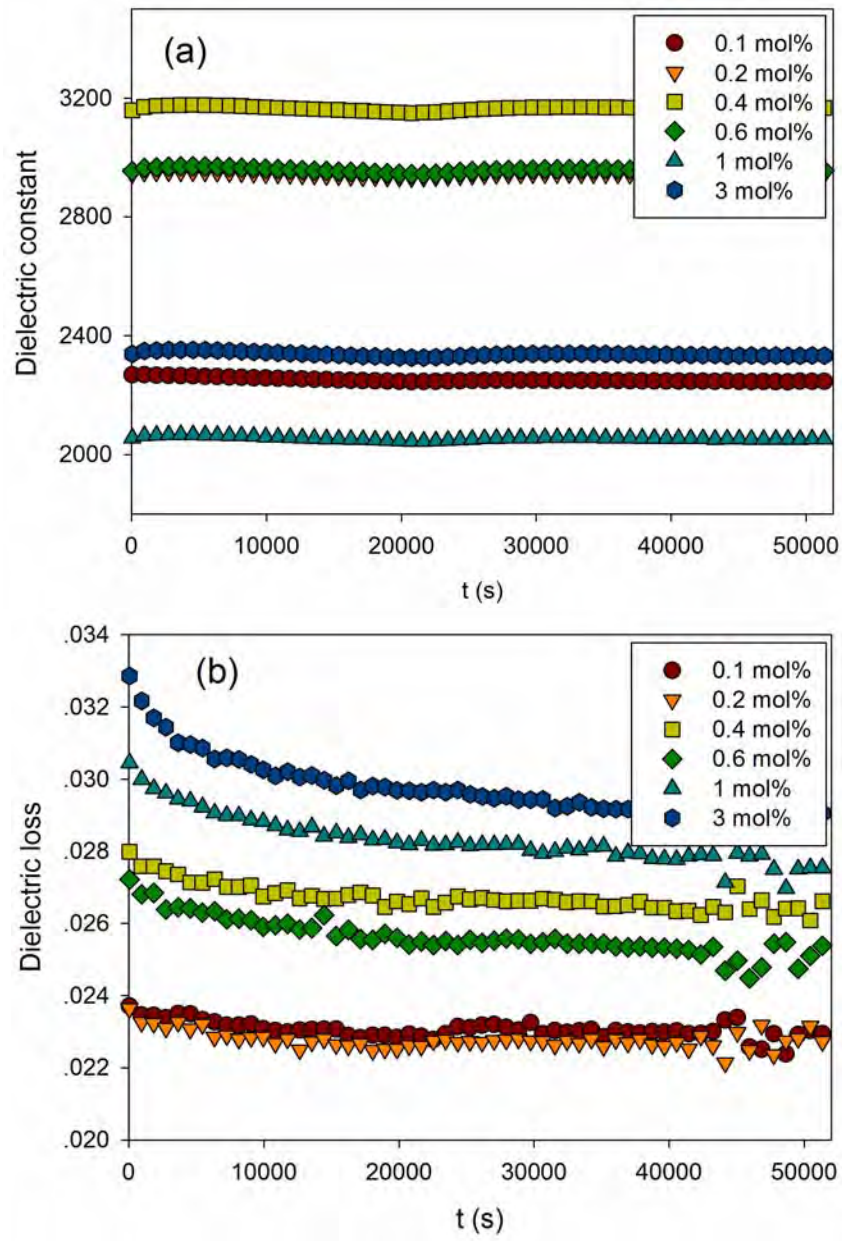
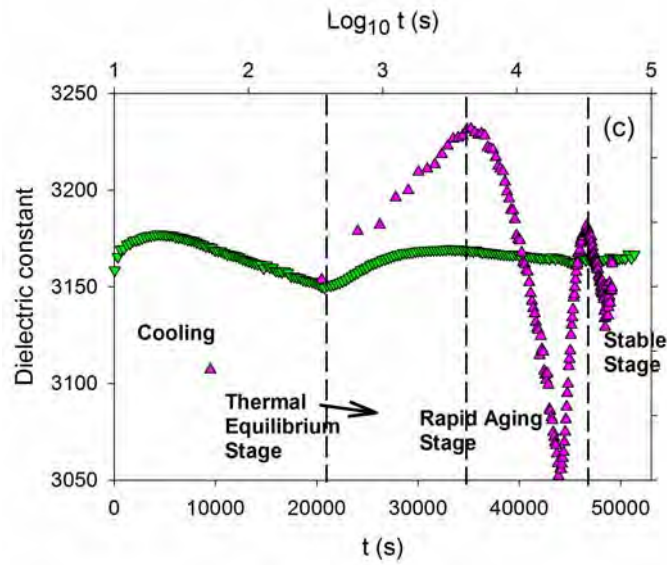
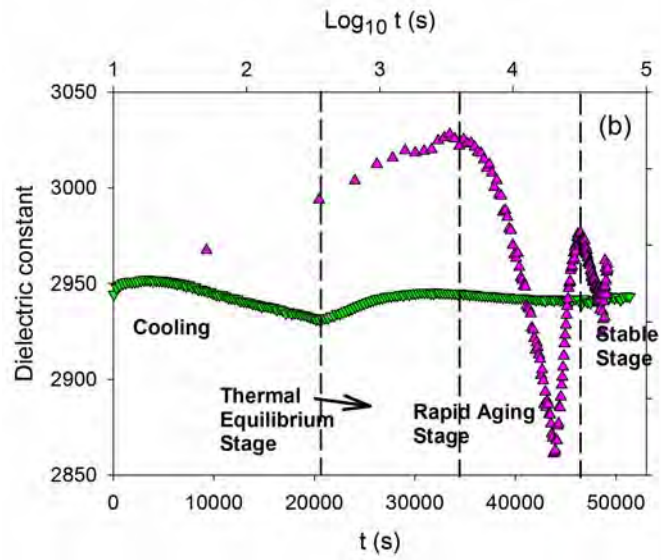
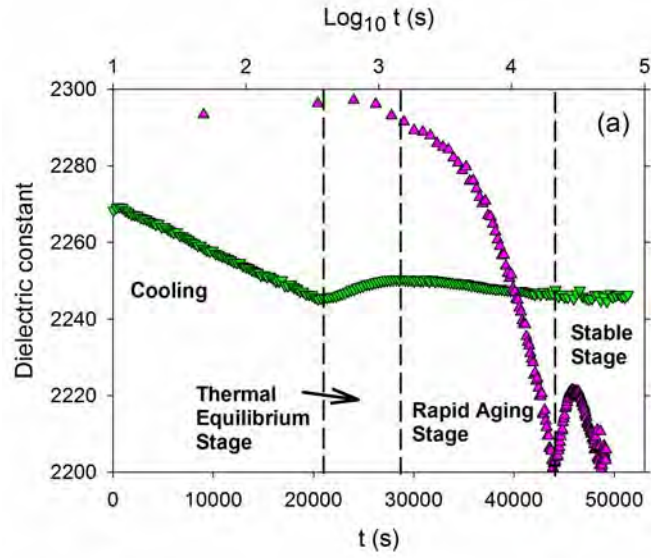


Figure 1

**Figure 2**



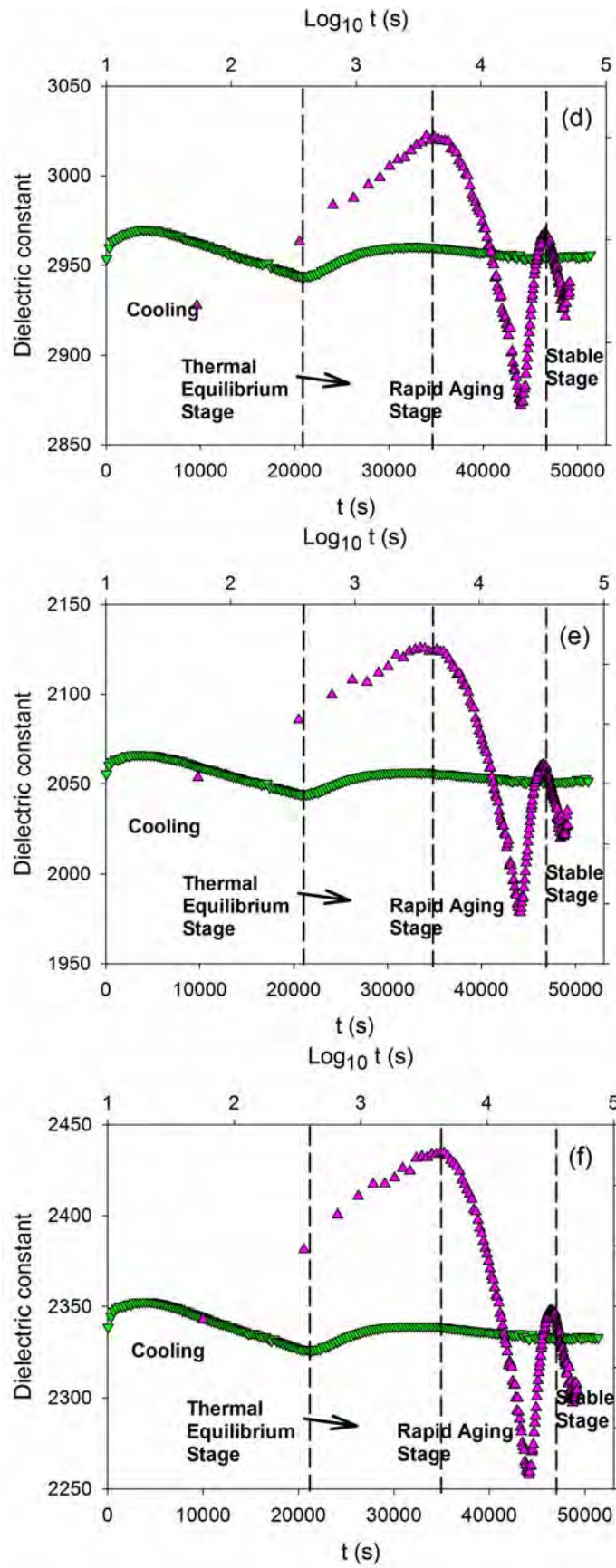
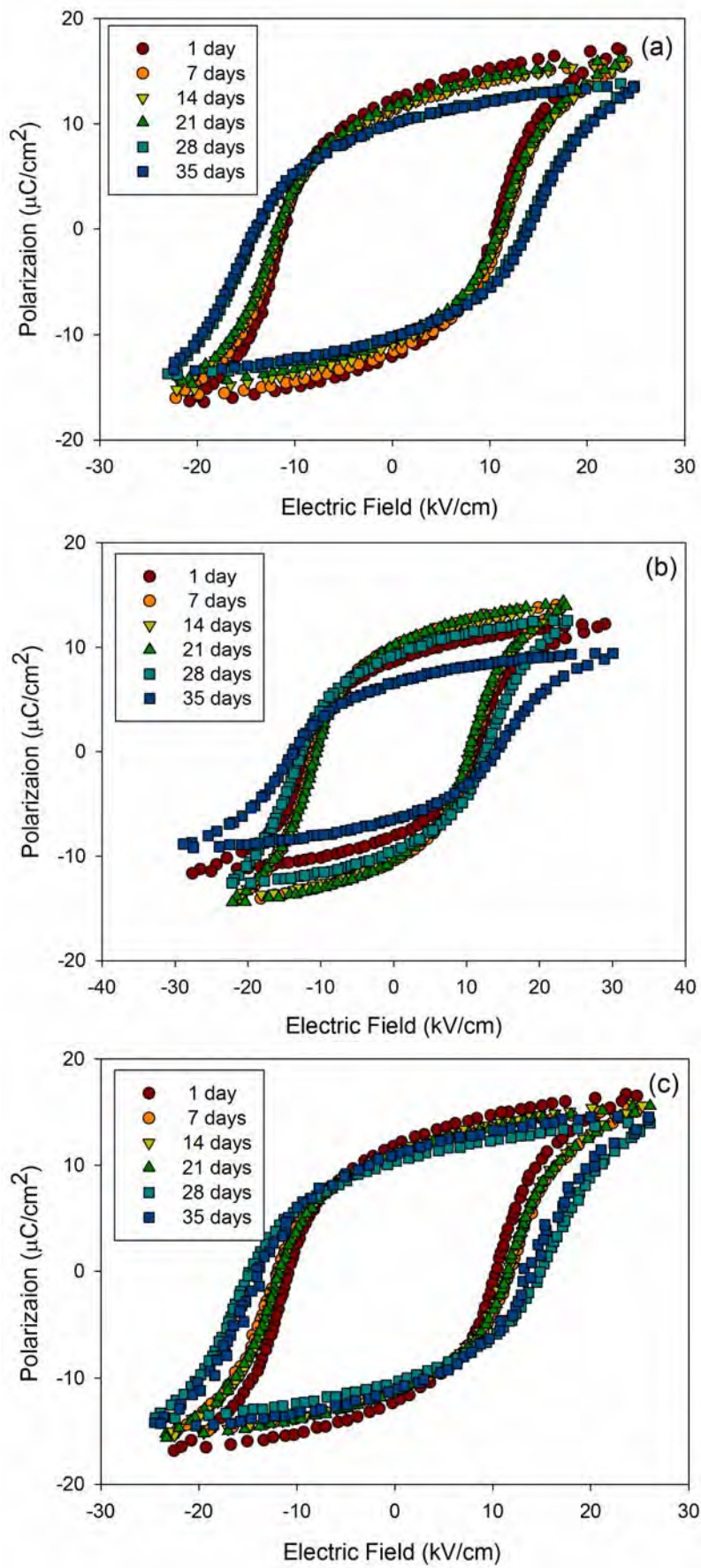


Figure 3



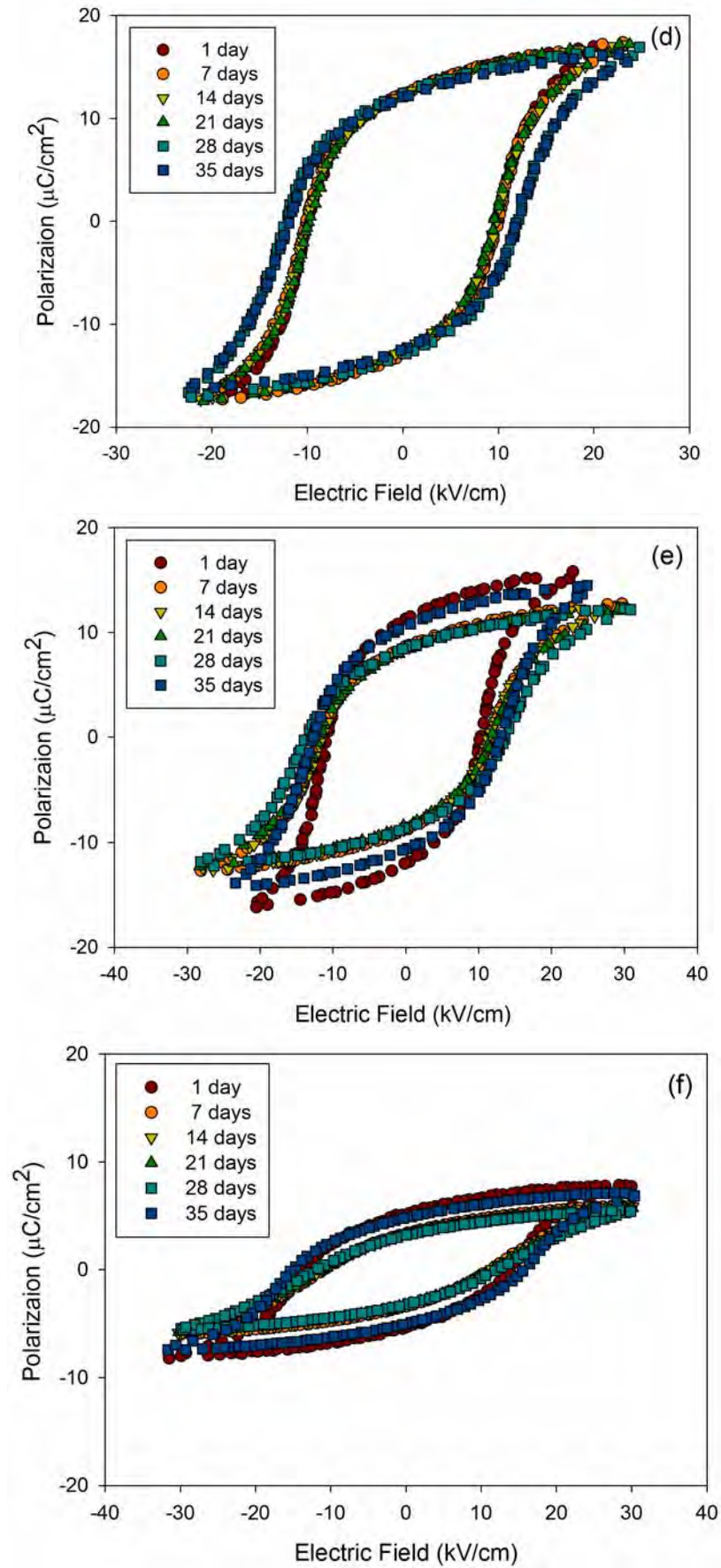


Figure 4

Table 1

Cr mol (%)	T_C	$\epsilon_{\max}$	γ
0.1	357.8	28,761	1.596
0.2	360.5	27,089	1.726
0.4	363.1	27,594	1.700
0.6	360.1	25,664	1.609
1.0	353.9	21,093	1.641
3.0	331.6	27,830	1.621

Table 2

Cr mol (%)	$m(t_0)$	A
0.1	2,349	-9.577
0.2	3,061	-11.177
0.4	3,372	-19.458
0.6	3,175	-20.643
1.0	2,204	-14.281
3.0	2,509	-16.335

Dielectric and Ferroelectric Properties of (Cr,Nb)-doped Lead Zirconate Titanate Ceramics

Piyachon Ketsuwan^{1*}, Anurak Prasatkhetragarn¹, Supon Ananta², Chien-Chih Huang³,
David P. Cann³, Rattikorn Yimnirun⁴

¹School of Science and Technology, Naresuan University Phayao, Phayao 56000, Thailand

²Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

³School of Mechanical, Industrial, and Manufacturing Engineering, Oregon State University,
Corvallis OR 97331, USA

⁴School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000 Thailand

Keywords: PZT, co-doped, dielectric Properties, ferroelectric properties

ABSTRACT

The 3 mol% Nb₂O₅ doped Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ with addition of 1-3 mol% Cr₂O₃ prepared via the solid-state reaction technique have been investigated. The XRD shows that a sample is primarily in both tetragonal and rhombohedral phases coexist and the amount of rhombohedral phase decreases that is due to the donor (Nb) dopant reduces the number of oxygen vacancies and leads to a lower amount of rhombohedral phase. The maximum dielectric constant tend to decrease with increasing Cr doping concentration from 0.1 to 1 mol%. Further increase in Cr concentration, the maximum dielectric constant increase dramatically. The hysteresis loop measurements, the electrical coercivity and the remnant polarization do not show a systematic trend at low concentration of Cr doping. It is possibly due to the partial solubility of Cr doping. The observations clearly indicate the hardening behavior at higher concentration because of more solubility of Cr.

INTRODUCTION

PZT ceramics are almost always used with dopants, modifiers, or other chemical constituents to improve and optimize their basic properties for specific applications [1-2]. Nb-doped PZT compositions are used in many applications such as piezoelectric sensors, actuators and transducers due to its high remanent polarization (P_r), high dielectric constants (), high coupling factors (k_p) and reduced aging; while the dielectric loss is still high with low Q_m . Chromium is considered as hard doping in PZT ceramic with high Q_m ; while the dielectric constant and k_p are low. However, the characteristics of PZTs can also be modified by simultaneous donor and acceptor ions. For example, MnO₂-Nb₂O₅ co-doped PZT ceramic exhibits better properties than single Nb or Mn doped PZT with higher k_p and Q_m , lower permittivity, and excellent temperature stability [3]. In this study, the 3 mol% Nb₂O₅ doped morphotropic lead zirconate titanate (PZT) ceramics with addition of 1-6 mol% Cr₂O₃ are investigated and characterized in terms of dielectric and ferroelectric properties.

EXPERIMENT

The 3 mol% Nb₂O₅ doped Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ceramics with addition of 1-3 mol% Cr₂O₃ were prepared by a conventional mixed oxide technique. After ball milling in ethanol for 24 h, the slurry was dried and calcined at 975 °C for 2 h. Then, the calcined powder was pressed into disks (d = 10 mm). The pellets were placed inside a closed alumina crucible covered with lead zirconate (PbZrO₃) powder to compensate the PbO volatilization. In addition, 3 mol% PbO was added to each composition in order to compensate for lead volatilization which is expected to take place during sintering at 1250 °C for 2 h. The x-ray diffraction (XRD) was used for structure and phase formation analysis. The microstructure was observed by scanning electron microscope (SEM). The dielectric and ferroelectric properties were determined by automated LCR-meter and Sawyer-Tower circuit, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

As shown in the XRD patterns in Fig.1, the phases show a coexistence of rhombohedral and tetragonal phases in the compositions, which can be matched with JCPDS file 73-2022 for rhombohedral phase of PZT and JCPDS file 70-4264 for tetragonal phase of PZT. The undoped sample is primarily in both tetragonal and rhombohedral phases; the amount of rhombohedral phase decreases with increasing the molar percentage of Cr. It is well known that both a Nb and Cr induce the rhombohedral phase when increasing dopant concentration. But, there is different mechanism between them. The rhombohedral phase increases with increasing Nb concentration; likely due to the electrostatic interaction in the NbO_6 octahedral [4], while the rhombohedral phase increases in Cr doped system because the oxygen vacancies make the lattice shrink [5]. But, in this (Cr,Nb) co-doped PZT, the rhombohedral phase decreases; possibly due to the donor (Nb) dopant reduces the number of oxygen vacancies and leads to a lower amount of rhombohedral phase.

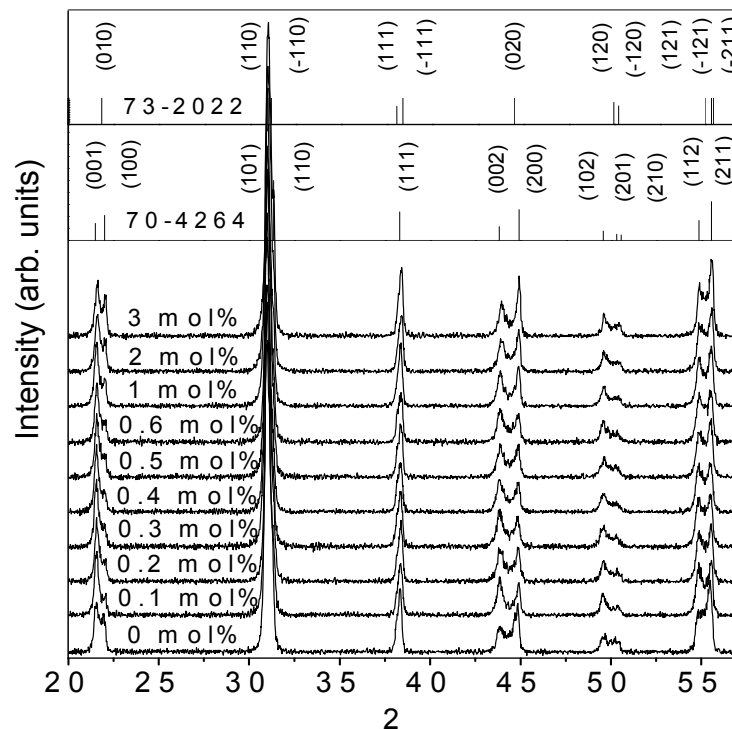


Figure 1 XRD pattern of 3 mol% Nb-PZT based ceramics with 0 – 3 mol% Cr_2O_3 .

As shown in Fig. 2 (a)-(f), the grain size of Nb doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramics with varying Cr_2O_3 concentration tends to decrease with increasing doping concentration. That the grain size slightly decrease at low concentration of Cr is believed to be due to the solubility limit of Cr doping by the increased concentration of oxygen vacancy in the matrix [6]. Above the limit, the excessive Cr ions segregate at grain boundary and inhibit the grain growth. The grain size then increases at higher concentration of the doping. Both of Nb and Cr impede the grain growth, which explains the decrease of the grains from 0-0.6 mol% Cr doping. After that the grain size increases, which can be attributed to the more solubility of Nb (donor dopant) and Cr (acceptor dopant) in the system, resulting in the balancing of the excessive oxygen vacancies which leads to enhanced grain growth. The similar observations have been reported in other systems [7-8].

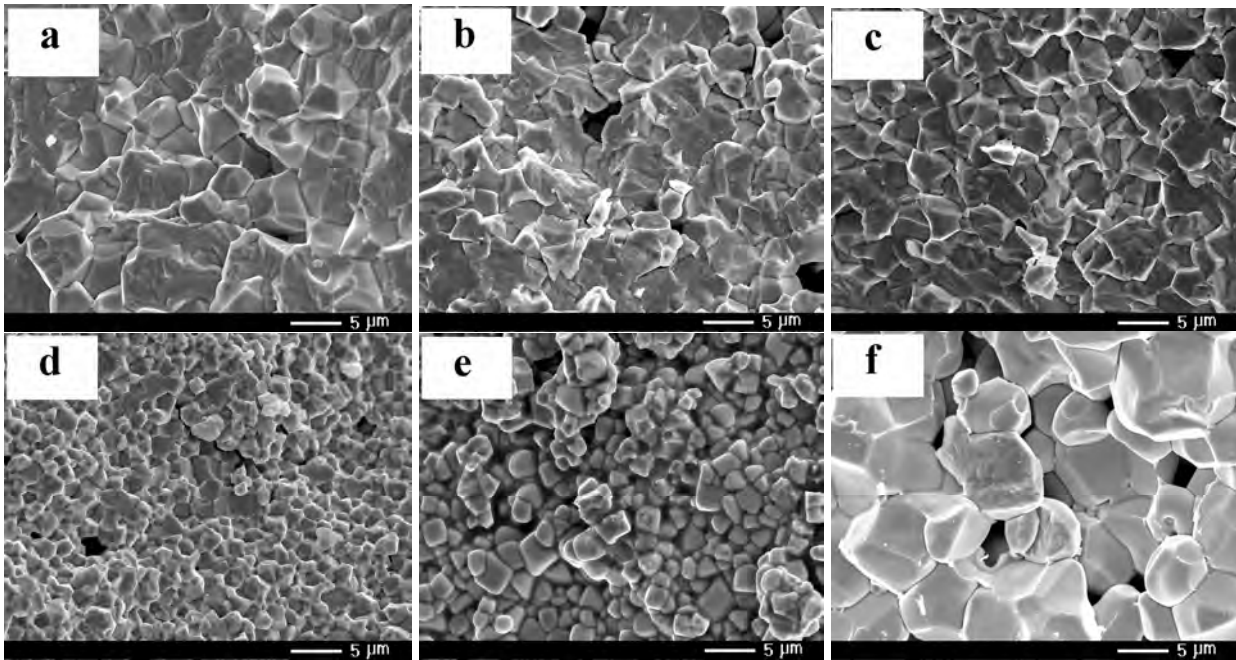


Figure 2 SEM micrographs of 3 mol% Nb-fixed PZT ceramics with addition Cr_2O_3 (a) 0.1 mol% (b) 0.2 mol% (c) 0.4 mol% and (d) 0.6 mol% (e) 1 mol% (f) 3 mol%.

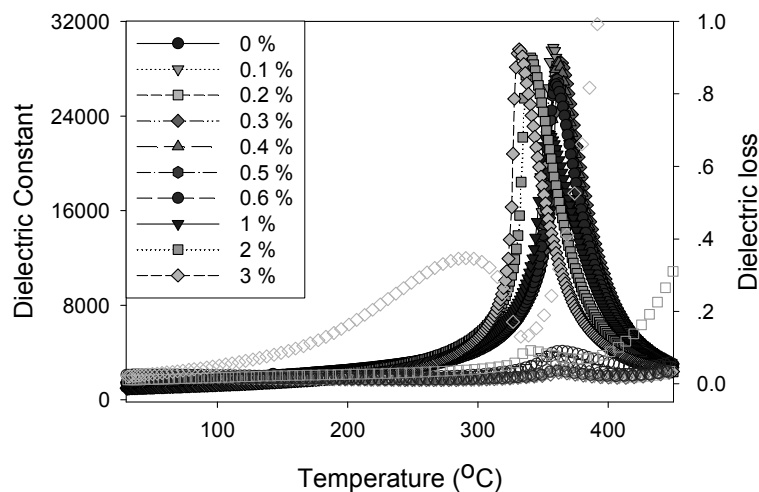


Figure 3 Temperature-dependent dielectric constant (solid) and dielectric loss (transparent) as a function of Cr concentration for 3 mol% Nb doped PZT ceramics (measured at 10 kHz).

From Fig.3, the dielectric constant and dielectric loss at room temperature tend to decrease with increasing Cr concentration. The creation of oxygen vacancies, which pin the movement of the ferroelectric domain walls and result in the decrease of dielectric properties. The maximum dielectric constant tends to decrease with increasing Cr doping concentration from 0.1 to 1 mol%. Further increase in Cr concentration, the maximum dielectric constant and dielectric loss increases dramatically. It is believed that the high value of maximum dielectric constant is due to the effect of the charge mobiles from the high solubility of dopants. Possibly, it behaves more like a semiconductor with higher electrical loss [9]. The Curie temperature slightly changes with increasing the Cr concentration of 0.1 to 0.6 mol%. Further increase in Cr concentration, the Curie temperature tends to decrease. At low Cr content, the slight change of Curie temperature is probably due to the partial solubility of Cr doping. The Curie temperature decreases at higher Cr content, possibly due to more solubility of Cr doping.

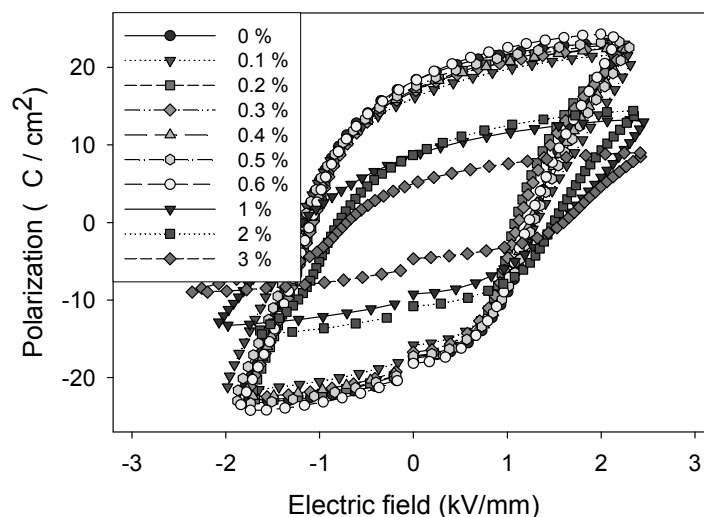


Figure 4 P-E hysteresis loops as a function of Cr concentration for 3 mol% Nb-PZT based ceramics (measured at 50 Hz).

The ferroelectric hysteresis behavior of 3 mol% Nb doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ with addition of 0-3 mol% Cr_2O_3 is shown in Fig. 4. The electrical coercivity (E_c) and the remnant polarization (P_r) do not show a systematic trend, possibly due to the partial solubility of Cr doping. At higher concentration of Cr doping (1-3 mol%), the observations clearly indicate the hard behavior with strong asymmetry when further increase Cr content is increased further.

CONCLUSION

Effects of chromium doping on phase formation, dielectric and ferroelectric properties of Nb doped PZT ceramics are investigated. The XRD results, SEM micrograph, dielectric and ferroelectric properties are all consistent. The partial solubility at low concentration of Cr reveals the slight change or decrease in grain size, dielectric constant and Curie temperature, while the hysteresis behavior does not show a systematic trend. At higher Cr concentration, the grain size and dielectric constant tend to increase, the Curie temperature decreases dramatically and the hard behavior is revealed because of the more solubility of Nb and Cr.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE) and Naresuan University Phayao.

REFERENCES

- [1] W. Heywang and H. Thomann, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 14 (1984), p.27.
- [2] G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(4) (1999), p.797.
- [3] J. H. Park, B. K. Kim, K. H. Song and S. J. Park, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 6 (1995), p.97.
- [4] W. Qiu and H. H. Hng, *Mater. Chem. Phys.*, 75 (2002), p.151.
- [5] H. Thomann, *Adv. Mater.*, 2 (1990), p.458.
- [6] N. Uchida and T. Ikeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 6 (1967), p.1292.
- [7] K. H. Hardtl, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 (1981), p. 283.
- [8] J. F. Fernandez, C. Moure, M. Villegas, P. Duran, M. Kosec, and G. Drazic, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998), p.1695.
- [9] M. Kuwabara, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 (11) (1981), p.639.

* e-mail: ketsuwanpiyachon@gmail.com

Fax: +66-54-466-664

Effects of Iron Addition on Electrical Properties and Aging Behavior of Barium Titanate Ceramics

JIRAPA TANGSRITRAKUL,^{1,*} MUANGJAI UNRUAN,¹
PIYACHON KETSUWAN,¹ NARIT TRIAMNAK,¹ SAROJ
RUJIRAWAT,^{2,3} TANAWADEE DECHAKUPT,¹ SUPON
ANATA,¹ AND RATTIKORN YIMNIRUN³

¹Department of Physics, Faculty of Science, Chiangmai University, Chiang Mai 50200, Thailand

²National Synchrotron Research Center, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

³School of Physics, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

In this study, the influences of Fe addition on phase formation and electrical properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ with $x = 0$ to 0.02 were investigated. In addition, aging behavior of the ceramics was also investigated. The XRD analysis showed that the crystal structure of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ changed from tetragonal to hexagonal as Fe concentration increased to $x = 0.015$, causing a noticeable decrease in the dielectric properties. From ferroelectric hysteresis (P - E) loops measurements, with increasing Fe content the saturation polarization decreased, while the coercive electric field increased at low concentration ($x \leq 0.01$) with tetragonal structure. At $x \geq 0.015$, with paraelectric hexagonal phase, no P - E hysteresis loop was observed at room temperature. Room temperature aging study showed that the ferroelectric P - E hysteresis loops became constricted loops during aging in $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ with ferroelectric tetragonal phase. The dielectric constant also decreased during aging.

Keywords Fe-doped BaTiO_3 ; Hexagonal; Dielectric properties; Ferroelectric properties; Aging behavior

Introduction

Barium titanate, BaTiO_3 or BT, based materials are well known electroceramics that find applications as dielectric materials in capacitors and as positive temperature coefficient of resistance (PTCR) thermistors [1–3]. At temperature above 130°C , barium titanate has a paraelectric cubic phase. In the temperature range of 130 to 0°C the ferroelectric tetragonal phase with a c/a ratio of ~ 1.01 is stable. Between 0°C and -90°C , the ferroelectric orthorhombic phase is stable. On decreasing the temperature below -90°C the phase transition from the orthorhombic to ferroelectric rhombohedral phase occurs. In addition, the hexagonal polymorph, first reported by Bourgeois in 1883, is reported to be thermodynamically stable above 1460°C , but can be kinetically stabilized at room temperature by doping

Received August 3, 2008; in final form December 31, 2008.

*Corresponding author. E-mail: tang_ji@yahoo.com

with various transition metal ions on the Ti-sites, e.g. Fe, Mn, Co, Ni, Cu that can also lead to the formation of the hexagonal polymorph at room temperature [4, 5].

Aging effects in general is the gradual change of material properties with time at constant thermodynamic boundary conditions. It is usually regarded as an unwanted effect. In the case of ferroelectrics, aging has been puzzling researchers since its discovery in the 1950s [6]. Aging effect is vastly different between acceptor-doped (lower-valence doped) and donor-doped (higher-valence doped) ferroelectrics. Strong aging effect is observed in acceptor-doped ferroelectrics [7]. Hysteresis loop becomes an interesting double (or constricted) loop after aging in ferroelectric state [6, 7]. By contrast, such an effect does not exist in donor-doped ferroelectrics, and the hysteresis loop remains of a normal (rectangular) shape even after aging [7]. Therefore, in this study the influences of acceptor Fe addition on phase formation, electrical properties and aging behavior of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ceramics were investigated.

Experimental

$\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ powders with $x = 0.0$ to 0.02 were prepared by a conventional mixed-oxide method. Raw materials BaCO_3 (Fluka, 99.0% purity), TiO_2 (Riedel-de Haën, 99.0% purity) and Fe_2O_3 (Fluka 99.0%) were mixed and vibro-milled in ethyl alcohol for 1 hour and then oven dried overnight at 120°C . After drying, the powders were calcined at 1250°C for 2 hours with $5^\circ\text{C}/\text{min}$ heating and cooling rates [4]. The calcined powders were pressed into disk-shaped by uniaxial hydraulic press at pressure of 0.5 tons to form the green pellet of 1 cm diameter. The green pellets were placed on the alumina powder inside an alumina crucible then heat treated at 500°C for 1 hour to eliminate the PVA, followed by sintering at temperatures 1450°C for 2 hours with $5^\circ\text{C}/\text{min}$ heating and cooling rates [5]. Phase identification of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ powders and ceramics was performed by X-ray diffraction (XRD). The densities of the sintered ceramics were measured by Archimedes method [8]. For the electrical properties measurement, the sintered pellets were polished to obtain parallel faces, and the faces were then coated with silver paint as electrodes. The dielectric properties were measured through the LCR-meter at frequency of 100 kHz in the temperature range from -130°C to 200°C . Prior to aging study, all the samples were deaged by holding at 250°C for 1 hour and followed by a quick cooling to room temperature. Aging study was carried out by measuring electrical properties as a function of time. Room temperature dielectric properties at 100 kHz were then measured as a function of aging time, and the ferroelectric hysteresis (P-E) loops was also obtained as a function of time with a modified Sawyer-Tower circuit at room temperature. The frequency of the P-E measurement was fixed at 50 Hz.

Results and Discussion

The XRD patterns of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ powders and ceramics at different Fe concentrations are shown in Fig. 1(a) and 1(b), respectively. Undoped and $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ powders were characterized as tetragonal phase (t- BaTiO_3), as seen in Fig. 1(a), and listed in Table 1. However, in this work the presence of $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is not observed in $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ powders, contradicted to the reported by Wang et al. [9, 10]. It is possibly due to higher calcination temperature used in this study. Previously, Keith et al. [5] reported that Fe-doped BaTiO_3 powders were not obtained in single-phase hexagonal polymorph until $x \geq 0.10$. For $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ceramics, the XRD patterns show that the crystal structure changes

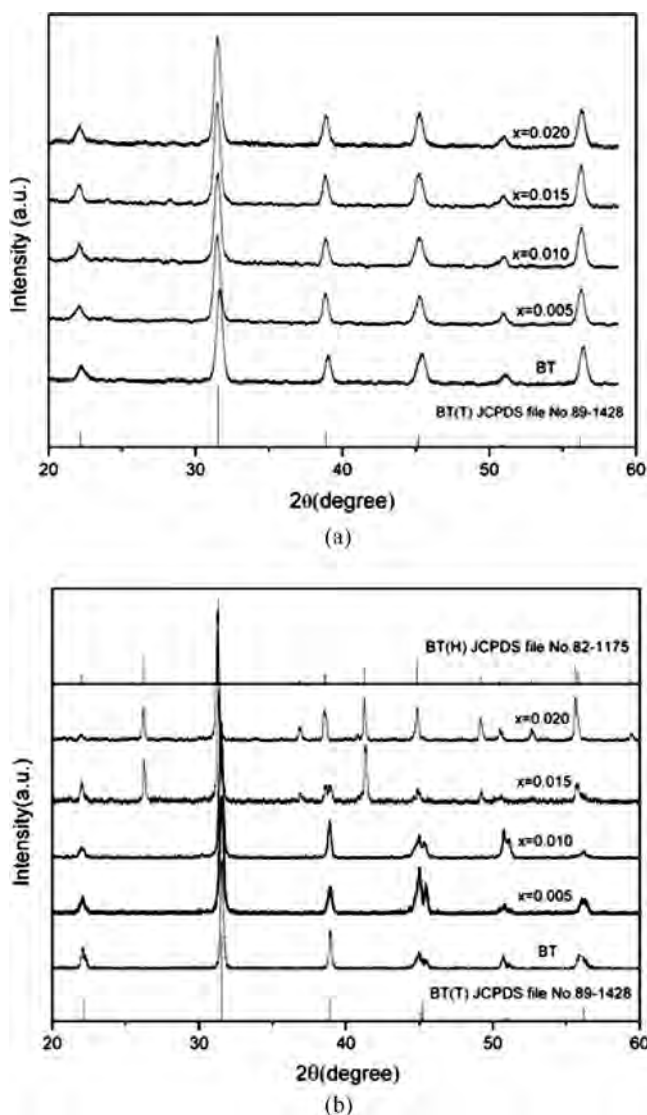


Figure 1. XRD patterns of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ with $x = 0$ to 0.2 (a) powders, (b) ceramics.

from tetragonal to hexagonal as Fe concentration increases. The samples with $x = 0$ – 0.01 show only the tetragonal phase, while at $x \geq 0.015$, the hexagonal phase (h-BaTiO_3) suddenly appears, then increases with increasing Fe substitution. In this study, the high sintering temperature of 1450°C may be the cause for presence of the hexagonal phase (h-BaTiO_3) because Fe substitution in BaTiO_3 is expected to lower the sintering temperature of the $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ceramics. Hence, the hexagonal phase was observed at $x \geq 0.015$. In addition, Langhammer et al. [11] reported that the formation of pure hexagonal phase of Cu-doped BaTiO_3 sintered at 1400°C occurs at a minimum copper concentration of between 0.2 and 0.3 mol% and increases with increasing Cu content. This is possibly due to Fe is particularly effective in producing larger solid solution ranges than Cu [5].

Table 1

List of the phases present, dielectric constant (ϵ_r), loss tangent ($\tan \delta$), Curie temperature (T_c) and 1st and 2nd phase transition temperatures (T_1) and (T_2) of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ powders and ceramics

Composition (x)	Phases powder	Phases ceramic	ϵ_r (25°C/100 kHz)	$\tan \delta$ (25°C/100 kHz)	T_c (°C)	T_1	T_2
0	t-BaTiO ₃	t-BaTiO ₃	1143	0.0477	124.5	10.1	−85.6
0.005	t-BaTiO ₃	t-BaTiO ₃	1026	0.0272	115.3	7.2	−77.9
0.010	t-BaTiO ₃	t-BaTiO ₃	981	0.0247	104.8	0.4	−75.2
0.015	t-BaTiO ₃	t-BaTiO ₃	317	0.0249	95.6	−4.4	−65.6
		h-BaTiO ₃					
0.020	t-BaTiO ₃	h-BaTiO ₃	87	0.0177	—	—	—

The room temperature dielectric constant of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ceramics measured at 100 kHz decreases from 1044 to 87 and loss decreases from 0.0365 to 0.0177 as Fe concentration increases. The decrease of the dielectric properties as Fe concentration increases can be explained in terms of the change in crystalline structure from ferroelectric tetragonal to paraelectric hexagonal phase, as discussed earlier and shown in Fig.1.

The temperature dependences of the dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ceramics at 100 kHz in the temperature range from -130°C to 200°C are displayed in Fig. 3. The dielectric peaks are slightly shifted with changing dopant concentration. For undoped BT ceramics, abrupt changes in dielectric properties are observed in the region of the Curie temperature (T_c), and 1st and 2nd phase transition temperatures, representing a normal ferroelectric behavior. The Curie temperature (T_c), 1st (T_1) and 2nd (T_2) phase

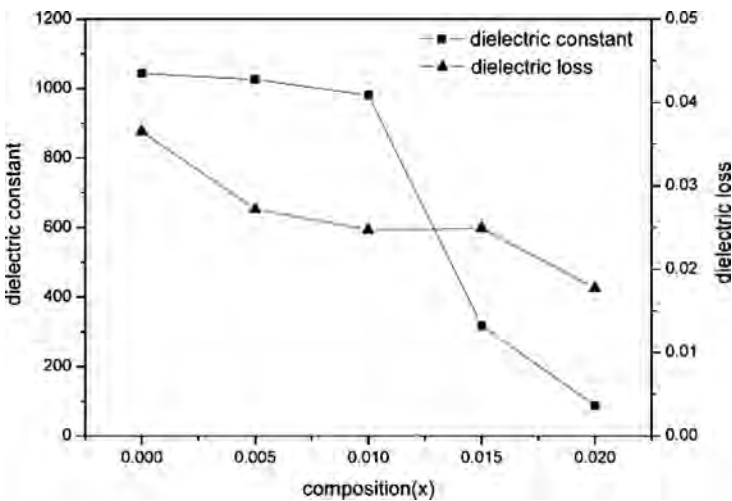


Figure 2. The room temperature dielectric constant of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ceramics measured at 100 kHz.

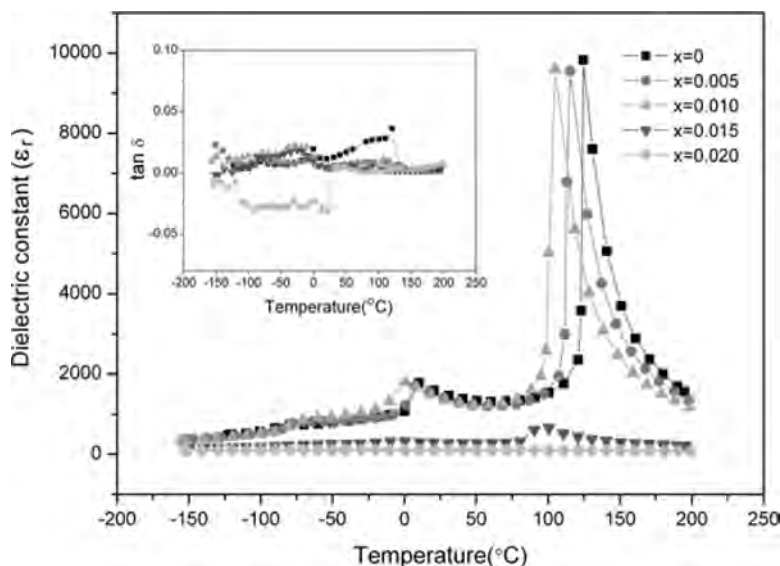


Figure 3. Temperature dependences of the dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ceramics (measured at 100 kHz). (See Color Plate XXIX)

transitions are observed at 124.5, 9.6 and -85.6°C , respectively. With tetragonal phase ($x \leq 0.010$), the dielectric peaks are very clear and sharp at T_c , while broad and shallow peaks are exhibited at T_1 and T_2 phase transition temperatures. With increasing Fe content, the sharp phase transition from ferroelectric to paraelectric state at T_c and 1st phase transition temperatures (T_1) shifted to lower temperatures, while 2nd phase transition temperatures (T_2) is shifted to higher temperature, as listed in Table 1. As Fe concentration increases, the crystal structure changes to hexagonal phase ($x \geq 0.015$), and no dielectric anomalies are observed within the temperature range -130°C to 200°C , similar to previous investigation [12].

Figures 4 and 5 show the experimental result of the dielectric constant and hysteresis loops of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ceramics in unaged state (determined after quickly cool down to room temperature from 250°C) to aged state at room temperature up to 72 hours. Figure 4 shows that the decrease in dielectric constant from unaged to aged states of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ceramics with $x \leq 0.010$ (ferroelectric tetragonal phase) can be observed more drastically than $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ceramics with $x \geq 0.015$ (with paraelectric hexagonal phase) which show almost no observable change in dielectric constant during aging. It is evident that strong aging effect is observed in acceptor-doped BaTiO_3 ceramics with ferroelectric tetragonal phase. In contrast, such an effect does not exist in acceptor-doped BaTiO_3 ceramics with paraelectric hexagonal phase.

The room temperature ferroelectric P-E hysteresis loop of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ceramics were also observed as a function of aging time, as shown in Fig. 5. All unaged samples with $x \leq 0.010$ (just quickly cooled down to room temperature from 250°C) show a normal hysteresis loop. It is also observed that the coercive field (E_c) increases as the Fe concentration increases. This seems consistent with the well-observed “hardening” effect in acceptor doped ferroelectric [1]. After aging, the ferroelectric P-E hysteresis loops become constricted loops, as seen in Fig. 5. Moreover, the remnant polarization (P_r) and saturation

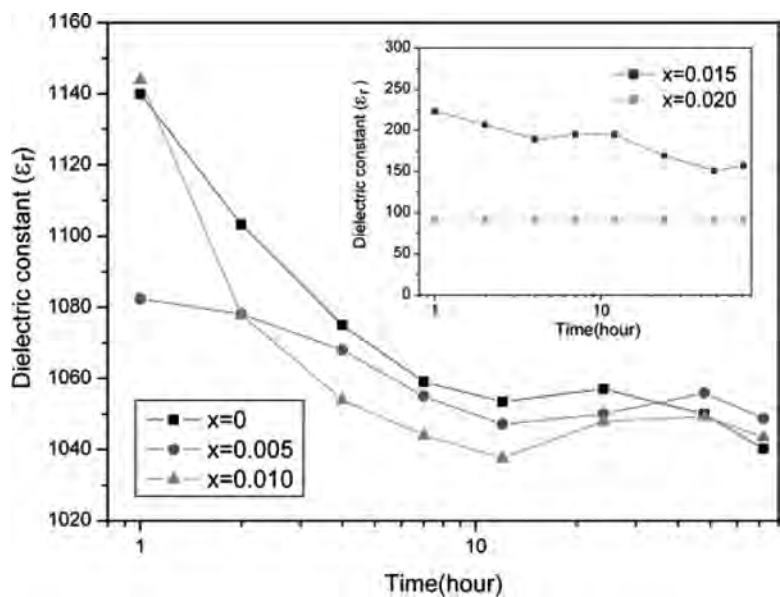


Figure 4. Dielectric constant versus time from unaged to aged states in $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ceramics with different Fe concentration. (See Color Plate XXX)

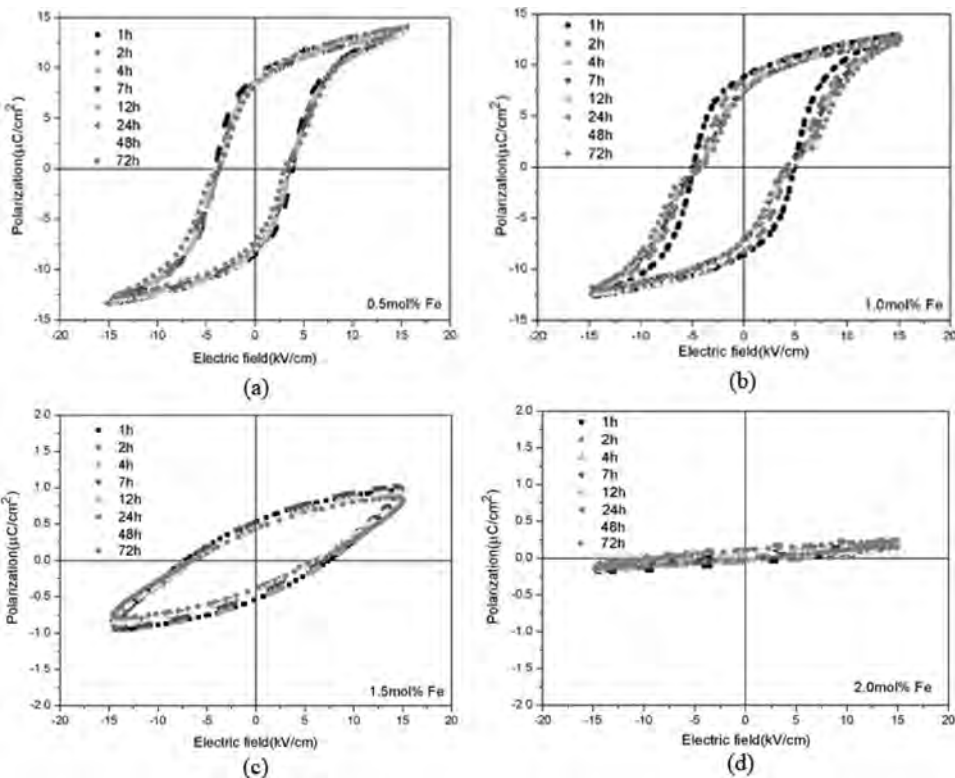


Figure 5. Hysteresis loops evolution with aging time for $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ceramics with $x =$ (a) 0.005, (b) 0.010, (c) 0.015 and (d) 0.020. (See Color Plate XXXI)

polarization (P_{sat}) of the samples are also decreased during aging. These results demonstrate that aging effect in acceptor-doped ferroelectric BT ceramics is considered to be due to the migration of oxygen vacancies (which is highly mobile) during aging [7]. On the other hand, the ferroelectric P-E loops cannot be clearly observed in $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.98}\text{Fe}_{0.02})\text{O}_3$ ceramic with purely paraelectric hexagonal phase.

Conclusion

Addition of Fe into BaTiO_3 can stabilize hexagonal polymorph at room temperature. Hence, the crystal structure of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ceramics at room temperature changed from tetragonal to hexagonal as Fe concentration increased, which caused the decrease in the dielectric constant and loss. Aging behavior at room temperature showed the decrease in dielectric constant of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ceramics with $x \leq 0.010$ (ferroelectric tetragonal phase) can be observed more clearly than in $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ceramics with $x \geq 0.015$ (paraelectric hexagonal phase) with no observable change in dielectric constant after aging. Moreover, the ferroelectric P-E hysteresis loops became constricted loops, and the remnant polarization (P_r) and saturation polarization (P_{sat}) of the samples were also decreased after aging in $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ceramics with $x \leq 0.010$ (ferroelectric tetragonal phase). On the other hand, aging effect cannot be clearly observed in $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ceramics with paraelectric hexagonal phase.

Acknowledgments

This work was supported by the National Synchrotron Research Centre (NSRC), Thailand under contact No. 2550/02 and PS04/2550. Additional supports from the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE), and Thailand's Center of Excellence in Physics are also acknowledged.

References

1. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*. New York: Wiley-Interscience; 2003.
2. R. E. Newnham, *Electroceramics. Rep. Prog. Phys.* **52**, 123–156 (1989).
3. G. H. Haertling, Ferroelectric ceramics: history and technology. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797–818 (1999).
4. N. Phoosit, T. Tunkasiri, J. Tontrakoon, and S. Phanichphant, Hexagonal manganese-doped barium titanate powder and ceramics. *Journal of Microscopy Society of Thailand* **20**, 64–68 (2006).
5. G. M. Keith, M. J. Ramplinga, Sarma K, Alford NMc., and D. C. Sinclair, Synthesis and characterisation of doped 6H- BaTiO_3 ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **24**, 1721–1724 (2004).
6. D. C. Lupascu, Y. A. Genenko, and Balke N, Aging in ferroelectrics. *Journal of the American Ceramic Society* **89**[1], 224–229 (2006).
7. W. Liu, W. Chen, L. Yang, L. Zhang, Y. Wang, C. Zhou, S. Li, and X. Ren, Ferroelectric aging effect in hybrid-doped BaTiO_3 ceramics and the associated large recoverable electrostrain. *Applied Physics Letters* **89**, 172908–1–3 (2006).
8. ASTM Designation C373–88, pp. 119–120 (reapproved 1999).
9. S. F. Wang, Y. C. Hsu, J. P. Chu, and C. H. Wu, Hexagonal $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$ ceramics: microstructural evolution and microwave dielectric properties. *Applied Physics Letters* **88**, 042909–1–3 (2006).

10. S. F. Wang, Y. C. Wu, Y. C. Hsu, J. P. Chu, and C. H. Wu, Properties of Hexagonal $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$ ceramics: effects of sintering temperature and Mn content. *Japanese Journal of Applied Physics* **46**, 2978–2983 (2007).
11. H. T. Langhammer, T. Müller, R. Böttcher, and H. P. Abicht, Crystal structure and related properties of Copper-doped barium titanate ceramics. *Solid State Sciences* **5**, 965–971 (2003).
12. R.M. Glaister and H. F. Kay, An investigation of the Cubic–Hexagonal transition in barium titanate. *Proc. Phys. Soc.* **76**, 763–771 (1960).

Electrical and Aging Properties of Doped Barium Titanate Ceramics

T. DECHAKUPT,^{1,2,*} J. TANGSRITRAKUL,³ M. UNRUAN,¹
P. KETSUWAN,⁴ L. SRISOMBAT,⁵ S. ANANTA,¹
AND R. YIMNIRUN⁶

¹Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

²ThEP Center, CHE, 328 Si Ayutthaya Road, Bangkok 10400, Thailand

³Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Thammasat University, Prathumtani, Thailand

⁴Department of Physics, School of Science and Technology, Naresuan University, Phayao, Thailand

⁵Chemistry Department, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

⁶School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand

The tetragonal structured $Ba(Ti_{1-x}Fe_x)O_3$ ceramics where $x = 0, 0.005$ and 0.01 were prepared by conventional mix-oxide method. Aging of dielectric properties and ferroelectric hysteresis loop was studied as a function of time. It was found that two aging stages might be existed in the aging process. The effect of Fe doping in barium titanate is not clearly seen in the aging of the dielectric properties while the effect obviously has influence on the P-E hysteresis loops. It is shown that the P-E loop of Fe doped compositions become constricted after aging. The remanent polarization and coercive field decreases as a function of time. The decreasing rate is higher for higher content of Fe dopant.

Keywords Barium titanate ceramics; electrical properties; aging

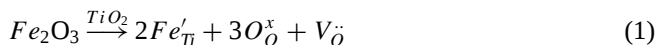
1. Introduction

Aging effect is the isothermal change of the materials properties over time. The effect is well observed in ferroelectric materials, thus it is very important to the reliability of ferroelectric-based devices [1]. In addition to a gradual decrease in dielectric constant, coupling factor and piezoelectric coefficient, aging effect is as well observed as a gradual constriction and/or shift of P-E hysteresis loop along the axis of electric field [1–3]. The widely accepted model of aging mechanism is a gradual stabilization of the existing ferroelectric domains by defects [1, 4, 5]. It is well established that doping barium titanate with lower-valent cations results in strong aging effect, representing as the decreasing in the dielectric properties and the constricted P-E hysteresis loop after aging [5, 6–8]. Such a strong effect is considered to be

Received August 23, 2009.

*Corresponding author. E-mail: twadee@chiangmai.ac.th

due to the restriction of the domain motion either by migration of oxygen vacancies into the domain wall or by the reorientation of defect dipoles which consist of oxygen vacancies and dopant cations on Ti sites [5, 9]. The acceptor or Fe-doped barium titanate systems are particular of interest in this work. The formation of such defects which tend to promote aging mechanism in Fe-doped barium titanate can be shown as the following equation.



Although the effect of acceptor dopant on aging behavior of barium titanate is well-known, some aspects regarding aging rate and aging mechanisms are not well understood. The aim of this work is to provide an extensive analysis concentrating on the effect of Fe dopant on aging rate of the dielectric properties. Change of P-E loop upon aging are as well investigated.

2. Experimental

In this work, $Ba(Ti_{1-x}Fe_x)O_3$ ceramics where $x = 0, 0.005$ and 0.01 were prepared by conventional mixed-oxide method. The starting materials, $BaCO_3$, TiO_2 and Fe_2O_3 , were mixed and vibro-milled in ethyl alcohol for 1 hour. The mixed powders were then calcined at $1250^\circ C$ for 2 hour after an overnight drying. Green pellets of 1 cm diameter were fabricated by uniaxial pressing with pressure of 0.5 ton. Sintering of the pellets was carried out at $1450^\circ C$ for 2 hour with an intermediate soaking at $500^\circ C$ for 1 hour as a binder burn-out process. The density of the all samples was confirmed to be $\geq 95\%$.

The crystal structure of the ceramics was characterized by X-ray diffraction. For aging studies, the prepared samples were thermally de-aged by subjecting to $250^\circ C$ for 1 hour and then rapidly cooled to room temperature. The room temperature dielectric constant and loss tangent of the ceramics were measured as a function of aging time (1, 2, 4, 7, 12, 24, 72 and 168 hour) using an LCR-meter at 10 kHz. The ferroelectric hysteresis loop (P-E) loops were also collected as a function of time using a modified Sawyer-Tower circuit with a fixed frequency of 50 Hz.

3. Results and Discussion

$Ba(Ti_{1-x}Fe_x)O_3$ ceramics where $x = 0, 0.005$ and 0.01 show tetragonal structure from X-ray diffraction. The compositions were chosen because previous works have shown that larger amount of Fe content leads to the stabilization of hexagonal structure in which aging effect cannot be clearly observed [10]. There have been reported that the hexagonal structure, which is thermodynamically stable above $1460^\circ C$, can be stabilized at room temperature by addition of transition metal ions [11]. Figure 1 shows aging at the room temperature of the dielectric constant and the dielectric loss measured from all compositions. It is clearly seen that the dielectric properties decrease as a function of aging time as expected. The dielectric constant slightly decreases as the amount of Fe dopant increases. As shown by Tangsritrakul et al. [10], the crystal structure of barium titanate changes from tetragonal to hexagonal (paraelectric) as the Fe content increases and the decrease in dielectric constant was observed.

There have been previously reported that aging behavior of some perovskite materials i.e. pure and Ti-rich barium titanate and based-lead zirconate titanate follows the logarithmic law [3, 12, 13]:

$$P = P_i - A \log(t) \quad (2)$$

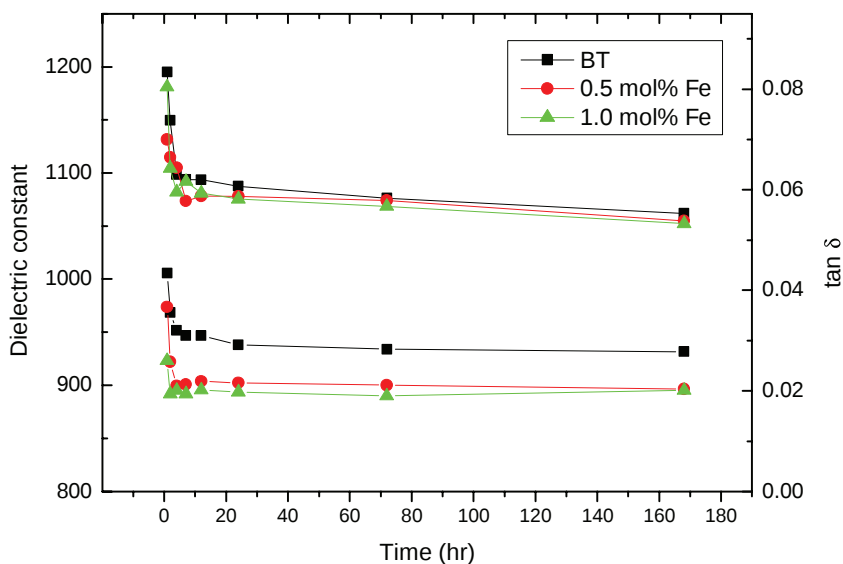


Figure 1. Aging at the room temperature of the dielectric constant and the dielectric loss for pure barium titanate ceramics, 0.5 mol%, and 1.0 mol% Fe doped barium titanate ceramics. (See Color Plate VII)

where P is the materials properties after aging time t , P_i is the properties at pre-aged state. In contrast, the aging of 9 mol% (Hf, Zr) doped barium titanate ceramics results in a reverse S-curve instead of the linear logarithmic time dependence [12]. This suggested that impurities or dopants have a strong influence on aging behavior. The logarithmic time

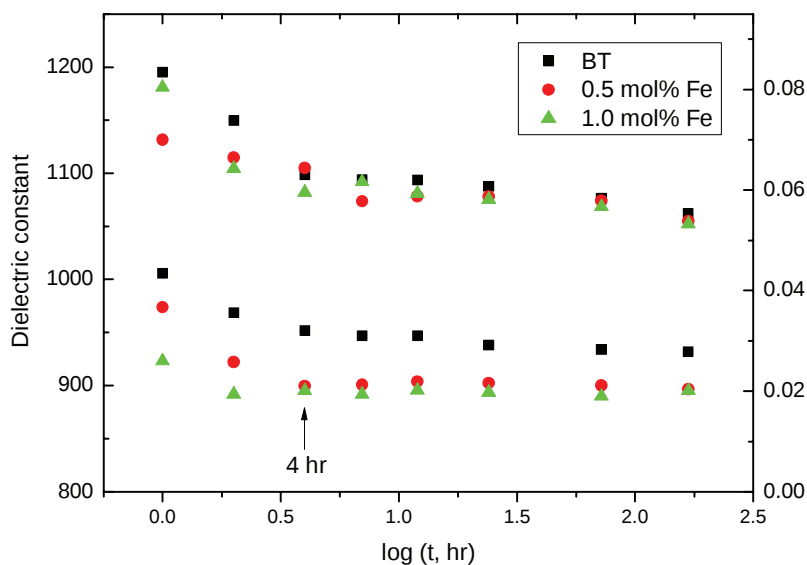


Figure 2. Logarithmic time dependence of the dielectric properties for pure and Fe-doped barium titanate ceramics. (See Color Plate VIII)

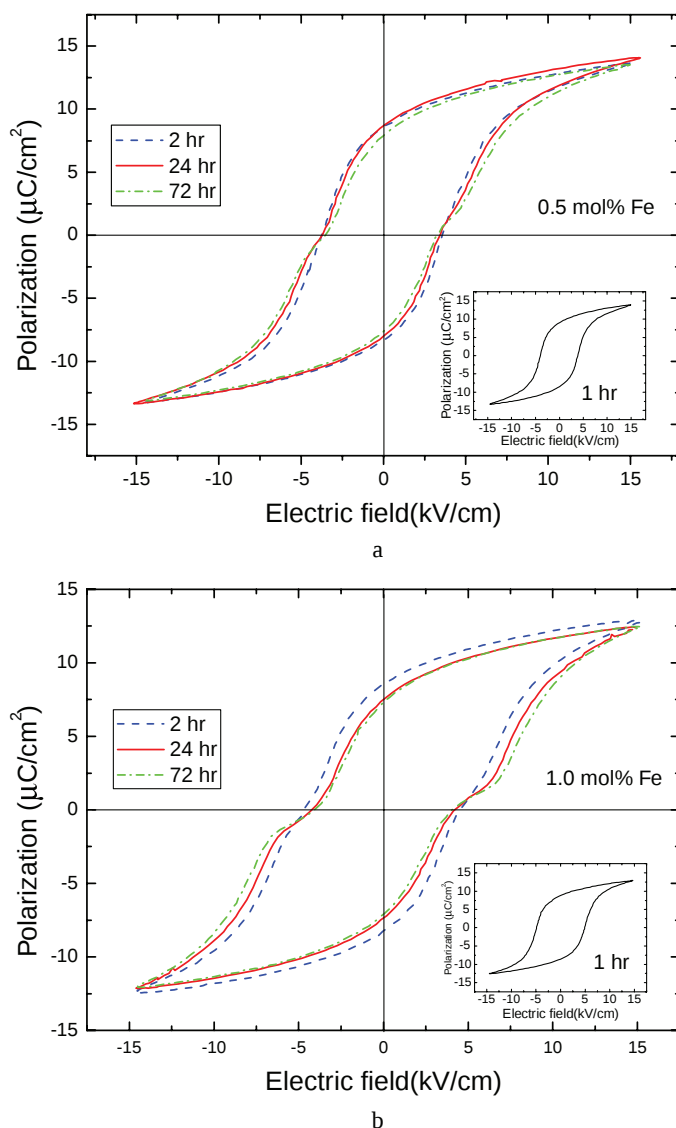


Figure 3. Change of P-E hysteresis loops upon aging time for a) 0.5 mol% and b) 1.0 mol% Fe = doped barium titanate ceramics. (See Color Plate IX)

dependence of the dielectric properties for pure and Fe-doped barium titanate ceramics is shown in Fig. 2. It can be seen that the aging behavior for the full range of the aging time does not correspond to the linear logarithmic law, noticed by change in aging rate for both dielectric constant and loss after 4 hours. The evidence implies that there may be two aging stages existed in the aging process: the first stage with higher aging rate and the second stage with lower aging rate. It can be seen that the second aging stage follows the logarithmic law, while the first stage shows unclear behavior. To confirm this, the necessary experiments concentrating on the first aging stage, are under investigation. It is noted that this is not the first time to report two aging stages in barium titanate materials. Wu et al.

[13] have shown a similar aging behavior for pure barium titanate ceramics at 80°C and suggested that there may be more than one aging mechanism involved dielectric aging in barium titanate ceramics. The same authors also commented that the acceleration at the initial aging is the contribution from the domain wall motion and ordering of defects. When the contribution become exhausted, some other mechanisms become noticeable and slow aging was observed [13].

Attempts to extract the aging rate of the second stage (from 4 hour to 168 hour) were performed. It was found that the aging rates of the dielectric constant and dielectric loss for pure barium titanate are 21.6 and 0.0027 per decade, respectively. There are not many quantitative analysis of aging rate available, to our knowledge. The aging rates of the dielectric constant (33 per decade) and the dielectric loss (370 per decade) for comparable grain size barium titanate ceramic at 25°C in Wu et al.'s work [13] are much higher, particularly for that of the dielectric loss. Beside the possible effect of difference in sample preparation and aging temperature, the lower aging rates of the dielectric constant and loss

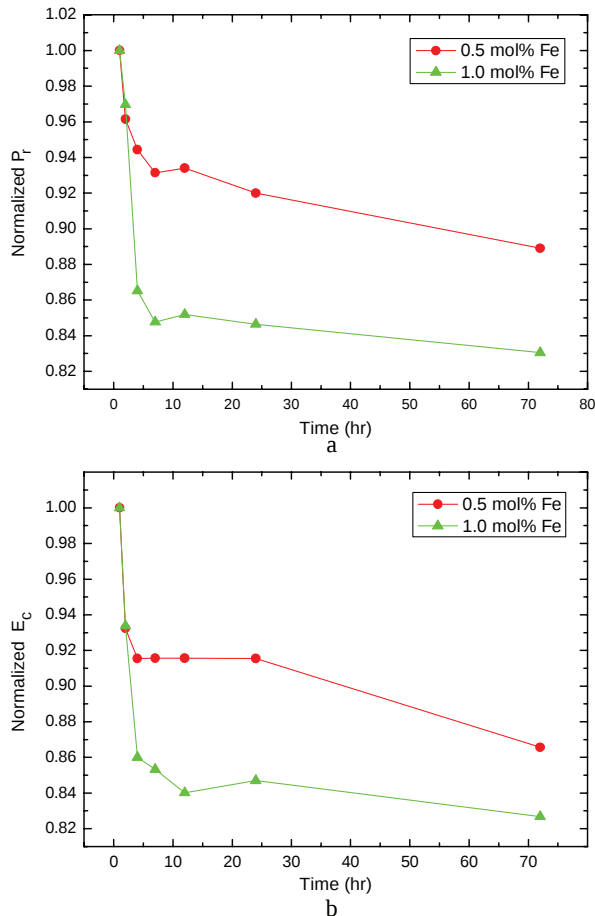


Figure 4. Normalized a) remanent polarization (P_r) and b) coercive field (E_c) of for Fe-doped barium titanate ceramics versus aging time.

could be due to the fact that our aging rates are from the second aging stage when the strong aging mechanisms disappeared.

The effect of Fe dopant on the aging rate was determined. The aging rates of the dielectric constant for 0.5 mol% Fe doped and 1.0 mol% Fe doped barium titanate are 21.1 and 20.0 per decade, respectively. For the aging rate of the dielectric loss, the values are 0.0004 and 0.0001 per decade, respectively. Compared to those of the pure barium titanate ceramics, no significant change in the aging rates was observed as Fe content increases. It is noted that $\sim 100\ \mu\text{m}$ equiaxed grains is shown in 0.5 mol% Fe doped barium titanate ceramics while similar size of elongated grains is shown in $\sim 1.0\%$ Fe doped barium titanate ceramics. It is not clear whether the different grain morphology greatly affects the aging mechanism. However, it is believed that the effect of dopant on the number of defect dipoles or oxygen vacancies may mainly contribute to the strong dielectric aging in the first stage and not shown in the second aging stage.

The ferroelectric P-E loops were also obtained in the aging study. It was found that the P-E loop of the pure barium titanate ceramics remains rectangular after aging while that of Fe doped barium titanate ceramics becomes constricted after a certain aging time. Figure 3 shows that the constricted P-E loop is present after 24 hour and 2 hour for 0.5 mol% Fe and 1.0% Fe doped barium titanate ceramics, respectively. These are considered as the results of the hardening effect in acceptor doped ferroelectrics [14]. It is clearly seen in Fig. 4 that the normalized remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) of 1.0 mol% Fe doped barium titanate ceramics decreases on aging much faster than that of 0.5 mol% doped barium titanate ceramics. Creation of oxygen vacancies and defect dipoles result in more reduction of the domain wall motion.

4. Conclusions

Pure and Fe-doped barium titanate ceramics show similar dielectric aging behavior. Change in aging rate was observed in dielectric properties of all composition, suggesting more than one of mechanisms involve in the aging. In the second aging stage, the linear logarithmic time dependence of the dielectric properties is shown but the effect of Fe dopant was not obviously seen. The constricted loops were observed in Fe-doped barium titanate ceramics as aging. It is shown that there is stronger decreasing in remanent polarization and coercive field in 1.0 mol% Fe doped ceramics as a function of aging time.

Acknowledgment

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE) and the Faculty of Science, Chiang Mai University.

References

1. L. Zhang and X. Ren, Aging behavior in single-domain Mn-doped BaTiO₃ crystals: Implication for a unified microscopic explanation of ferroelectric aging. *Phys. Rev. B*, **73**, 094121 (2006).
2. D. A. Hall and M. M. Ben-Omran, Ageing of high field dielectric properties in BaTiO₃-based piezoceramics. *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 9129–9140 (1998).
3. S. Srilomsak, W. A. Schulze, Pilgrim, and F. A. William, Jr, Harmonic analysis of polarization hysteresis of aged PZTs. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 2121–2125 (2005).
4. P. V. Lambeck and G. H. Jonker, The Nature of Domain Stabilization in Ferroelectric Perovskites. *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 453–461 (1986)

5. M. M. Ahmad and K. Yamada, Aging-induced dielectric relaxation in barium titanate ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 112902 (2007).
6. J. M. Herbert, The aging of a BaTiO₃ dielectric containing both ferroelectric and paraelectric components. *J. Mat. Sci.: Materials in Electronics* **2**, 223–226 (1991).
7. D. C. Lupascu, Y. A. Genenko, and N. Balke, Aging in ferroelectrics. *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 224–229 (2006).
8. W. Liu, W. Chen, L. Yang, L. Zhang, Y. Wang, C. Zhou, S. Li, and X. Ren, Ferroelectric aging effect in hybrid-doped BaTiO₃ ceramics and the associated large recoverable electrostrain. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 172908 (2006).
9. U. Robels and J. Arlt, Domain wall clamping in ferroelectrics by orientation of defects. *J. Appl. Phys.* **73**, 3454–3460 (1993).
10. M. Prades, N. Maso, H. Beltran, E. Cordoncillo, and A. R. West, Polymorphism of BaTiO₃ acceptor doped with Mn³⁺, Fe³⁺, and Ti³⁺. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 2364–2366 (2008).
11. J. Tangsritrakul, M. Unruan, P. Ketsuwan, N. Triamnak, S. Rujirawat, T. Dechakupt, S. Ananta, and R. Yimnirun, Effect of iron addition on electrical properties and aging behavior of barium titanate ceramics. *Ferroelectrics* **383**, 166–173 (2009).
12. V. Tura and L. Mitoseriu, Ageing of low field dielectric constant and losses in (Hf, Zr)-doped BaTiO₃ ceramics. *Europhys. Lett.* **50**, 810–815 (2000).
13. K. Wu and W. A. Schulze, Aging of the weak-field dielectric response in fine- and coarse-grain ceramic BaTiO₃. *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 3390–3395 (1992).
14. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics* 2nd ed. (Chichester: Wiley, 2003).

EFFECTS OF IRON ADDITION ON AGING BEHAVIOR OF BARIUM TITANATE CERAMICS UNDER COMPRESSIVE STRESS

Jirapa Tangsritrakul¹, Muangjai Unruan¹, Piyachon Ketsuwan¹, Narit Triamnak¹, Saroj Rujirawat^{2,3},
Tanawadee Dechakupt¹, Supon Ananta¹, and Rattikorn Yimnirun³

¹Department of Physics, Faculty of Science, Chiangmai University, Chiang Mai 50200, Thailand.

²Synchrotron Light Research Institute, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

³School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

Keywords: Fe-doped BaTiO₃; Stress; Dielectric properties; Ferroelectric properties; Aging behavior

ABSTRACT

In this study, a room temperature aging behavior of Ba(Ti_{0.99}Fe_{0.01})O₃ was investigated. It was found that the dielectric constant decreased with time and ferroelectric P-E hysteresis loops became constricted loops after aging. Moreover, the room temperature aging behavior under various stresses was also observed. It was found that the relative changes of dielectric constant with time of Ba(Ti_{0.99}Fe_{0.01})O₃ ceramics under stress were lower than those under the stress-free condition. For P-E hysteresis loop measurement, it can be observed that P-E hysteresis loop of Ba(Ti_{0.99}Fe_{0.01})O₃ ceramics became constricted loops and remanant polarizations (P_r), saturated polarizations (P_s) were decreased after aging under all stress levels. These results suggested that the applied stress may partly clamp the domain wall motion, and altered the aging behavior of the ceramics.

INTRODUCTION

Barium titanate, BaTiO₃ or BT, based materials are well known electroceramics that finds application as dielectric materials in capacitors and as positive temperature coefficient of resistance (PTCR) thermistors [1-3]. Aging effects in general are the gradual change of material properties with time at constant thermodynamic boundary conditions. It is usually regarded as an unwanted effect. In the case of ferroelectrics, aging has been puzzling researchers since its discovery in the 1950s [4]. Aging effect is vastly different between acceptor-doped (lower-valence doped) and donor-doped (higher-valence doped) ferroelectrics. Strong aging effect is observed in acceptor-doped ferroelectrics [5]. Hysteresis loop becomes an interesting double (or constricted) loop after aging in ferroelectric state [4,5]. By contrast, such an effect does not exist in donor-doped ferroelectrics and the hysteresis loop remains of a normal (rectangular) shape even after aging [5]. In addition, when used in various devices, the ceramics are usually subjected to stress, either self-induced or external [6-8]. Therefore, in this study the influences of acceptor Fe addition on aging behavior at room temperature and under various stresses of Ba(Ti_{0.99}Fe_{0.01})O₃ ceramics were investigated.

EXPERIMENTAL

Ba(Ti_{0.99}Fe_{0.01})O₃ powders were prepared by a conventional mixed-oxide method. Raw materials BaCO₃ (Fluka, 99.0% purity), TiO₂ (Riedel-de Haën, 99.0% purity) and Fe₂O₃ (Fluka 99.0%) were mixed and vibro-milled in ethyl alcohol for 1 hour and then oven dried overnight at 120 °C. After drying, the powders were calcined at 1250 °C for 2 hours with 5 °C/min heating and cooling rates [9]. The calcined powders were pressed into disk-shaped. The green pellets were sintering at temperatures 1450 °C for 2 hours with 5 °C/min heating and cooling rates [10]. For the electrical properties measurement, the sintered pellets were polished to obtain parallel faces, and the faces were then coated with silver paint as electrodes. Prior to aging study, all the samples were deaged by holding at 250°C for 1 hour and followed by a quick cooling to room temperature. Room

temperature dielectric properties were then measured as a function of aging time. Aging behavior of ferroelectric hysteresis (P-E) loops was also observed with a modified Sawyer-Tower circuit at room temperature. The frequency of the P-E measurement was fixed at 50 Hz. In addition, aging behavior under various stresses (50, 100, 150, 200 MPa) at room temperature was also observed.

RESULTS AND DISCUSSION

Aging behavior under various uniaxial compressive stresses (0, 50, 100, 150, 200 MPa) of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_3$ ceramics at room temperature was investigated. The experimental results of the relative changes of dielectric constant and P-E hysteresis loops of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_3$ ceramics in unaged state (determined after quickly cool down to room temperature from 250°C) to aged state under uniaxial compressive stress from 0 to 200 MPa at room temperature up to 72 hours are shown in Figs. 1-4. The relative changes of dielectric constant of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_3$ ceramics under uniaxial stress from 0 to 200 MPa at room temperature are shown in Fig. 1. Interestingly, the relative changes of dielectric constant of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_3$ ceramics with time under stress is lower than those under stress-free condition. In other words, the uniaxial stress may prevent the decrease in dielectric constant during aging. Normally, when a mechanical stress is applied to a ferroelectric material, the domain structure in the material will change to maintain the domain energy at a minimum; during this process, some of the domains engulf other domains or change shape irreversibly. Under a uniaxial stress, the domain structure of ferroelectric ceramics may undergo domain switching, clamping of domain walls, de-aging and de-poling [11,12]. In this study, the uniaxial compressive stress may clamp the domain wall motion. Hence, the relative changes of dielectric constant with time of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_3$ ceramics under stress are lower than those under the stress-free condition.

For P-E hysteresis loop measurement, it can be observed that P-E hysteresis loop of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_3$ ceramics became constricted loops and remanent polarizations (P_r), saturated polarizations (P_s) were decreased after aging under all stress levels, as shown in Fig. 2 for 200 MPa. These results demonstrate that aging effect in acceptor-doped ferroelectric BT ceramics is considered to be due to the migration of oxygen vacancies (which is highly mobile) during aging [5]. The relative changes of remnant polarizations (P_r) and saturation polarizations (P_s) from unaged to aged states of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_3$ ceramics under uniaxial compressive stress from 0 to 200 MPa are shown in Figs. 3 and 4, respectively. It is found that at 50 MPa the changes of both the remnant polarizations (P_r) and saturation polarizations (P_s) with time of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_3$ ceramics are slower than those at stress-free condition. As stress increases (from 100 to 200 MPa), it is found that the decreases in the polarizations with time are more rapid than those at stress-free condition, as seen in Figs. 3-4. The exactly description of this experimental result is not clear, but could probably be due to an establishment of a “critical” stress (of 50 MPa) before an accelerated aging can occur. Further investigation is underway.

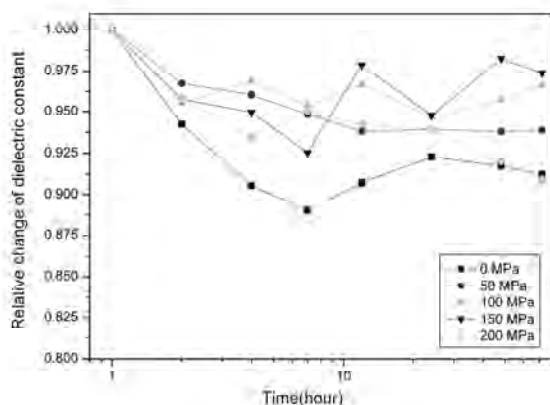


Fig. 1 Relative change of dielectric constant of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_3$ ceramics with time under uniaxial compressive stress at room temperature up to 72 hours

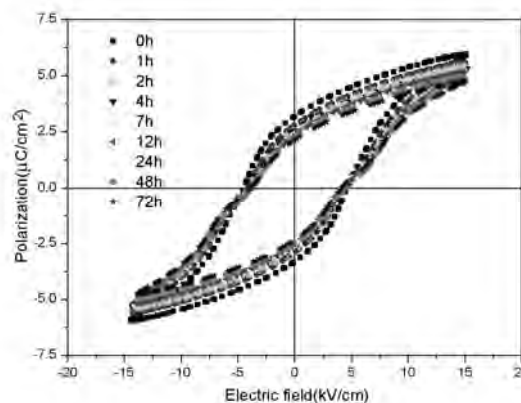


Fig. 2 Hysteresis loops evolution with aging time for $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_3$ ceramics under uniaxial compressive stress of 200 MPa.

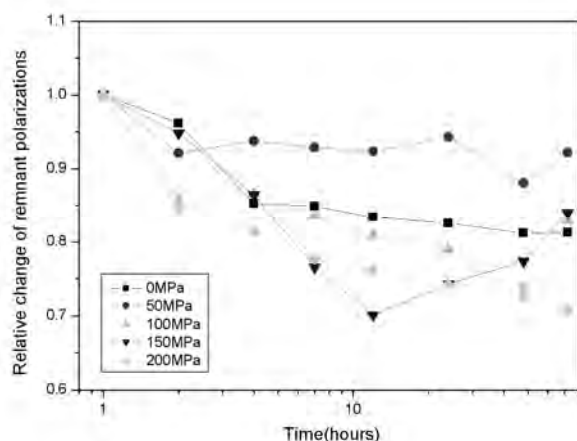


Fig. 3 Relative changes of remnant polarizations of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_3$ ceramics under uniaxial compressive stress from 0 to 200 MPa at room temperature up to 72 hours

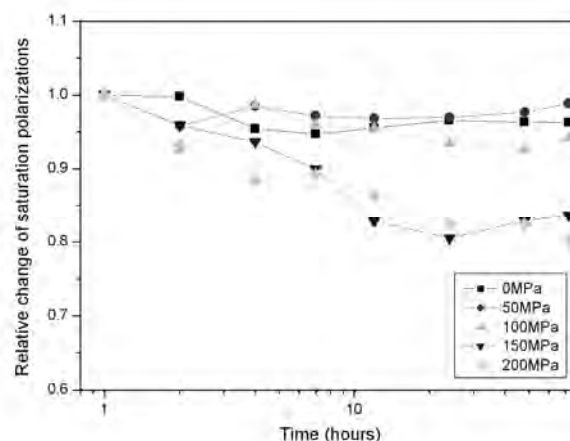


Fig. 4 Relative changes of saturation polarizations of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_3$ ceramics under uniaxial compressive stress from 0 to 200 MPa at room temperature up to 72 hours

CONCLUSIONS

Stress-dependent aging behavior at room temperature of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_3$ ceramics was observed in this study. Since the uniaxial compressive stress may clamp the domain wall motion, the relative changes of dielectric constant with time of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_3$ ceramics under stress are lower than those under the stress-free condition. For P-E hysteresis loop measurement, it can be observed that P-E hysteresis loop of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_3$ ceramics became constricted loops and remanant polarizations (P_r), saturated polarizations (P_s) were decreased after aging under all stress levels.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the National Synchrotron Research Centre (NSRC), Thailand under contact No. 2550/02 and PS04/2550.

REFERENCES

- [1] A.J. Moulson, and J. M. Herbert: "Electroceramics". Wiley-Interscience, New York, 2003.
- [2] R.E. Newnham, Rep. Prog. Phys., **52**(1989), p.123.
- [3] G.H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc., **82**(1999), p.797.
- [4] D.C. Lupascu, Y.A. Genenko, and N. Balke, J. Am. Ceram. Soc., **89**(2006), p.224.
- [5] W. Liu, W. Chen, L. Yang, L. Zhang, Y. Wang, C. Zhou, S. Li, and X. Ren, Appl. Phys. Lett., **89**(2006), p.172908-1.
- [6] N. Setter, R. Waser, Acta Mater. 48 (2000) 151.
- [7] N. Setter, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 1279.
- [8] L.E. Cross, Ferroelectrics 76 (1987) 241.
- [9] N. Phoosit, T. Tunkasiri, J. Tontrakoon, and S. Phanichphant, J. Micro. Soc. Thailand., **20**(2006), p.64.
- [10] G.M. Keith, M.J. Ramplinga, K. Sarma, N. Mc. Alford, and D.C. Sinclair, J. Eur. Ceram. Soc., **24**(2004), p.1721.
- [11] O. Steiner, A.K. Tagantsev, E.L. Colla, N. Setter, J. Eur. Ceram. Soc., **19**(1999), p.1243.
- [12] G. Yang, S.F. Liu, W. Ren, B.K. Mukherjee, Proc. SPIE Symp. Smart Struct. Mater., **3992**(2000), p.103.
- [13] ASTM Designation C373-88, pp. 119-120 (reapproved 1999).
- [14] S.F. Wang, Y.C. Hsu, J.P. Chu, and C.H. Wu, Appl. Phys. Lett. **88**(2006), p.042909-1.
- [15] S.F. Wang, Y.C. Wu, Y.C. Hsu, J.P. Chu, and C.H. Wu, Jpn. J. Appl. Phys., **46**(2007), p.2978.
- [16] H.T. Langhammer, T. Müller, R. Böttcher, and H.P. Abicht, Solid State Sci., **5**(2003), p.965.
- [17] R.M. Glaister, and H.F. Kay, Proc. Phys. Soc., **76**(1960), p.763.
- [18] R. Yimnirun, S. Ananta, S. Chamunglap, Mater. Chem. Phys., **102**(2007), p.165.