

18. การพัฒนาคุณสมบัติทางไฟฟ้าใน lead-free bismuth sodium lanthanum titanate-barium titanate ไกล่จุด morphotropic

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาบริเวณใกล้ตำแหน่ง morphotropic (MPB) โดยอาศัยเทคนิคการบดผสมแบบสองขั้นตอนของวัสดุพิโซอิเล็กทริกเซรามิก $\text{Bi}_{0.487}\text{Na}_{0.487}\text{La}_{0.017}\text{TiO}_3$ (BNLT) และ BaTiO_3 (BT) ซึ่งในกรณีนี้ผงของทั้ง BNLT และ BT จะถูกเตรียมแยกกัน ที่อุณหภูมิในการแคลไซน์ 900 และ 1200°C ตามลำดับ จากนั้นสารทั้งสองชนิดนี้จะถูกผสมรวมกันด้วยอัตราส่วน $X=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ และ 0.1 จากนั้นได้นำไปผ่านขั้นตอนของการอัดขึ้นรูป และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน เพื่อให้ได้ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นที่ดีที่สุดภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสม ซึ่งพบว่าการเติม BT มีจะส่งผลต่อการยับยั้งการโตของเกรนใน BNLT-BT เซรามิก อีกทั้งยังส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก ค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกได้ถูกทำให้เพิ่มขึ้นไปที่ 130 pC/N ในชิ้นงานเซรามิก $0.96\text{BNLT}-0.04\text{BT}$ ที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1125°C ซึ่งมีความเป็นไปได้ในการนำมาใช้แทนวัสดุพิโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ

บทนำ

ในอดีตได้มีการศึกษาเพื่อค้นหาวัดุดที่สามารถใช้ทดแทนวัสดุพิโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ ตัวอย่างเช่น $(\text{Pb,Zr})\text{TiO}_3$ (PZT), PbTiO_3 (PT) และ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), เนื่องจากวัสดุเหล่านี้ส่งผลกระทบท่อสิ่งแวดล้อม หนึ่งในวัสดุที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากนั้นคือ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) ซึ่งถูกค้นพบโดย Smolenskii [1] ซึ่งเป็นวัสดุที่มีสมบัติไดอิเล็กทริก และพิโซอิเล็กทริกที่ดี โดยมีโครงสร้างผลึกเป็นรอมโบฮีดรอล มีอุณหภูมิคูรีที่ประมาณ 320°C P_r ที่ $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ E_c ที่ $73\text{kV}/\text{cm}$ และมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 200°C ซึ่งเชื่อว่าการเปลี่ยนโครงสร้างจากเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างผลึกเป็นรอมโบฮีดรอลไปยังแอนติเฟร์โรอิเล็กทริก ที่มีโครงสร้างผลึกเป็น คิวบิกซึ่งตำแหน่งดังกล่าวเรียกว่า T_c [2,3]

อย่างไรก็ตาม Bi อีออนจะหายไปอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิสูงกว่า 1130°C ขณะทำการเผาซินเตอร์ ซึ่งเหตุผลดังกล่าวส่งผลทำให้วัสดุดังกล่าวเป็นวัสดุที่ยากต่อการโพลิ่ง อีกทั้งยังมีความนำไฟฟ้าที่สูง[4] ซึ่งแนวทางการแก้ปัญหาดังกล่าวที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากคือการปรับปรุงในด้านโครงสร้างผลึกด้วยการเติมประจุที่ตำแหน่ง A-site และ B-site ตัวอย่างเช่นระบบของเซรามิกในสารละลายของแข็ง $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{(1-1.5x)}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (BNLT)[5], BNT-BT[6], BNT-KN[7], BNT-Ba(Ti,Zr)O₃[8] สมบัติพิโซอิเล็กทริกของเซรามิกได้มีการวิจัยและถูก

ปรับปรุงอย่างต่อเนื่อง เมื่อเร็ว ๆ นี้ Pengpat[9] ได้รายงานผลการศึกษาถึงระบบที่มีความน่าสนใจ โดยประกอบไปด้วย 2 แนวคิดด้วยกัน 1.การเติม rare earth อันได้แก่ La^{3+} ซึ่งมีการศึกษาโดย Harabut และ Safari[5] และ 2. สารผสมระหว่าง BNT-BT ซึ่งทำการศึกษาโดย Takenaka และคณะ[6] ในด้านของการผลิตระบบใหม่ของ $(1-y)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{(1-1.5x)}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (BNLT)- $y\text{BaTiO}_3$ (BT) โดยที่ $x=0.017$ และ $y=0, 0.06, 0.1, 0.15, 0.2$ ซึ่งพบว่าได้ค่า d_{33} ที่มากที่สุดอยู่ที่ 112 pC/N ซึ่งสามารถเตรียมได้ที่ $y=0.15$ ซึ่งยังไม่ใช่จุด MPB แต่จุด MPB ที่เหมาะสมจะอยู่ที่ $y=0.1$ ซึ่งได้รายงานไว้ในงานวิจัยฉบับนี้แล้ว โดยตำแหน่ง MPB นี้มีความแตกต่างจากในระบบของ $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$ ที่ได้รายงานโดย Takannaka ซึ่งได้พบตำแหน่งของ MPB ที่แตกต่างไป โดยมีค่าอยู่ที่ $x=0.06$ นอกจากนั้นแล้วยังพบว่าเป็นการยากที่จะทำให้ชิ้นงานมีความเข้ากันของเนื้อสาร และองค์ประกอบใหม่ของการเติม BT ในระบบของ BNLT-BT นั้นไม่สมบูรณ์เพียงพอที่จะใช้หา MPB ของระบบ ซึ่งเป็นการยากในการเปรียบเทียบผลของงานวิจัยก่อนหน้านี้

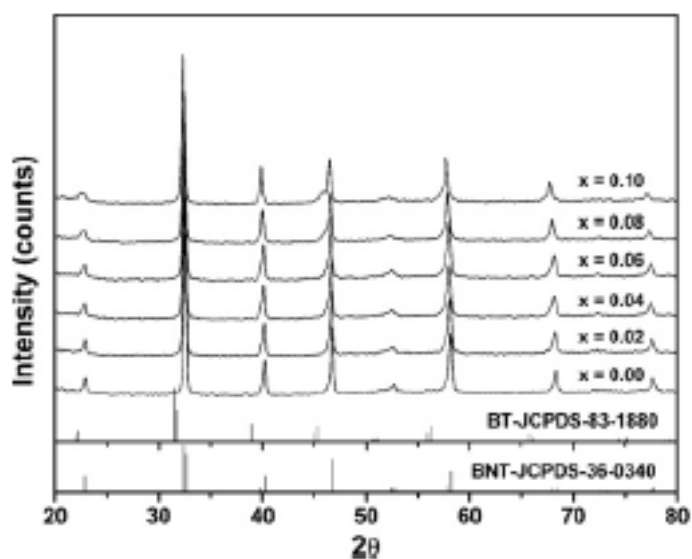
ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาระบบของ $(1-x)\text{BNLT}-\text{BT}$ ด้วยเทคนิคแบบดั้งเดิม โดยทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณ x ที่ใกล้กับ MPB ของระบบ BNLT-BT (ที่ 6mol% ของ BT) และเจือ 1.7mol% La^{3+} ซึ่งจะทำให้การเติม BT เข้าไปในจุดที่เหมาะสมของระบบ ซึ่งสมบัติทางกายภาพ, สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติพิโซอิเล็กทริกของเซรามิก BNLT-BT ได้ถูกทำการศึกษาในงานวิจัยนี้ โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกในระบบได้ถูกตรวจสอบ และทำการศึกษาและเปรียบเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้านี้

การทดลอง

ผงของ Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , La_2O_3 , TiO_2 และ BaCO_3 ได้ถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียม BNLT-BT ที่ $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ และ 1.0 โดยได้ทำการคำนวณและชั่งตามองค์ประกอบของ BNLT และ BT และถูกบดผสมในขวดบดสารนาน 24h จากนั้นนำสารประกอบทั้งของ BNLT และ BT ที่ได้มาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 และ 1200°C ตามลำดับ ซึ่งอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ ที่จะใช้ในการผลิตผงที่มีความบริสุทธิ์สูงของทั้ง 2 เฟส ผงทั้งสองได้ถูกนำมาผสมกันตามสมการที่กล่าวมาในเบื้องต้นด้วยเทคนิค ball-milling นาน 24h โดยใช้ acetone เป็นสารช่วยกระจายตัว จากนั้นทำการขึ้นรูปเป็นทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร ด้วยการอัดแบบทิศทางเดียว จากนั้นชิ้นงานได้ถูกทำการเผาซินเตอร์ที่ช่วงของอุณหภูมิ 1050 และ 1150°C ด้วยเตาไฟฟ้าในบรรยากาศปกติภายใต้เงื่อนไขของการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ และลดอุณหภูมิที่ 5°C/นาที่ และเผาแช่ที่ 2 ชั่วโมงในขั้นตอนของการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบ และความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกภายหลังการเผาซินเตอร์ ได้ทำการตรวจสอบด้วยเครื่อง XRD Archimedes method และใช้ SEM ในการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก ขนาดของเกรนได้ทำการตรวจสอบด้วยวิธี

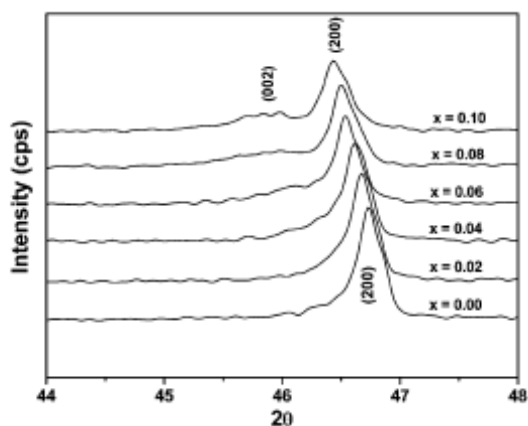
liner intercept พื้นผิวทั้ง 2 ด้านของชิ้นงานได้ถูกขัด และทำซ้ำด้วยสารละลายเงินเพื่อใช้เป็นขั้วทางไฟฟ้าแก่ชิ้นงาน การเตรียมชิ้นงานเซรามิกนั้นทำได้โดยการ poled ใน silicone oil ที่อุณหภูมิ 50°C ด้วยความถี่ 3.0 kV/mm นาน 15 นาที ชิ้นงานได้ถูกเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องนาน 24 ชั่วโมงภายหลังการ pole การวัดสมบัติไพโซอิเล็กทริกได้ถูกตรวจสอบด้วยเครื่อง d_{33} มิเตอร์ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของชิ้นงานได้ถูกตรวจสอบที่ความถี่ 1 kHz , 10 kHz และ 100 kHz

ผลการทดลองและการวิเคราะห์



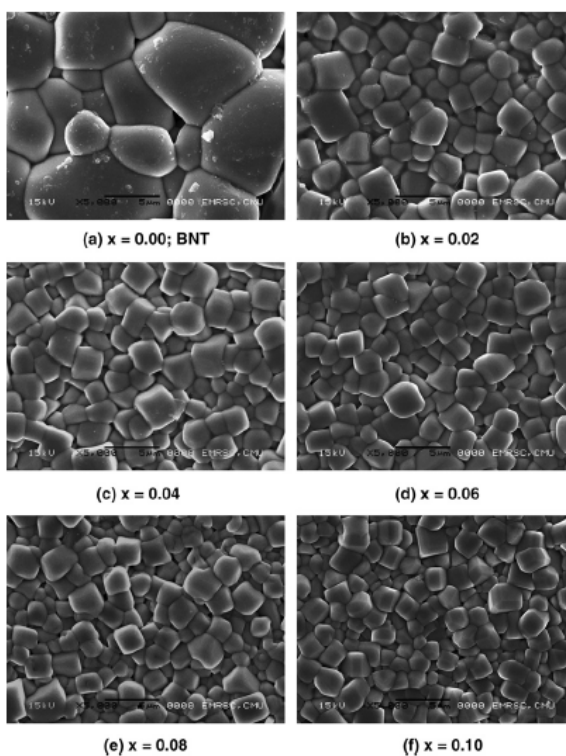
รูปที่ 1 แสดงผลการศึกษาด้วยรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(1-x)\text{BNLT}-x\text{BT}$ เมื่อ $x = 0.0-0.10$

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูงของระบบ BNLT-BT ได้ถูกแสดงในรูปที่ 1 แสดงให้เห็นถึงลักษณะของพีคโดยรวมของ BNT ซึ่งมีรูปแบบการเลี้ยวเบนตรงกับ JCPDS file No 34-0360 โดยมีโครงสร้างเป็นรอมโบอีตรอล นอกจากนั้นแล้วพบว่า การเติม BT ที่ปริมาณ $x > 0.04$ ส่งผลให้เกิดการ split ของพีค 200 ไปยัง (002) และ (200) ซึ่งการ split นี้สามารถพบได้ที่ $x = 0.06$ และสามารถพบได้เมื่อทำการขยายรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุม 44 และ 48 องศา ดังแสดงในรูปที่ 2 ซึ่งเป็นการเปลี่ยนโครงสร้างจากรอมโบอีตรอลมาเป็นเทตระโกนอล อีกทั้ง MPB ของระบบอยู่ที่ $x = 0.04$ และ 0.06 ซึ่งการเพิ่มขึ้นของ BT ในระบบจะทำให้พบโครงสร้างเทตระโกนอลในระบบเพิ่มมากขึ้น ได้มีงานวิจัยที่ผ่านมารายงานว่า MPB ของระบบ BNT-BT จะอยู่ที่ $x = 0.06$ [6] สำหรับในงานวิจัยนี้ได้ทำการเจือ La^{3+} เข้าในระบบ BNT-BT ซึ่งจากการตรวจสอบ XRD ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของตำแหน่ง MPB ทั้งนี้เนื่องจาก La^{3+} มีขนาดที่ไม่ต่างจาก Bi^{3+}



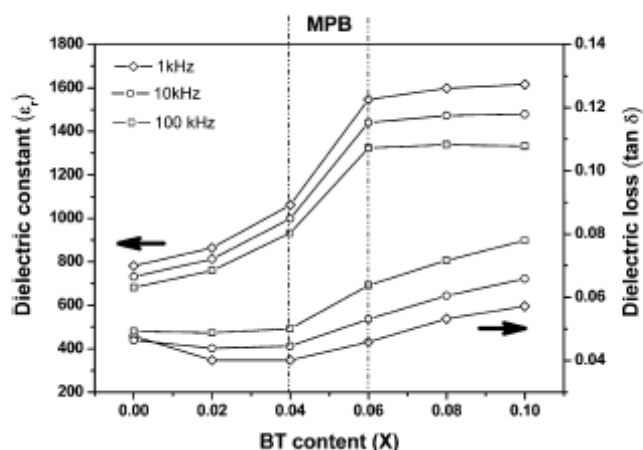
รูปที่ 2 แสดงผลการศึกษาด้วยรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(1-x)\text{BNLT}-x\text{BT}$ เมื่อ $x = 0.0-0.10$ โดยทำการวิเคราะห์ที่มุมระหว่าง 44° ถึง 48°

การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก โดยทำการตรวจสอบด้วย SEM ซึ่งแสดงให้เห็นในรูปที่ 3 พบว่าชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูงนั้นจะมีรูพรุนที่ต่ำ และการเติม BT เข้าไปในระบบจะส่งผลต่อขนาด และการโตของเกรน ซึ่งโดยรวมแล้วมีขนาดโดยเฉลี่ยที่ลดลงตามการเพิ่มขึ้นของ BT ซึ่งการลดลงของเกรนน่าจะเกิดจากความแตกต่างของรัศมีไอออนของ Ba^{2+} และ Bi^{3+} โดย Ba^{2+} จะก่อให้เกิด



รูปที่ 3 แสดงภาพ SEM ของ (a) BNT และ $(1-x)\text{BNLT}-x\text{BT}$ เซรามิก, เมื่อ (b) $x=0.02$ (f) $x=0.10$

สำหรับขั้นตอนของการตรวจสอบ ค่าทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง (รูปที่ 4) พบว่า ในกรณี BT ที่ทำการตรวจสอบพบว่าการเพิ่มของ BT ทำให้เกิดสมบัติที่ดีที่สุดที่ $x = 0.06$ อีกทั้ง การเติม BT เข้าไปยังส่งผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกโดยมีค่าที่เพิ่มขึ้นจนถึงปริมาณของ BT ที่ $x=0.10$ ซึ่งการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ $x=0.02$ (โครงสร้างรวมโบฮีตรอล) ไปยัง $x=0.06$ (โครงสร้างรวมโบฮีตรอลและเทอร์โกนอล) อาจเป็นการอยู่ร่วมกันที่จุด MPB ของทั้งสองโครงสร้าง แต่ที่เหนือจุด MPB ขึ้นไป ขนาดของเกรน และความหนาแน่นส่งผลที่สำคัญต่อการควบคุมค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก โดยที่เมื่อค่าของความหนาแน่น และขนาดของเกรนในระบบ BNLT-BT จะเปลี่ยนแปลงตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณ BT ใส่เข้าไปดังแสดงในตารางที่ 1 ซึ่งแนวโน้มดังกล่าวจะสามารถทำการตรวจสอบได้ในทุกความถี่ นอกจากนั้นแล้ว พบว่าค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นที่ปริมาณ BT สูงกว่า $x=0.04$ อีกทั้งเมื่อเพิ่มปริมาณ BT ให้สูงกว่า $x=0.04$ ค่าการสูญเสียจะมีค่าสูงขึ้นอย่างชัดเจน ซึ่งเป็นผลมาจากการลดลงของค่าความหนาแน่น เนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของรูพรุน ที่ปริมาณ BT สูงกว่า $x=0.04$

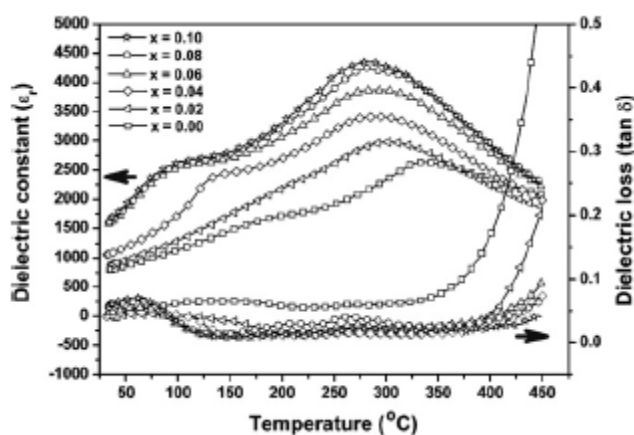


รูปที่ 4 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่า $\tan \delta$ ที่อุณหภูมิห้องสัมพันธ์กับปริมาณ x ในเซรามิก $(1-x)\text{BNLT}-x\text{BT}$

ตารางที่ 1 แสดงค่าความหนาแน่น ขนาดเกรน ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{BNLT}-x\text{BT}$ โดยวัดที่อุณหภูมิห้อง

Samples	Density (g/cm ³)	Grain size (μm)	ϵ_r ($T_{\text{room}}/1 \text{ kHz}$)	d_{33} (pC/N)
BNLT	5.85 ± 0.02	4.10 ± 0.46	780	72
0.98BNLT-0.02BT	5.86 ± 0.03	1.86 ± 0.19	863	118
0.96BNLT-0.04BT	5.86 ± 0.01	1.69 ± 0.16	1060	125
0.94BNLT-0.06BT	5.85 ± 0.01	1.57 ± 0.19	1547	52
0.92BNLT-0.08BT	5.84 ± 0.01	1.55 ± 0.23	1598	24
0.90BNLT-0.10BT	5.84 ± 0.01	1.47 ± 0.15	1615	25

การตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ BNLT-BT แสดงให้เห็นในรูปที่ 5 การลดลงของอุณหภูมิ T_c จะสามารถตรวจสอบได้จากชุดการทดลองที่ทำการเติม BT โดยทั่วไปแล้วค่า T_c ที่ต่ำ (ประมาณ 130°C ซึ่งเมื่อเทียบกับ BNLT ซึ่งมีค่า T_c ประมาณ 340°C) ซึ่งได้ถูกรายงานไว้แล้วในงานก่อนหน้านี้[6] อีกทั้งค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิกยังมีค่าที่ลดลงต่ำกว่าในส่วนของเซรามิก BNLT ที่ไม่ทำการเติม เนื่องมาจาก BNLT-BT มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่ต่ำที่อุณหภูมิสูง (สูงกว่า 90°C) กลไกที่สำคัญของการนำไอออนในเซรามิกนั้นเกิดจากการเคลื่อนที่ของไอออนซึ่งเป็นตัวนำพากระแสให้เคลื่อนที่ ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่า alkali ion เป็นตัวนำพากระแสที่ดีในเซรามิก แต่กระนั้นไอออนยังเป็นส่วนที่สำคัญในการเกิดการนำไฟฟ้าในเซรามิก BNLT ซึ่ง Na^+ ไอออนใน BNLT จะเกิดการเคลื่อนที่ได้ง่ายเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ในการเติม BT เข้าไปในระบบนั้น Ba^{2+} ซึ่งมีขนาดใหญ่ (156 pm) จะไปแทนที่ในตำแหน่ง A-site ของ BNLT ซึ่งจะส่งผลในการไปขัดขวางปริมาณของ Na^+ ซึ่งเป็นตัวนำพากระแส ซึ่งจะส่งผลไปลดสภาพการนำไฟฟ้าของเซรามิก BNLT-BT ซึ่งจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิด้วย โดยเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงกว่า T_c สภาพการนำไฟฟ้า หรือ ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกจะเพิ่มสูงขึ้นซึ่งเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากเทตระโกนอลไปเป็นคิวบิกที่อุณหภูมิคูรี



รูปที่ 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่า $\tan\delta$ เมื่อเทียบกับอุณหภูมิ สำหรับเซรามิก $(1-x)\text{BNLT}-x\text{BT}$ โดยวัดที่ความถี่ 1 kHz

ค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริก d_{33} ถูกตรวจสอบด้วยเครื่อง d_{33} meter ตารางที่ 2 แสดงให้เห็นว่าปริมาณ BT ส่งผลต่ออย่างชัดเจนโดยค่า d_{33} ที่ปริมาณ $x=0.04$ มีการเพิ่มขึ้นที่สูง โดยมีค่า d_{33} สูงสุดที่ 130 pC/N แต่เมื่อมีการเพิ่มขึ้นของโครงสร้าง tetragonal ที่สูงขึ้นจะพบว่าค่า d_{33} จะลดต่ำลงมาอยู่ที่ 32 pC/N ในชุดการทดลองที่ $x=0.1$ ซึ่งเป็นผลมาจากการลดลงของความหนาแน่นเมื่อเพิ่มปริมาณ BT ให้สูงขึ้น

ตารางที่ 2 แสดงให้เห็นถึงสมบัติที่สำคัญของ BNLT และ BNLT-BT ที่เตรียมได้จากงานวิจัยเปรียบเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของค่า d_{33} ของ BNLT เซรามิก ซึ่งได้ค่า d_{33} สูงที่สุดที่ 130 pC/N ที่จุด MPB $x=0.04$ (0.96BNLT-0.04BT) โดยพบว่ามีค่าสูงกว่าในระบบ BNT-BT ที่มีค่าอยู่ที่ 125 pC/N[3]

ตารางที่ 2 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ $\tan\delta$ ค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริกวัดที่อุณหภูมิห้อง โดยทำการเปรียบเทียบกับงานวิจัยของกลุ่มอื่น

Samples	ϵ_r (T_{room})	$\tan\delta$ (T_{room})	d_{33} (pC/N)
BNLT (this work)	730 (1 kHz)	0.05 (1 kHz)	72
0.96BNLT-0.04BT (this work)	1000 (10 kHz)	0.04 (10 kHz)	130
BNLT [5]	550 (1 kHz)	0.04 (1 kHz)	91
0.94BNT-0.06BT [3]	950 (10 kHz)	0.01 (10 kHz)	125

สรุปผลการวิจัย

สมบัติไดอิเล็กทริก และพีโซอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ (1-x)BNLT-xBT ได้ถูกทำการตรวจสอบ โดยพบว่าสามารถทำการปรับปรุงค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก d_{33} ให้มาอยู่ที่ 130 pC/N ในชุดการทดลองที่ 0.96BNLT-0.04BT และพบว่าการเพิ่มปริมาณ BT จะส่งผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงขึ้น ขณะที่อุณหภูมิ T_c มีค่าลดลงด้วย ยิ่งไปกว่านั้นการเติม BT ช่วยลดค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่อุณหภูมิสูงขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Krainik, Sov. Phys. Solid State 2 (1961) 2651.
- [2] K. Sakata, Y. Masuda, Ferroelectrics 5 (1994) 347.
- [3] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (9B) (1991) 2246.
- [4] T. Takenaka, H. Nagata, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 2693.
- [5] A. Herabut, A. Safari, J. Am. Ceram. Soc. 80 (11) (1997) 2954.
- [6] T. Takenaka, K. Sakata, K. Toda, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 59.
- [7] H. Ishii, H. Nagata, T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (9B) (2001) 5660.
- [8] C. Peng, J.F. Li, W. Gong, Mater. Lett. 59 (2005) 1576.

- [9] K. Pengpat, S. Hanphimol, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujjanagul, T. Tunkasiri, J. Electroceram. 16 (2006) 301.
- [10] S.H. Lee, C.B. Yoon, S.B. Seo, H.E. Kim, J. Mater. Res. 18 (2003) 1765.

19. ผลของเลดออกไซด์ส่วนเกินที่มีต่อการเปลี่ยนเฟสและสมบัติทางกายภาพของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์

บทคัดย่อ

ได้ศึกษาผลของเลดออกไซด์ส่วนเกินที่มีต่อการเปลี่ยนเฟสและสมบัติทางกายภาพของเซรามิกในระบบ $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ โดยเตรียมเซรามิกในระบบ $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม จากนั้นทำการเติมเลดออกไซด์ส่วนเกินลงในผงเซรามิกก่อนการเผาแคลไซน์ในปริมาณ 1, 3, 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยการเกิดเฟสและการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ ตรวจสอบได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และเทคนิควิเคราะห์ทางความร้อน (Thermal Analysis) จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเติมเลดออกไซด์ส่วนเกินมีผลต่อการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก อย่างไรก็ตาม ไม่พบว่าการเติมเลดออกไซด์ส่วนเกินมีผลต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสพาราอิเล็กทริก

บทนำ

ในปี ค.ศ.1950 Roberts ได้ค้นพบเซรามิกในระบบ $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ (PBZ) [1] ต่อมา นักวิจัยหลายต่อหลายท่านได้ให้ความสนใจศึกษาสมบัติของเซรามิกในระบบ PBZ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบนี้ [1-7] Shirane [3] ก็เป็นนักวิจัยในอันดับต้นๆ อีกคนหนึ่ง ที่อธิบายการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก (AFE \rightarrow FE) ของเซรามิกในระบบ PBZ ที่มีองค์ประกอบของ $x \geq 0.05$ จากการตรวจสอบเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกพบว่า มีโครงสร้างเป็นแบบออโรมบิกและรอมโบอีดรอลตามลำดับ และยังมีรายงานว่า การเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกก่อให้เกิดการเพิ่มปริมาตรอย่างมาก ยิ่งไปกว่านั้นความต้องการใช้สนามไฟฟ้าในการเหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกยังมีค่าน้อยกว่าเซรามิกในระบบ PbZrO_3 (PZ) ค่อนข้างมาก ด้วยเหตุนี้จึงก่อให้เกิดความสนใจต่อเซรามิกในระบบ PBZ ในการใช้งานเป็นอุปกรณ์แอคชูเอเตอร์ [8]

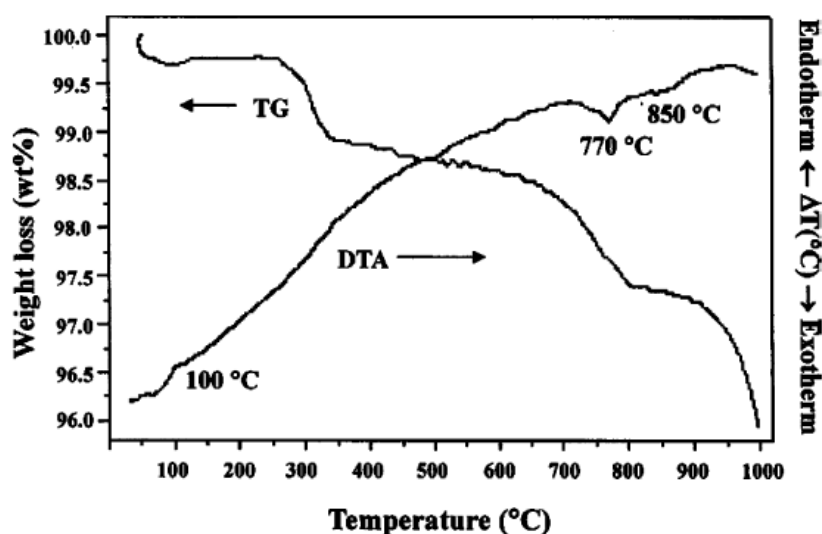
พบว่ากลุ่มนักวิจัยบางกลุ่ม ได้รายงานผลการเปลี่ยนเฟสจากเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแตกต่างกันออกไป [4-8] นักวิจัยบางคน [4,6] ไม่พบหลักฐานการเปลี่ยนเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก ในขณะที่บางรายงานแสดงการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยไม่สัมพันธ์กับการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเมื่อเย็นตัวลง [2] โดยเสนอแนะว่ากระบวนการเตรียมเพื่อให้ได้ผง PBZ นั้นอาจจะสำคัญต่ออิทธิพลการเกิดเฟสและการเปลี่ยนเฟส [7] ปัจจุบัน

สำคัญที่พิจารณาว่าน่าจะมีผลกระทบคือการสูญเสียเลดออกไซด์เนื่องจากการระเหยระหว่างกระบวนการที่อุณหภูมิสูง [7] ดังนั้นในงานนี้จึงได้ทำการศึกษาปริมาณเลดออกไซด์ที่มีผลต่อการเปลี่ยนเฟสและสมบัติของเซรามิกในระบบ $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ (PBZ10)

วิธีการทดลอง

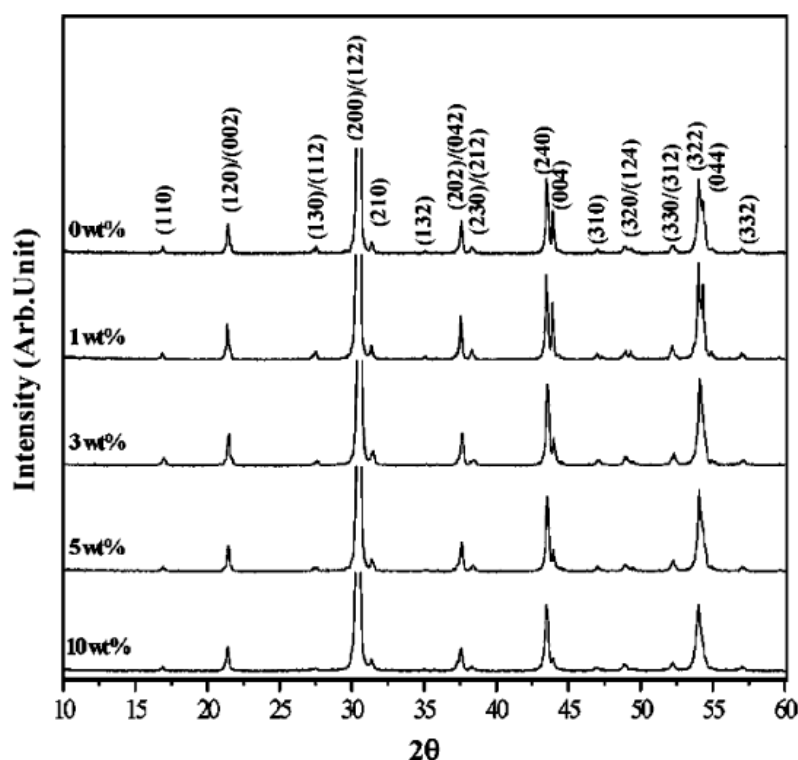
นำสารตั้งต้นได้แก่ผง PbO , ZrO_3 และ BaCO_3 ไปชั่งและผสมให้เข้ากันด้วยลูกบดเซอร์โคเนีย จากนั้นทำให้แห้งและคัดขนาด ก่อนนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง เลดออกไซด์ส่วนเกินจะเติมลงในผงเซรามิกก่อนการเผาแคลไซน์ในปริมาณ 1, 3, 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผงที่ผ่านการแคลไซน์จะนำไปบดผสมกับสารยึดเหนี่ยวความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากนั้นทำให้แห้งและคัดขนาดอีกครั้งก่อนนำไปขึ้นรูปเป็นเม็ดด้วยการอัดแบบหลายทิศทางที่ความดันเท่ากันแล้วเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1325 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในถ้วยอะลูมินา เพื่อลดการสูญเสียเลดจากการระเหย จึงใช้ผง PZ เป็นผงกลบ การตรวจสอบปฏิกิริยาระหว่างออกไซด์ของสารตั้งต้นใช้เทคนิค Thermo-gravimetry (TG) และ Differential thermal analysis (DTA) การวัดการขยายตัวทางความร้อนของเซรามิกตัวอย่างใช้เครื่อง dilatometer ส่วนอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสระบุได้จากเครื่อง differential scanning calorimeter (DSC) เทคนิควิเคราะห์ทางความร้อนทุกเทคนิคใช้อัตราการเผาที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

ผลการทดลอง



รูปที่ 1 แสดงเส้นโค้ง TG และ DTA ของสารผสมจากผง PbO , ZrO_3 และ BaCO_3

จากรูปที่ 1 แสดงเส้นโค้ง TG และ DTA ของสารผสมจากผง PbO, ZrO₃ และ BaCO₃ ในอัตราส่วน PbO: ZrO₃ : BaCO₃ = 1:1:1 เส้นโค้ง TG แสดงจุดการสูญเสียน้ำหนัก 3 จุดที่น่าสนใจ คือ ณ อุณหภูมิต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส จุดสูญเสียน้ำหนักจุดแรกเกิด ณ อุณหภูมิต่ำกว่า 150 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นผลจากการระเหยของน้ำ จุดที่สองเกิดระหว่างอุณหภูมิ 270-350 องศาเซลเซียส สัมพันธ์กับการขจัดสารอินทรีย์ที่เหลืออยู่จากกระบวนการบดย่อย จุดสุดท้ายเกิด ณ อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส สัมพันธ์กับการเกิดปฏิกิริยาแบบสถานะของแข็งระหว่างสารตั้งต้น จากข้อมูลเหล่านี้ จึงเลือกอุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส สำหรับการเผาแคลไซน์เพื่อให้แน่ใจว่าจะเกิดปฏิกิริยาแบบสถานะของแข็งอย่างสมบูรณ์



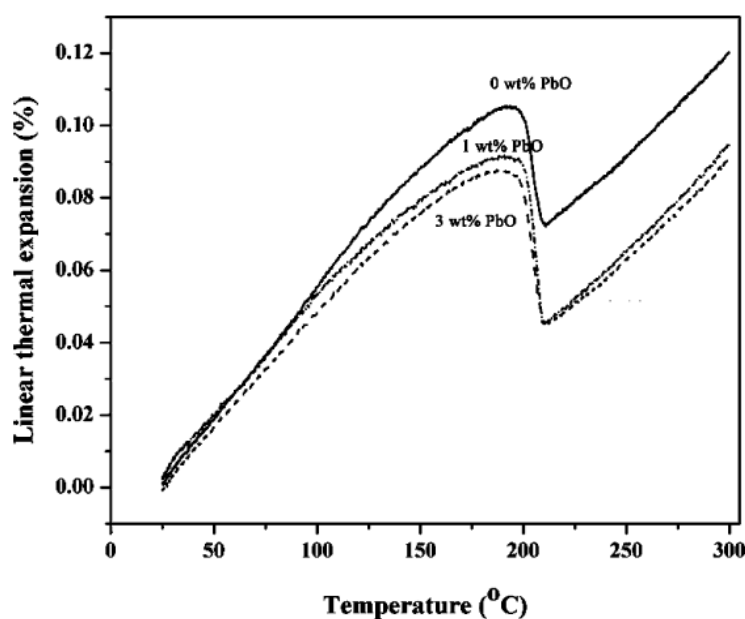
รูปที่ 2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PBZ10 ที่ผ่านการเผาซินเตอร์โดยเติม PbO ด้วยอัตราส่วนต่างๆ

รูปที่ 2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นตัวอย่างที่ผ่านการเผาซินเตอร์ จะเห็นได้ว่าทุกช่วงองค์ประกอบปรากฏเฟสบริสุทธิ์ของ PBZ ที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ นอกจากนั้นแล้วจากการสังเกตอัตราส่วนความเข้มของจุดสูงสุด 004 ต่อ 240 (จากผลการวิเคราะห์รังสีเอกซ์) มักถูกใช้เป็นตัวบ่งชี้คุณภาพของสัดส่วนสัมพัทธ์ระหว่างเฟสอโรโรมบิก (AFE) และเฟสโรมโบอีตรอล (FE) โดยทั่วไปพบว่าอัตราส่วนนี้ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของเฟสโรมโบอีตรอลที่มีอยู่[8] ในงานวิจัยนี้ อัตราส่วนความเข้มของจุดสูงสุด 004 ต่อ 240 เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณเลดออกไซด์ส่วนเกินจนถึง 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ถ้าเพิ่มปริมาณเลดออก

ไซด์ส่วนเกินให้สูงกว่านี้ อัตราส่วนความเข้มของจุดสูงสุด 004 ต่อ 240 จะลดลงอย่างต่อเนื่อง ดังแสดงในตารางที่ 1 ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าเฟสอโรมบิกจะเกิดขึ้นมากในสารตัวอย่างที่มีปริมาณเลดออกไซด์ส่วนเกิน 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผลการหาค่าคงที่แลตทิซและปริมาตรของเซลล์หน่วย ของสาร PBZ10 หาได้จากเทคนิค least square refinement ได้แสดงในตารางที่ 1 ปริมาตรของเซลล์หน่วยเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณเลดออกไซด์ส่วนเกินจนถึง 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ถ้าเพิ่มปริมาณเลดออกไซด์ส่วนเกินให้สูงกว่านี้ ปริมาตรของเซลล์หน่วยจะลดลง

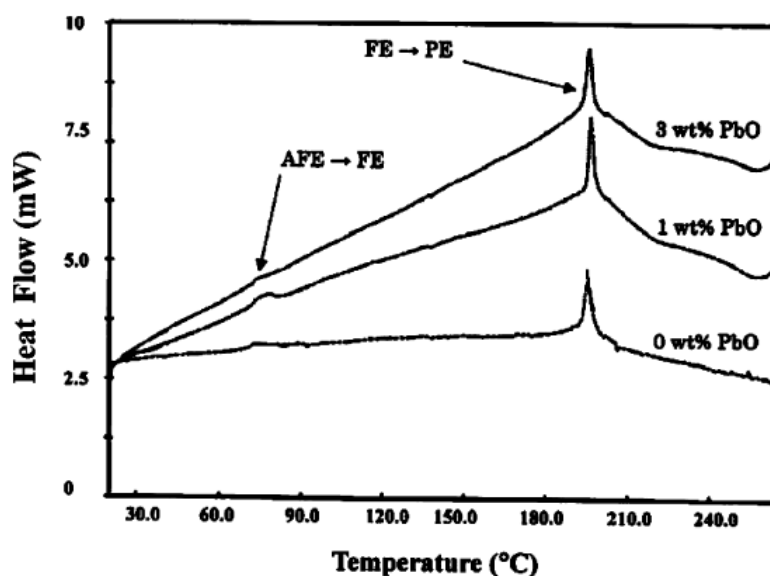
ตารางที่ 1 แสดงค่าอัตราส่วนความเข้มของพีคริงส์เอ็กซ์ 004/240 peak, ค่าคงที่แลตทิซ และขนาดของ unit cell, ความหนาแน่น และอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของเซรามิกที่เติม PbO ด้วยปริมาณต่างๆ

Amount of excess PbO (wt%)	$I_{004/240}$	Lattice parameter (\AA)			Unit cell volume (\AA^3)	Transition Temperature ($^{\circ}\text{C}$)			
						Dilatometer		DSC	
		a	b	c		AFE \rightarrow FE	FE \rightarrow PE	AFE \rightarrow FE	FE \rightarrow PE
0	0.57	5.8924	11.6848	8.2158	565.6703	—	197.2	72.81	195.28
1	0.67	5.8966	11.6906	8.2159	566.3614	—	196.7	76.36	196.78
3	0.32	5.8936	11.6942	8.2153	566.2062	—	196.0	73.16	196.63
5	0.29	5.8884	11.6737	8.2119	564.4812	—	193.9	72.33	194.31
10	0.20	5.8881	11.6707	8.2068	563.9569	—	194.4	72.50	195.54



รูปที่ 3 แสดงการวัดการขยายตัวของชิ้นงานตัวอย่าง ณ อุณหภูมิที่ต่างๆ กันของเซรามิก PBZ10 ที่ผ่านการเผาซินเตอร์และเติมด้วย PbO อัตราส่วนต่างๆ

การวัดการขยายตัวของชิ้นงานตัวอย่าง ณ อุณหภูมิที่ต่าง ๆ กัน มักจะใช้ในการคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงเฟสของ PZ[12-13] กราฟการขยายตัวทางความร้อนของ PBZ10 ที่ปริมาณเลดออกไซด์ส่วนเกินต่าง ๆ แสดงในภาพที่ 3 เส้นโค้งที่ไม่ต่อเนื่องสามารถให้เหตุผลว่าเป็นการเปลี่ยนเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น [3,12] อย่างไรก็ตาม ความผิดปกติของการเปลี่ยนเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกไม่สามารถสังเกตได้ เนื่องจากข้อจำกัดของเครื่อง dilatometer



รูปที่ 4 แสดงผล DSC ของเซรามิก PBZ10 ที่เติมด้วย PbO อัตราส่วนต่าง ๆ

ผล DSC ของ PBZ10 ที่ปริมาณเลดออกไซด์ส่วนเกินต่าง ๆ แสดงในภาพที่ 4 จะพบจุดสูงสุดที่แตกต่างกัน 2 จุด จุดสูงสุดของอุณหภูมิที่ต่ำกว่าเล็กน้อยจุดสูงสุดของอุณหภูมิที่สูงกว่าอย่างเห็นได้ชัด จุดสูงสุดเหล่านี้เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก และเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสปาราอิเล็กทริก ตามลำดับ การเปลี่ยนเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก และเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสปาราอิเล็กทริกดังแสดงในตารางที่ 1

อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสปาราอิเล็กทริกไม่มีทิศทางของแนวโน้มที่ชัดเจน อย่างไรก็ตาม พบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสปาราอิเล็กทริกอยู่ในช่วง 194-197 องศาเซลเซียส นอกจากนั้นแล้วอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของเลดออกไซด์จนถึง 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากนั้นอุณหภูมิจะลดลงเมื่อปริมาณของเลดออกไซด์เกิน 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับผลจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งชี้ให้เห็นว่า การเปลี่ยนเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกตอบสนองต่อเลดโอโซนในองค์ประกอบของสาร โดย Scott และ Burns รายงานว่าช่วงอุณหภูมิของเฟสเฟอร์

โรอิเล็กทริกในสาร PbZrO_3 ขึ้นอยู่กับปริมาณ stoichiometry[14] พวกเขายังพบว่าช่วงอุณหภูมิที่น้อยที่สุดของเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกเกิดขึ้นในตัวอย่างที่มีองค์ประกอบ stoichiometry แบบปกติในการศึกษา นี้ ผลจากการเปลี่ยนแปลงของ defect อาจเป็นเหตุให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเปลี่ยนไป

สรุปผลการทดลอง

จากการเตรียมเซรามิก PBZ10 ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม โดยเติมเลดออกไซด์ส่วนเกินลงในปริมาณที่แตกต่างกัน พบว่าสารตัวอย่างที่มีปริมาณเลดออกไซด์ส่วนเกิน 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะให้ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกสูงที่สุด อย่างไรก็ตาม ไม่พบว่าการเติมเลดออกไซด์ส่วนเกินมีผลต่ออุณหภูมิจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสพาราอิเล็กทริก จากผลการทดลองนี้ชี้ให้เห็นว่า การเปลี่ยนเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกขึ้นกับผลจากการเปลี่ยนแปลงของ defect

เอกสารอ้างอิง

- [1] S. Roberts, *J. Am. Ceram. Soc.* **63**, 33 (1950).
- [2] B. P. Pokharel, M. K. Datta, and D. Pandey, *J. Mater. Sci.* **34**, 691 (1999).
- [3] G. Shirane, *Phys. Rev.* **86**, 219 (1952).
- [4] K. H. Yoon, S. C. Hwang, and D. H. Kang, *J. Mater. Sci.* **32**, 17 (1997).
- [5] B. P. Pokharel and D. Pandey, *J. Appl. Phys.* **90**, 2985 (2001).
- [6] Z. Ujma, J. Handerek, M. Pawelczyk, and D. Dmytrow, *Ferroelectrics* **129**, 127 (1992).
- [7] B. P. Pokharel and D. Pandey, *J. Appl. Phys.* **88**, 5364 (2000).
- [8] B. P. Pokharel and D. Pandey, *J. Appl. Phys.* **86**, 3327 (1999).
- [9] Powder Diffraction File no. 81-2042, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA (2000).
- [10] Powder Diffraction File no. 76-1796, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA (2000).
- [11] Powder Diffraction File no. 85-1287, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA (2000).
- [12] V. J. Tennery, *J. Am. Ceram. Soc.* **49**, 483. (1966).
- [13] L. Goulpeau, *Sov. Phys. Solid St.* **8**, 1970 (1967).
- [14] B. A. Scott and G. Burns, *J. Am. Ceram. Soc.* **55**, 331 (1972).

20. การเกิดเฟสและคุณสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก lead-free bismuth sodium titanate-potassium niobate

บทคัดย่อ

พิโซอิเล็กทริกเซรามิกไร้สารตะกั่วในระบบ $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{KNbO}_3$: $(1-x)\text{BNT}-x\text{KN}$ ได้ถูกทำการเตรียมด้วยเทคนิคแบบสองขั้นตอน ในช่วงองค์ประกอบที่ $x=0.0$ ถึง 1.0 จากการตรวจสอบคุณสมบัติพบว่าเมื่อมีปริมาณของ KN สูงกว่า 50mol% ขึ้นไป จะมีผลทำให้การขึ้นงานที่เตรียมได้ (มีความหนาแน่นที่ต่ำ) และมีสมบัติทางกายภาพที่ลดลง ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าเซรามิก BNT-KN ส่วนใหญ่ ประกอบด้วยเฟสองค์ประกอบของ ferroelectric perovskite ซึ่งเป็นการรวมกันระหว่างโครงสร้าง rhombohedral และโครงสร้าง orthorhombic งานวิจัยพบว่าคุณสมบัติไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง (ϵ_r) มีค่าสูงขึ้นเมื่อทำการเพิ่มปริมาณของ KN อีกทั้งยังพบว่าคุณสมบัติพีโซอิเล็กทริก (d_{33}) มีค่าสูงสุดที่ 170 pC/N ในชุดการทดลองที่ 0.9BNT-0.1KN ความโค้งมน (diffuse transition) ของยอดพีคของคุณสมบัติไดอิเล็กทริกจะมีลักษณะที่ชัดเจนขึ้นเมื่อทำการเพิ่มปริมาณของ KN ให้สูงขึ้น และยังพบอีกว่าในชุดการทดลองที่ 0.7BNT-0.3KN มีความโค้งมนที่มากตามช่วงกว้างของอุณหภูมิ ซึ่งจากผลดังกล่าวจะมีความเป็นไปได้ที่สามารถพัฒนาเป็นตัวเก็บประจุไร้สารตะกั่วได้

บทนำ

เป็นที่ทราบกันดีว่าเซรามิก PZT เป็นวัสดุพิโซอิเล็กทริกที่มีความสำคัญ และใช้กันอย่างแพร่หลายในทุกแขนง อย่างไรก็ตามข้อด้อยของตะกั่วที่เป็นองค์ประกอบสำคัญในเซรามิก PZT เป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้เกิดมลพิษกับสิ่งแวดล้อม โดยเกิดขึ้นในระหว่างขั้นตอนของการผลิตและใช้งาน มลพิษที่เกิดจากข้อด้อยของตะกั่วเป็นเหตุผลที่ทำให้มีการศึกษา และค้นหาวัสดุพิโซอิเล็กทริกเซรามิกที่จะสามารถนำมาใช้ทดแทนเซรามิก PZT ได้ในอนาคต หนึ่งในวัสดุที่มีความน่าสนใจที่จะนำมาใช้เป็นสารพิโซอิเล็กทริกเซรามิกได้นั้นคือ BNT และ KN ซึ่งมีโครงสร้างเป็น perovskite

BNT ถูกค้นพบโดย Smolensky และคณะ [1] ซึ่งเชื่อว่าเป็นหนึ่งในกลุ่มของพิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว โดยมีโครงสร้างผลึกเป็น rhombohedral ที่อุณหภูมิห้อง และเปลี่ยนเป็น tetragonal ที่อุณหภูมิ 200°C (เปลี่ยนจาก ferroelectric เป็น antiferroelectric (T_p) ซึ่ง rhombohedral ferroelectric เปลี่ยนเป็น antiferroelectric tetragonal) อีกทั้งมี T_c อยู่ที่ 320°C ซึ่งที่อุณหภูมินี้จะมีการเปลี่ยนโครงสร้างจาก antiferroelectric tetragonal ไปเป็น paraelectric cubic[2-4] ที่อุณหภูมิห้อง BNT มีสมบัติเป็น ferroelectric ซึ่งมีค่า remanent polarization (P_r) และ coercive field (E_c) ที่ประมาณ 38 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ 73 kV/cm[5] อย่างไรก็ตาม BNT ทำ

การโพลีโกลีงได้ยากเนื่องจากการสูญเสียของกระแสภายในที่มาก แต่กระนั้นได้มีการปรับปรุงสมบัติทั้งในด้านขององค์ประกอบต่างๆ เพื่อที่จะทำการปรับปรุงให้สามารถโพลีโกลีงได้ง่ายขึ้นและพัฒนาสมบัติทางไฟฟ้าให้ดีขึ้น โดยส่วนใหญ่แล้วจะทำการแทนที่ในตำแหน่ง A-site และ B-site ของ BNT งานวิจัยก่อนหน้านี้ได้ทำการเจือ La เข้าไปในโครงสร้างของ BNT โดย Herabut และ Safari[6] BNT-KN เซรามิก[5] BNT-BT[3] ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการปรับปรุงในระบบของ BNT-KN เนื่องจากเป็นที่น่าสนใจในศักยภาพที่จะพัฒนาสมบัติในด้านของ พิโซอิเล็กทริก และ ไดอิเล็กทริก

KN มีสภาพเป็น ferroelectric ที่อุณหภูมิห้อง และมีโครงสร้างเป็น orthorhombic และสามารถเปลี่ยนเป็น paraelectric ที่อุณหภูมิ T_c ที่ประมาณ 435°C [7] วัสดุนี้มีค่า electromechanical coupling factor ที่สูงในช่วงกว้างขององค์ประกอบ ยิ่งไปกว่านั้นเป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าผลึกเดี่ยวของ KN มีค่าพิโซอิเล็กทริกที่สูง ซึ่งการศึกษานี้พื้นฐานของ BNT กับ KN ด้วยเทคนิค hot-press นั้นได้ถูกรายงานไว้แล้ว[5]

เป็นที่น่าสนใจว่า เทคนิคการเตรียมแบบสองขั้นตอนสามารถปรับปรุงสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าให้แก่เซรามิกได้เป็นอย่างดี ซึ่งในงานวิจัยของ Peng และคณะ[8] พบว่า เซรามิกที่ผ่านการเตรียมด้วยเทคนิคแบบสองขั้นตอนจะมีสมบัติที่ดีกว่าการใช้การผสมแบบดั้งเดิม อย่างไรก็ตามโครงสร้างทางจุลภาค และค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของเซรามิก BNT-KN สามารถทำการตรวจสอบได้จากเทคนิคที่กล่าวมาข้างต้น ซึ่งความเข้มข้นของปริมาณสารนั้นจะมีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกด้วย ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคการเตรียมแบบสองขั้นตอน โดยนำไปใช้เพื่อทำการปรับปรุงสมบัติของเซรามิก BNT-KN จากการวิเคราะห์ด้วย XRD สามารถใช้ในการบอกองค์ประกอบต่างๆ และ SEM สามารถบอกถึงโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกได้

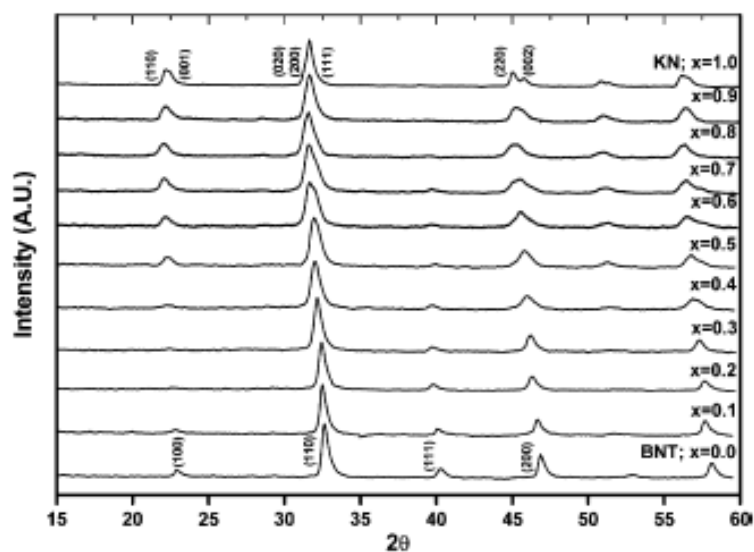
วิธีการทดลอง

BNT-KN เซรามิกสามารถทำการเตรียมด้วยเทคนิคการเตรียมแบบสองขั้นตอนโดยอาศัยสารตั้งต้นอันได้แก่ Bi_2O_3 , NaCO_3 , TiO_2 , K_2CO_3 และ Nb_2O_5 จากนั้นทำการเตรียมแยกระหว่าง BNT กับ KN นาน 24 ชั่วโมงด้วยลูกบด Zirconia ในสารละลาย Acetone จากนั้นทำการแคลไซน์แยกกันที่อุณหภูมิ 800°C นาน 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการผสมสารในระบบ $(1-x)\text{BNT}-x\text{KN}$ ด้วย $x=0.0-1.0$ จากนั้นทำการบดผสมอีกครั้งเป็นเวลา 24 h ด้วยสารละลาย ethyl alcohol จากนั้นทำการขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 mm และทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 และ 1000°C นาน 2h โดยทำการวิเคราะห์โครงสร้างของเฟสด้วยเทคนิค XRD ซึ่งความหนาแน่นโดยรวมสามารถตรวจสอบได้จากมาตรฐาน ASTM-C373 อีกทั้งยังสามารถใช้ SEM ในการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคได้อีกด้วย

ในการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า ต้องมีการทำขั้วเกิดขึ้น โดยทำการทาพื้นผิวในทั้งสองด้าน แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 750°C จากนั้นทำการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCZ ที่ความถี่ 100-1kHz) หลังจากนั้นทำการตรวจสอบสมบัติโพธิ์เล็กทริกซึ่งต้องทำการโพลลิงใน silicon oil

ผลการทดลอง

การเปลี่ยนแปลงเฟสในเซรามิก BNT-KN ได้ทำการเตรียมด้วยเทคนิคการเตรียมแบบสองขั้นตอน ซึ่งทำการตรวจสอบด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของระบบ $(1-x)\text{BNT}-x\text{KN}$ ซึ่ง $x=0.0$ ถึง 1.0 ซึ่งจากผล XRD พบว่าปลายของพีคจะเกิดการเลื่อนไปเล็กน้อยในทุกชุดการทดลองที่ $x=0.0$ เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงของ lattice parameter ของชิ้นงานเมื่อเทียบกับเฟสของ BNT ยิ่งไปกว่านั้นการเพิ่มขึ้นของปริมาณ KN ส่งผลให้ปริมาณเฟสของ orthorhombic เพิ่มขึ้น อีกทั้งที่ตำแหน่ง $x>0.7$ เฟสองค์ประกอบของ rhombohedral ที่ตำแหน่ง (111) จะหายไป กลายเป็นโครงสร้างของ orthorhombic อย่างเดียว



รูปที่ 1 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(1-x)\text{BNT}-x\text{KN}$ เมื่อ $x = 0.0-1.0$

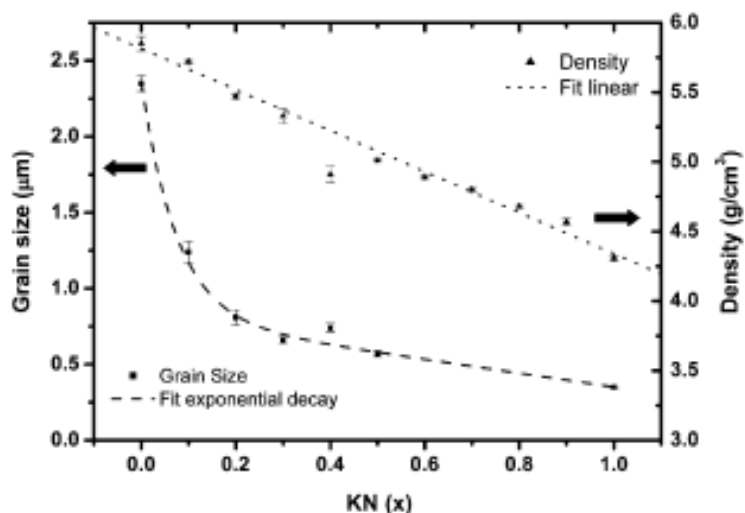
ตารางที่ 1 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของเซรามิก BNT-KN ภายใต้เงื่อนไขการเผาที่อุณหภูมิที่ดีที่สุด

Composition	Optimum sintering temperature (°C)	Density (g/cm ³)	Average grain size (μm)
BNT	1100	5.85 ± 0.05	2.35 ± 0.10
0.9BNT-0.1KN	1100	5.72 ± 0.01	1.24 ± 0.07
0.8BNT-0.2KN	1050	5.47 ± 0.02	0.81 ± 0.05
0.7BNT-0.3KN	1050	5.33 ± 0.05	0.66 ± 0.02
0.6BNT-0.4KN	1025	4.91 ± 0.06	0.74 ± 0.03
0.5BNT-0.5KN	1025	5.01 ± 0.01	0.57 ± 0.02
0.4BNT-0.6KN	1005	4.89 ± 0.01	^a
0.3BNT-0.7KN	1005	4.80 ± 0.01	^a
0.2BNT-0.8KN	1005	4.68 ± 0.01	^a
0.1BNT-0.9KN	1005	4.57 ± 0.02	^a
KN	980	4.31 ± 0.02	0.35 ± 0.01

^a Poor sample densification made it impossible to observe grain size.

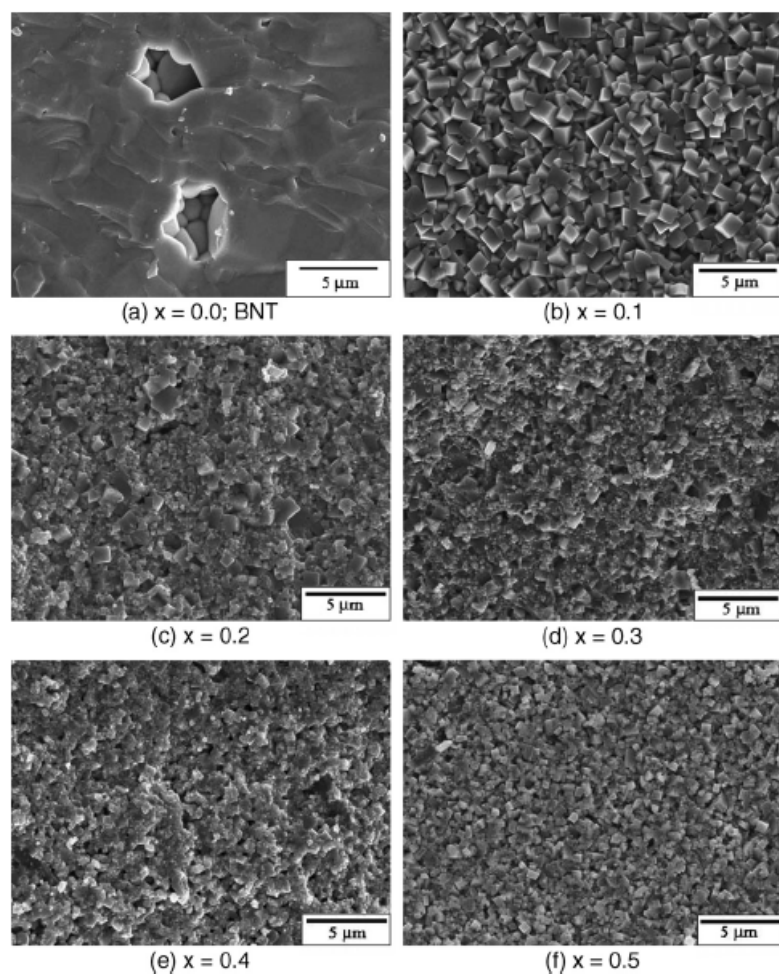
สำหรับความหนาแน่นของชิ้นงานที่ทำการตรวจสอบ และเตรียมได้นั้น พบว่าอุณหภูมิในการซินเตอร์ที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมชิ้นงานนั้นมีการคัดเลือกมา ดังตารางที่ 1 ซึ่งผลการทดลองแสดงให้เห็นถึงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการซินเตอร์ในแต่ละองค์ประกอบ โดยที่อุณหภูมิที่เหมาะสมในการซินเตอร์จะลดลงตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณ KN ซึ่งที่ $x > 0.6$ ชิ้นงานสามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิเดียวกัน แต่พบว่าบริเวณที่ผิวชิ้นงานจะเกิดการสูญเสีย K_2O ซึ่งสามารถหลุดระเหยไปในบรรยากาศได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 800°C และความชื้นอันเนื่องมาจากบรรยากาศในการซินเตอร์นั้นเป็นสาเหตุที่ทำให้ K_2O ระเหยเพิ่มขึ้นได้ด้วย[9-11] ดังนั้นการเตรียมชิ้นงานเซรามิกของชุดการทดลองที่ $x > 0.6$ ให้มีความหนาแน่นที่สูงนั้นทำได้ยากเนื่องจากจะทำให้เกิดรูพรุนที่พื้นผิวจำนวนมาก มีผลไปลดความแข็งแรงทางกลของชิ้นงาน ซึ่งอาจเกิดมาจากการหลุดระเหยออกไปของ K_2O ที่อุณหภูมิสูง[10-11] สำหรับผลการหาค่าความหนาแน่น และขนาดของเกรนนั้น พบว่า เมื่อมีการเพิ่มขึ้นของปริมาณ KN (ตารางที่ 1) และมีแนวโน้มดังรูปที่ 2 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการลดลงของความหนาแน่นในรูปแบบเชิงเส้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ KN ขณะที่ขนาดของเกรนมีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วเมื่อมีการเติม KN ลงไปในปริมาณที่น้อย ($x=0.1$) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า KN มีผลไปยังการโตของเกรนของเซรามิก BNT-KN และแสดงให้เห็นถึงข้อจำกัดของปริมาณการละลายของ KN ในระบบของ BNT ซึ่งมีปริมาณที่น้อยกว่า 10 mol% ปัจจัยในด้านของขนาด ionic radius ของ K^+ (1.33Å) ซึ่งมีขนาดที่ใหญ่กว่า Na^+ (0.94Å) โดยประมาณที่ 29% นั้นส่งผลต่อความสามารถในการละลาย และมีผล

ต่อเนื่องต่อการโตของเกรน ซึ่งเป็นที่เชื่อกันว่าข้อจำกัดในการละลายของ KN มีผลไปยังการโตของเกรน และขอบเกรน[12,13]



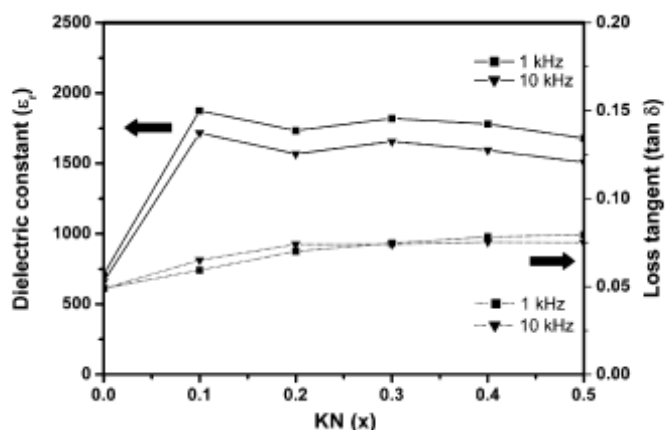
รูปที่ 2 แนวโน้มของขนาดเกรนและความหนาแน่นของเซรามิก (1-x)BNT-xKN

จากภาพถ่าย SEM ของ BNT-KN (รูปที่3) แสดงให้เห็นถึงปริมาณ KN เล็กน้อยที่เติมลงไป จะมีผลต่อการลดความหนาแน่น และขนาดของเกรน อีกทั้งยังมีผลในการเปลี่ยนรูปร่างของเกรนที่ปรากฏจาก equiaxed grain ของ BNT ไปเป็น orthorhombic grain ที่ปริมาณ $x > 0.1$ การเติม KN ลงไปในปริมาณเพียงเล็กน้อยจะส่งผลทำให้อุณหภูมิในการซินเตอร์ของเซรามิกลดลง และเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกให้เป็นรูปแบบโครงสร้างของ KN ที่อุณหภูมิซินเตอร์สูงผลึกของ KN จะเกิดเป็น secondary nuclei ในโครงร่าง (matrix) ของอนุภาค BNT ส่งผลให้เกิดการโตของเกรนที่ผิดปกติ หรือการตกผลึกครั้งที่สองของผลึกที่มีลักษณะโครงสร้างเป็น orthorhombic ในเซรามิก BNT-KN[14] ยิ่งไปกว่านั้นปริมาณที่เพิ่มขึ้นของ KN ส่งผลให้เกิดรูพรุนที่มากในชิ้นงาน ซึ่งอาจเกิดมาจากการสูญเสีย K^+ ที่อุณหภูมิซินเตอร์ที่สูง ซึ่งแสดงออกมาในข้อมูลของค่าความหนาแน่น

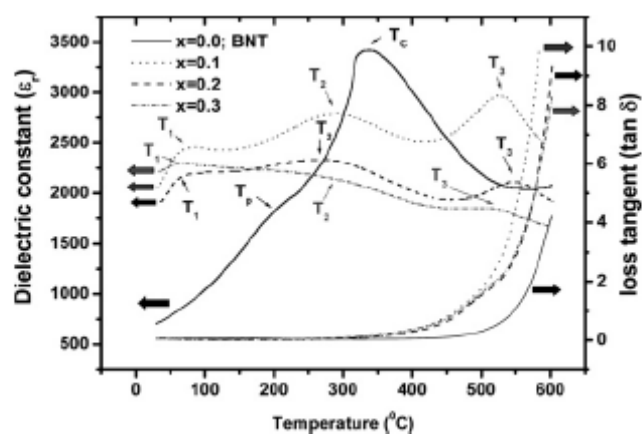


รูปที่ 3 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก (a) BNT และ (1-x)BNLT-xBT เมื่อ (b) $x=0.02$ (f) $x=0.10$

สมบัติไดอิเล็กทริกของชิ้นงานที่มีความหนาแน่นนั้นถูกวัดที่ความถี่ที่แตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 4 โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องจะพบว่ามีค่าที่สูงขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณ KN ไปจนถึงที่ 1715 ที่ความถี่ 10 kHz ในชุดที่มีปริมาณ KN 1.0 mol% แต่หลังจากนั้นจะมีค่าที่ลดลง ที่ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของชุดการทดลองที่เลือกมาพบว่าเกิด 3 ช่วงของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความไม่เข้ากันของตำแหน่ง A-site และ B-site ในโครงสร้างผลึก ในทางกลับกัน ในทุกตำแหน่งการเปลี่ยนแปลงเฟสจะพบว่ากราฟมีลักษณะ broad ซึ่งผลการทดลองก็สอดคล้องกับงานวิจัยกลุ่มอื่น[15-18] โดยในงานวิจัยนี้ เซรามิกในชุด 0.7BNT-0.3KN พบว่ามีลักษณะของกราฟที่ broad มากที่สุดในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง ซึ่งเหมาะสมในการพัฒนาให้เป็นตัวเก็บประจุที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ



รูปที่ 4 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ $\tan \delta$ วัดที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก $(1-x)\text{BNLT-xBT}$ ที่มีปริมาณ x ต่างๆ กัน



รูปที่ 5 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ $\tan \delta$ วัดที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยความถี่ 1 kHz ของเซรามิก $(1-x)\text{BNLT-xBT}$ ที่มีปริมาณ x ต่างๆ กัน

สัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริกของชิ้นงานเซรามิกได้ถูกตรวจสอบเฉพาะในชุดการทดลองที่มีปริมาณ KN 0 mol% และ 10 mol% เท่านั้น เนื่องจากหากเติม KN ที่ตั้งแต่ 20 mol% ถึง 100 mol% จะส่งผลให้เกิดการไหลผ่านของกระแสไฟฟ้าเมื่อทำการโพลิ่ง ซึ่งเป็นผลมาจากชิ้นงานมีความพรุนที่สูง อีกทั้งมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่สูงเมื่อปริมาณ KN สูงขึ้น อย่างไรก็ตามค่า d_{33} ที่ตรวจสอบได้จะเพิ่มจาก 95 pC/N ในชุดการทดลองของ BNT ไปเป็น 170 pC/N ในชุดการทดลองที่ 0.9BNT-0.1KN ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากปริมาณรูพรุนที่น้อย และมีขนาดโดยรวมของเกรนที่ใหญ่ อีกทั้งรูปร่างของเกรนยังมีผลต่อสมบัติพีโซอิเล็กทริกที่ทำการตรวจสอบได้

สรุปผลการทดลอง

เซรามิกในระบบ BNT-KN นั้นได้ถูกทำการเตรียมด้วยเทคนิคการเตรียมแบบสองขั้นตอน โดยที่ผงของ BNT และ KN ได้ถูกทำการเตรียมและเผาแคลไซน์แยกจากกัน ที่อุณหภูมิ แคลไซน์ 800°C จากนั้นนำมาผสมกันตามอัตราส่วนต่างๆ (ปริมาณของ x ระหว่าง 0.0 ถึง 1.0) จากนั้นทำการขึ้นรูป และเผาซินเตอร์เพื่อให้ได้ชิ้นงานที่มีความหนาแน่น ซึ่งเป็นการยากที่จะเตรียมชิ้นงานเซรามิกด้วยเทคนิคแบบดั้งเดิมในชุดการทดลองที่มีปริมาณ x มากกว่า 0.6 จากการทดลองพบว่าการเติม KN ส่งผลในการเพิ่มสมบัติไพโซอิเล็กทริก และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BNT}-x\text{KN}$ ซึ่งปริมาณที่เหมาะสมในการเติม KN อยู่ที่ $x=0.1$ ซึ่งได้ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (d_{33}) เมื่อทำการโพลลิ่งที่ 3kV/mm และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องที่ 1 kHz ประมาณ 170 pC/N และ 1875 ตามลำดับ

เอกสารอ้างอิง

- [1] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Krainik, Sov. Phys. Solid State 2 (1961) 2651.
- [2] K. Sakata, Y. Masuda, Ferroelectrics 5 (1994) 347.
- [3] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (9B)(1991) 2246.
- [4] T. Takenaka, H. Nagata, Applications of Ferroelectrics, 1998. ISAF98. in: Proceedings of the Eleventh IEEE International Symposium on 24–27 August 1998, p. 559.
- [5] H. Ishii, H. Nagata, T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (9B) (2001) 5660.
- [6] A. Herabut, A. Safari, J. Am. Ceram. Soc. 80 (11) (1997) 2954.
- [7] T. Wada, K. Toyoiike, Y. Imanaka, Y. Matsuo, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (9B) (2001) 5703.
- [8] C. Peng, J.F. Li, W. Gong, Mater. Lett. 59 (2005) 1576.
- [9] H. Birol, D. Damjanovic, N. Setter, J. Am. Ceram. Soc. 88 (7) (2005) 1754.
- [10] K. Kadokura, J. Shioya, S. Simada, T. Matsushita, J. Mater. Sci. Lett. 1 (1982) 277.
- [11] A.N. Eshghi, A.X. Kuang, J.D. Mackenzie, J. Mater. Sci. 25 (1990) 3333.
- [12] S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, K. Pengpat, T. Tunkasiri, Appl. Phys. A 83 (2006) 295.
- [13] Z. Yang, X. Zong, H. Li, Y. Chang, Mater. Lett. 59 (2005) 3476.
- [14] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramic, second ed., John Wiley & Sons, 1976.

- [15] S. Kuharuangrong, W. Schulze, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 1273.
- [16] N.M. Hagh, M. Allahverdi, A. Safari, in: IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control Joint 50th Anniversary Conference, 2004, p. 246.
- [17] T. Takenaka, H. Nagata, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 2693.
- [18] K.S. Hong, S.E. Park, J. Appl. Phys. 79 (1996) 388.
- [19] M.T. Benlahrache, N. Benhamla, S. Achour, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 1493.
- [20] S. Kuharuangrong, J. Mater. Sci. 36 (2001) 1727.

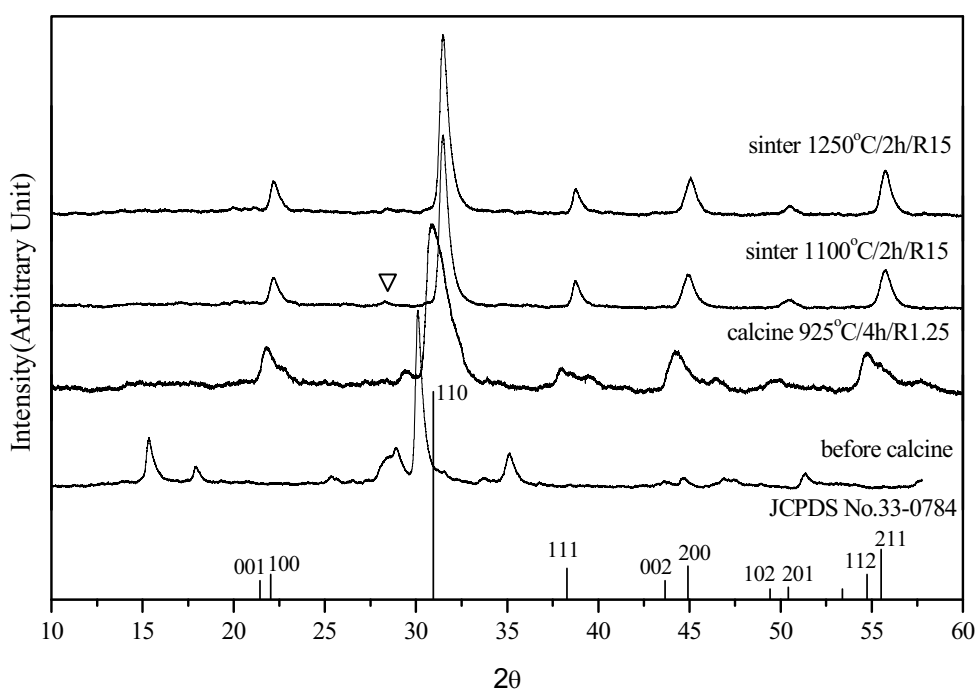
การประยุกต์ใช้งานเซรามิก $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ (PZT_{SrSb}) ในเครื่องชุดหินปูน

จากการศึกษาพื้นฐานของเซรามิกของวัสดุทั้งหมด พบว่า PZT_{SrSb} น่าจะสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานจริงได้ ทั้งนี้เนื่องจากสารชนิดนี้เตรียมง่าย มีค่าทางไฟฟ้าที่สูง จึงได้นำเซรามิกดังกล่าวมาประยุกต์ใช้งานในเครื่องชุดหินปูน ซึ่งมีรายละเอียดผลการวิจัยดังนี้

ผลการศึกษาสมบัติของเซรามิก $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ (PZT_{SrSb})

วิเคราะห์เซรามิกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray Diffractometer)

ในการศึกษาด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน เป็นการศึกษาเพื่อควบคุมคุณภาพและตรวจสอบสมบัติของวัสดุที่ใช้ในขั้นตอนต่าง ๆ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์ ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน จะได้เป็น diffraction pattern ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของผลึกแต่ละชนิด จาก diffraction pattern ที่ได้นำค่า d-spacing ไปเปรียบเทียบกับมาตรฐานของ JCPDS จากการวิเคราะห์เซรามิกที่ใช้ในการวิจัยพบว่าใกล้เคียงกับ JCPDS file No. 33-0784 ดังแสดงในรูป 1 ค่า d-spacing แสดงให้เห็นว่าสารที่เตรียมได้มีโครงสร้างสอดคล้องกับ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ และพบเฟสแปลกปลอมที่มุม 2θ ประมาณ 28.29° หรือที่ d-spacing เท่ากับ 3.154 \AA



รูปที่ 1. การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZT_{SrSb} เทียบกับ JCPDS file No. 33-0784 โดย ▽ แสดงเฟสแปลกปลอม

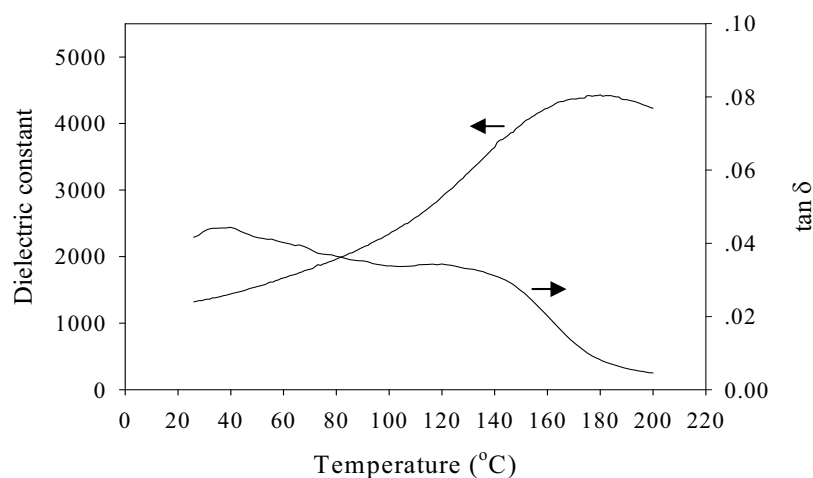
ผลการหาค่าความหนาแน่น

ในการเตรียมวัสดุผสมนั้น ค่าความหนาแน่นของสารแต่ละชนิดมีความสำคัญต่อการคำนวณหาปริมาณของสารที่ใช้ เนื่องจากสารแต่ละชนิดมีค่าความหนาแน่นที่แตกต่างกันมาก นอกจากนี้ค่าความหนาแน่นยังมีผลต่อสมบัติต่างๆ ของวัสดุอีกด้วย

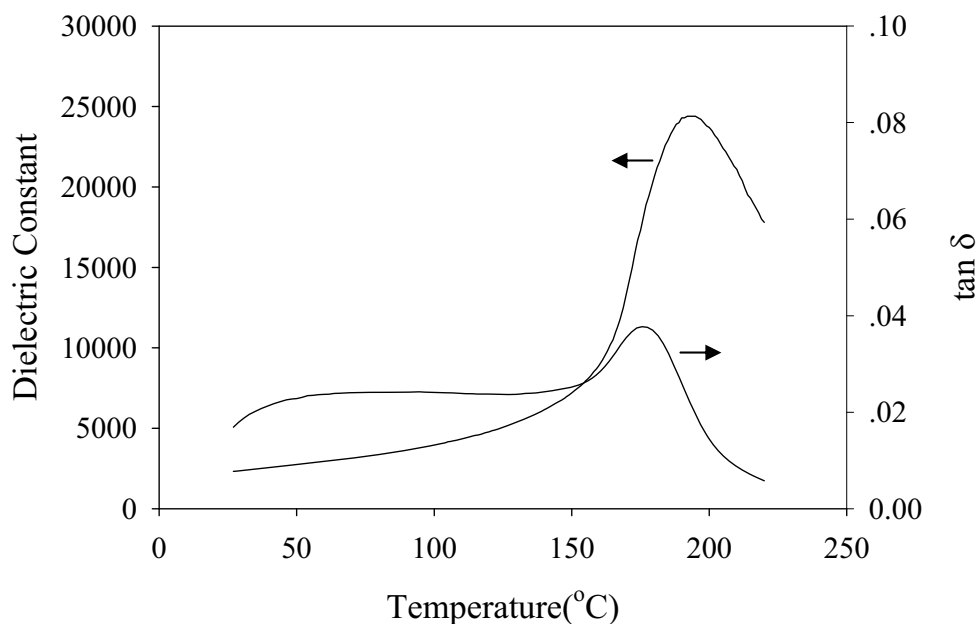
ตารางที่ 1 ค่าความหนาแน่นของสารที่เตรียม

สารตัวอย่าง	ความหนาแน่น (g/cm^3)
PZT _{SrSb} เผาซินเตอร์ที่ 1100 °C (disc)	5.882
PZT _{SrSb} เผาซินเตอร์ที่ 1250 °C (disc)	6.869

สมบัติไดอิเล็กทริก



รูปที่ 2. ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียเป็นความร้อนของไดอิเล็กทริก เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก PZT_{SrSb} เผาซินเตอร์ที่ 1100 °C



รูปที่ 3. ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียเป็นความร้อนของไดอิเล็กทริก เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก PZT_{SrSb} เผาซินเตอร์ที่ 1250 °C

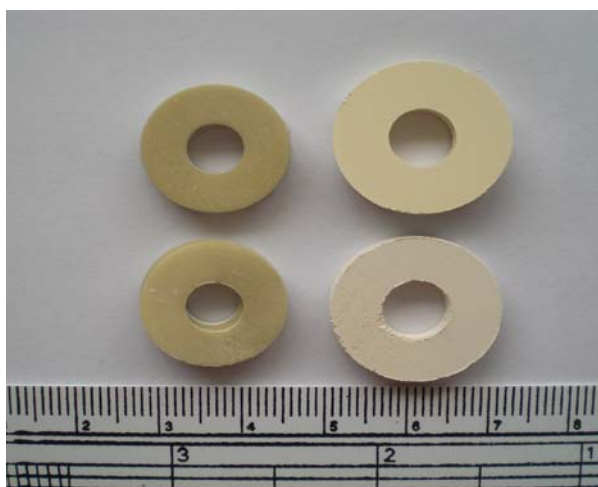
สมบัติพิโซอิเล็กทริกของเซรามิก

ค่า d_{33} เป็นค่าที่บอกถึงความเป็นพิโซอิเล็กทริกของเซรามิก ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เซรามิก เผาที่อุณหภูมิต่างกันคือ เผาที่อุณหภูมิ 1100 °C และ 1250 °C เมื่อนำเซรามิกไปโพลด้วย สนามไฟฟ้า 4 kV/mm ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที โดยเซรามิกเผาที่อุณหภูมิ 1100 °C มีค่า d_{33} เท่ากับ 269.06 pC/N ส่วน เซรามิกเผาที่อุณหภูมิ 1250 °C มีค่า d_{33} เท่ากับ 512 pC/N

การนำเซรามิกมาประยุกต์ใช้ในเครื่องชุดหินปูน

จากการพิจารณาผลการวัดค่าทางไฟฟ้าของเซรามิกชนิดต่างๆ พบว่าเซรามิก PZN-PZT และ PSZT มีค่าทางไฟฟ้าที่ดี แต่อย่างไรก็ตาม พบว่าเซรามิก PZN-PZT มีกระบวนการผลิตที่ยุ่งยาก และการที่ผลิตในลักษณะ Mass product ทำได้ยาก จึงได้เลือกเซรามิก PSZT มาใช้ประยุกต์เข้ากับเครื่องชุดหินปูน โดยจะทำเซรามิกในลักษณะวงแหวน ดังจะได้กล่าวถึงต่อไป

ได้ทำการขึ้นรูปเซรามิกแบบวงแหวน และทำการเผาตามขั้นตอนที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น ซึ่งจะได้เซรามิกดังรูปที่ 4.

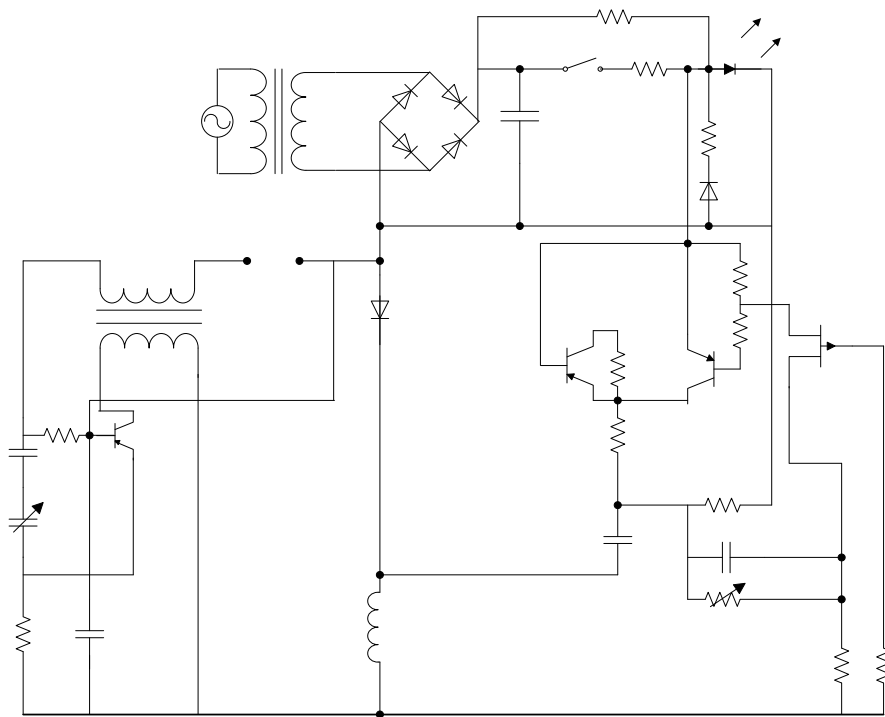


รูปที่ 4. แสดงลักษณะเม็ดเซรามิกหลังจากผ่านการซินเตอร์แล้วเทียบกับเม็ดที่ยังไม่ได้ผ่านการซินเตอร์โดยแถวบนจะเป็น PSZT และแถวล่างเป็น PSZT

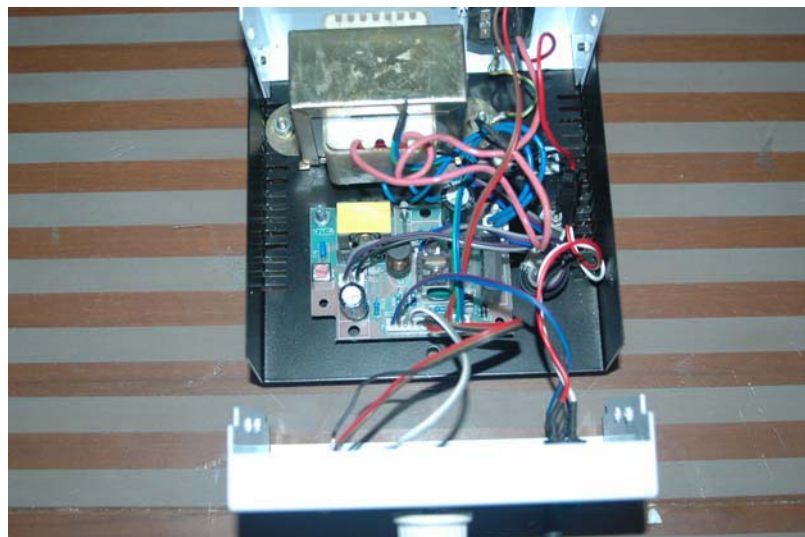


รูปที่ 5. แสดงตัวเครื่องชุดหินปูน

และวงจรที่ใช้ในการขับเคลื่อนชุดหินปูนนั้น ได้ทำการประกอบวงจรหลายวงจรด้วยกัน แต่วงจรที่มีประสิทธิภาพและสามารถทำงานได้ จะเป็นดังรูป



รูปที่ 6. วงจร



รูปที่ 7. วงจรที่สร้างขึ้น

เมื่อทำการประกอบเครื่องเข้ากับตัวด้ามเครื่องชุดหินปูนแล้ว จะได้ดังรูปที่ 8.

T2



รูปที่ 8 เครื่องขับที่ประกอบเข้ากับตัวด้ามเครื่องขูดหินปูนแล้ว

ได้นำมาทดสอบกับฟันปลอม ที่มีคราบหินปูนปลอม ดังรูปที่ 9.



รูป 4.54 แสดงฟันเทียมที่มีหินปูน



รูปที่ 9. แสดงฟันเทียมหลังจากการขัดหินปูน

สรุปการประยุกต์ใช้เซรามิกเข้ากับเครื่องขัดหินปูน

ได้เลือกนำเซรามิก PZT_{SrSb} มาประยุกต์ใช้กับเครื่องขัดหินปูน ทั้งนี้เพราะ PZT_{SrSb} สามารถเตรียมได้ง่าย โดยที่ไม่มีเฟสอื่นเจือปน อีกทั้งยังเตรียมได้ปริมาณครั้งละมากๆ สำหรับเซรามิก $PZN-PZT$ แม้จะมีค่าทางไฟฟ้าที่ดี แต่การผลิตยุ่งยาก และเสี่ยงต่อการมีเฟสที่ไม่ประสงค์เจือปน ซึ่งจะทำให้สมบัติของเซรามิกด้อยลงเมื่อเทียบกับ PZT_{SrSb} โดยเมื่อทำการสร้างด้ามขัดหินปูนแบบต่างๆ พบว่า แบบที่ได้ดังรูปที่ 10. เป็นแบบที่เหมาะสมต่อการใช้งาน และเมื่อประกอบเข้ากับเครื่องขับ แล้วนำไปใช้ทดลองจริง ปรากฏว่าสามารถขัดหินปูนได้ดีพอสมควร อย่างไรก็ตาม ยังมีปัญหาที่เกิดขึ้นก็คือ เมื่อใช้ไปนานๆ ปรากฏว่าเซรามิกมีอาการร้าว หรือแตก ซึ่งจะต้องทำการปรับปรุงต่อไป



รูปที่ 10. เครื่องขัดหินปูนที่มีการนำเอาพิโซอิเล็กทริกเซรามิกมาประยุกต์ใช้

Effect of excess PbO on microstructure and mechanical properties of $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ ceramics

T. Bongkarn^a, G. Rujijanagul^{b,*}

^a Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Pitsanulok 65000, Thailand

^b Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Available online 22 December 2005

Abstract

$(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ (PBZ2.5) ceramics were fabricated from their oxide mixture via the solid state reaction method. Excess PbO (1, 3, 5 and 10 wt%) was added together with starting materials to compensate for PbO loss from evaporation during calcination and sintering. The phase structure was analyzed by XRD. Pure PBZ2.5 phase was observed in all of the PBZ2.5 samples. Density, dielectric and mechanical properties were measured. The experimental results suggest that 1 wt% excess PbO is the optimal level to obtain the best properties of the ceramics. The results were discussed in terms of the mechanisms of densification.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 62.20.Qp; 77.84.-s

Keywords: Lead barium zirconate; Mechanical properties; Excess lead oxide

1. Introduction

Lead zirconate, PbZrO_3 (PZ), is one end member of the industrially interesting solid-solution series PbZrO_3 – PbTiO_3 [1] and the first antiferroelectric identified by Sawaguchi et al. [2,3]. At room temperature PZ is an antiferroelectric phase (AFE) which has an orthorhombic structure [2]. It undergoes the AFE to a paraelectric phase (PE) and transforms from the orthorhombic structure to a cubic structure at 236 °C [4]. It is reported that there exists a ferroelectric phase (FE) over a very narrow temperature range (230–233 °C) [5–8]. The FE intermediate phase can be also introduced by partial replacement of Pb^{2+} ions with Ba^{2+} ions. The temperature range of this intermediate phase also increases with the Ba concentration [9–16]. The AFE–FE phase transition produced the large volume expansion. It makes this material potentially useful for

high displacement electromechanical actuator applications [15,16].

It is suggested that PbO loss during firing affects the phase transition of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ (PBZ), since the vapor pressure of PbO is quite high above 800 °C [14–16]. Evaporation of PbO also changes the properties of the materials due to the change of stoichiometry. In order to compensate the lead loss in the samples, some excess PbO is usually added during the batch preparation [17–26].

For the past decades, many authors have studied factors that effect on the properties, especially the phase transitions, of PZ and PBZ. Whilst, the microstructure and mechanical properties of PBZ ceramics are of particular importance in the design of displacement electromechanical actuator, they have received much less attention as compared to other active properties. In the present work, effects of PbO on the microstructure and mechanical properties of $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ (PBZ2.5) were studied. The PBZ2.5 ceramics with different excess of PbO level were synthesized via a solid state route. Microstructure evolution, densification, dielectric properties, and mechanical

* Corresponding author. Fax: +66 53 357312.

E-mail address: rujijanagul@yahoo.com (G. Rujijanagul).

properties of the PBZ2.5 ceramics were also investigated and discussed.

2. Experimental procedure

The $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ powders were prepared by a conventional mixed oxide method. The raw materials of PbO , ZrO_2 and BaCO_3 were weighed and mixed by ball milling in acetone using zirconia balls for 24 h. After drying and sieving, it was calcined at 1000°C for 1 h. In the present work, excess of the PbO powder equal to 0, 1, 3, 5 and 10 wt% were added in the calcined step. The calcined powders were reground by ball milling with 1 wt% binder for 24 h. The powders were then dried, crushed and sieved again. Pellets 15 mm in diameter were isostatically pressed at 80 MPa. Finally, the pellets were sintered at 1200°C for 4 h. In order to minimize the loss of lead due to vaporization, the PbO atmosphere for the sintering was maintained using PZ as the spacer powder. The microstructures of the sintered samples were examined using a scanning electron microscopy. The phase formation of the calcined powders and the sintered pellets were determined using a diffractometer. The density of the sintered samples was measured by Archimedes' method with distilled water as the fluid medium. For dielectric measurements, the sintered samples were polished parallel then gold electrodes were sputtered on to the clean pellet faces. The dielectric measurements were carried out at 1 kHz using a HIOKI 3532-50 impedance analyzer. Effect of Pb^{2+} content on the mechanical properties of the ceramics was studied by Vickers and Knoop microhardness testers. Indentations were applied on the polished surfaces of PBZ2.5 ceramics. Applied loads were 500 and 50 g for Vickers and Knoop microhardness, respectively, with an indentation period of 15 s.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows XRD patterns of the sintered pellets. The pure perovskite orthorhombic phase was observed for all compositions, showing similarity with the results obtained by previous authors [13–16].

The density of PBZ2.5 ceramics as a function of amount of PbO content is shown in Fig. 2. The maximum density was 7.90 g/cm^3 for the sample containing PbO 1 wt%. At the higher PbO contained, the density decreased with increasing the excess PbO . The results could be caused of loss of PbO from the compact pellet which increases its porosity. The presence of PbO rich liquid phase usually helps higher densification in sintering. However, the large amount of PbO liquid phase can produce an initial rapid densification but a low final density as a result of void formation due to the PbO evaporation. As a consequence the porosity of the pellet increase and this is not removed by solid state sintering [18,19].

Fig. 3 shows SEM micrographs of the surface for the PBZ2.5 ceramics at various PbO contents. By using the intercept method, the average grain sizes were 0.5, 0.7,

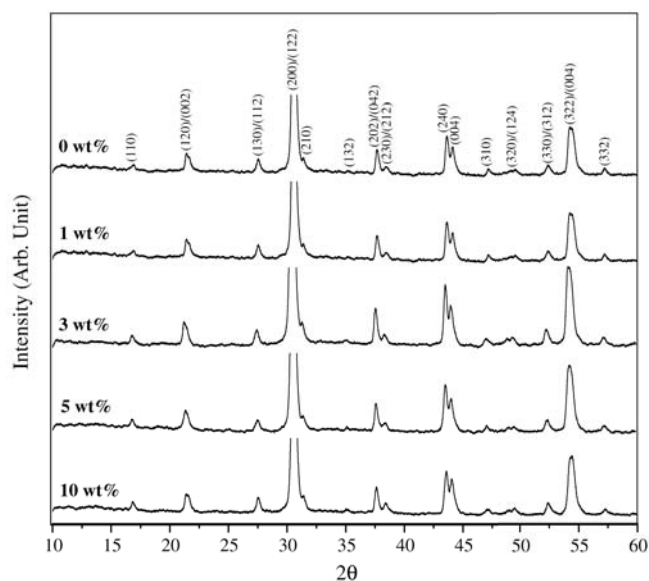


Fig. 1. XRD patterns of sintered pellets of $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ made from starting powders containing different amounts of excess PbO .

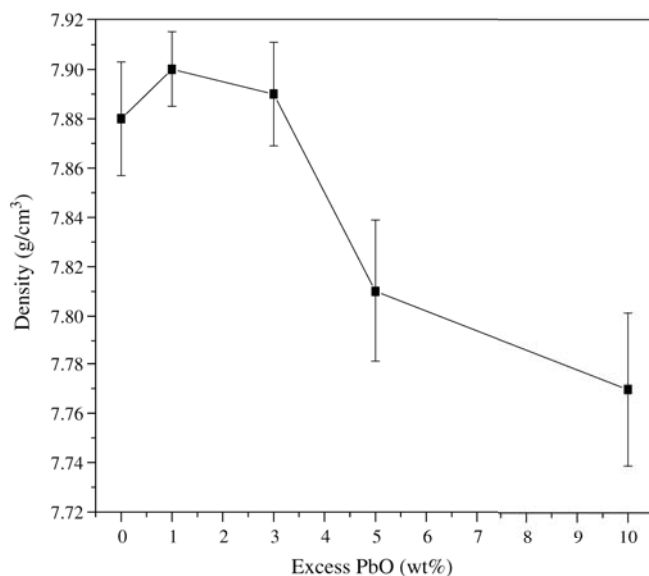


Fig. 2. Variation of density of sintered pellets as a function of starting PbO excess.

0.8, 0.7 and $0.7\text{ }\mu\text{m}$ for samples with the excess PbO of 0, 1, 3, 5 and 10 wt%, respectively. There is no relation between grain size and the excess PbO . However, the grain size distribution at the lower PbO content is more uniform than that of the samples contained at the higher PbO . Similar results were found in many lead base ceramics [25,26].

The Vickers hardness and Knoop hardness are improved with 1 wt% excess PbO and trend to decrease with further increasing PbO content as shown in Fig. 4. This result would be well corresponding with the density result. Generally, the hardness of lead base ceramics depends on many factors such as chemical composition,

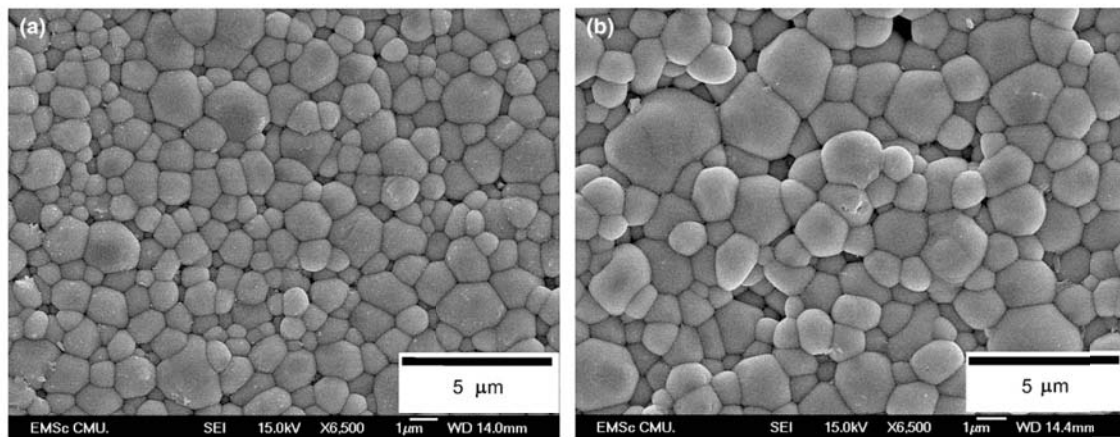


Fig. 3. SEM micrographs of as-sintered pellet made from starting powders with different PbO contents: (a) no excess PbO and (b) excess PbO 3 wt%.

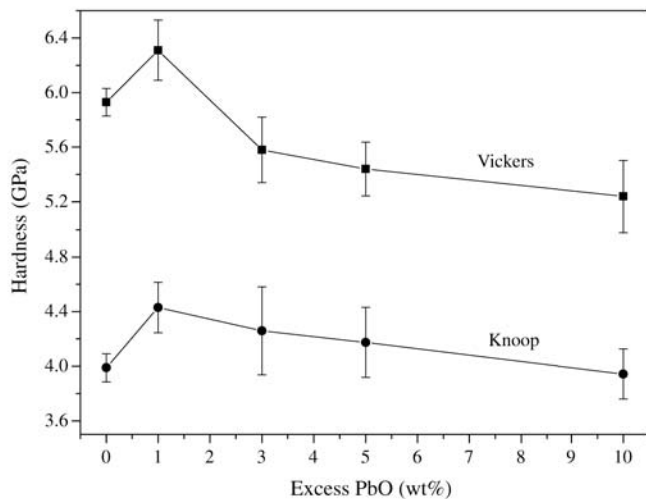


Fig. 4. Vickers and Knoop hardness of $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ made from starting powders containing different amounts of excess PbO.

presence of second phase, grain size and nature of porosity [27]. Because of the variation in grain size in the present work is not significant and no evidence of impurity phase

was detected by XRD for the ceramic samples, the reduction of hardness is likely to be caused by the higher porosity in the samples. SEM micrographs of Vickers and Knoop indentations performed on polished PBZ samples are shown in Fig. 5.

The dielectric constant at 1 kHz as a function of amounts of excess PbO at room temperature is shown in Fig. 6. The amounts of excess PbO were found to have a significant effect on the dielectric constant. The results showed an increase in dielectric constant up to a maximum of 230 at the 1 wt% excess PbO contained. However, at the higher PbO contained the dielectric constant decreased. This result attributed to the lowering of density at the higher PbO, which causes the high porosity. There have been observation reported that compositions with excess PbO additions greater than 2.8 mol% results in degraded electrical properties [28,29]. The presence of PbO layer at the grain boundary may also attributed to the decreasing of the dielectric constant of the ceramics. Combined with density result, dielectric constant, Vickers and Knoop hardness, the optimum electrical and mechanical properties were obtained by adding a 1 wt% excess lead content to the system.

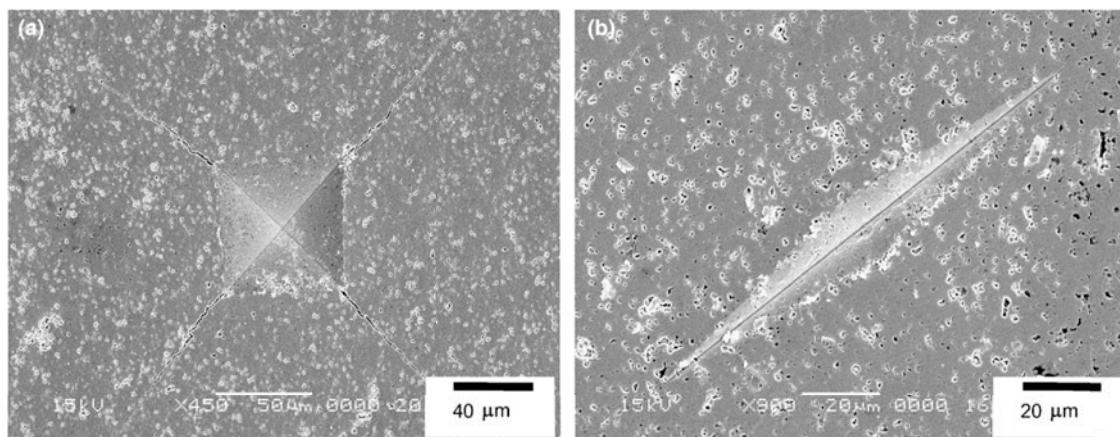


Fig. 5. SEM micrographs of (a) Vickers indentation and (b) Knoop indentation on surface of $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ ceramic with excess PbO 1 wt%.

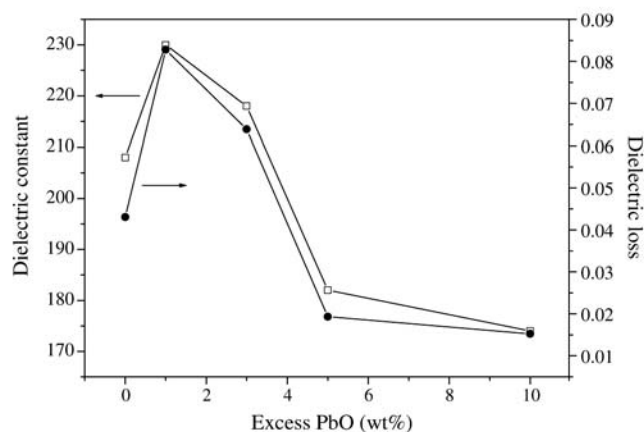


Fig. 6. Dielectric constant and dielectric loss at room temperature of $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ with various amounts of excess PbO.

4. Conclusions

The $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ ceramics were fabricated with various excess PbO contents. The effect of lead excess on the properties of the ceramics was studied. The pure perovskite orthorhombic phase was observed for all compositions of the ceramics. It is the first time the effect of excess PbO on the mechanical of the PBZ2.5 ceramics has been demonstrated. The results indicate that ~1 wt% excess PbO produced the highest density ceramics, exhibiting the maximum value of hardness and dielectric constant.

Acknowledgements

This work was supported by The Thailand Research Fund, Faculty of Science, Chiang Mai University and Faculty of Science, Naresuan University.

References

- [1] F.W. Ainger, in: *Modern Oxide Materials*, Academic Press, New York, 1972, p. 147.
- [2] E. Sawaguchi, G. Shirane, S. Hoshino, *Phys. Rev.* 83 (1951) 1078.
- [3] E. Sawaguchi, G. Shirane, Y. Takagi, *J. Phys. Jpn. Soc.* 6 (1951) 333.
- [4] S. Roberts, *J. Am. Ceram. Soc.* 33 (1953) 63.
- [5] L. Goulpeau, *Sov. Phys. Solid St.* 8 (1967) 1970.
- [6] V.J. Tennery, *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (1966) 483.
- [7] B.A. Scott, G. Burns, *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (1972) 331.
- [8] R.W. Whatmore, A.M. Glazer, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12 (1979) 1505.
- [9] G. Shirane, *Phys. Rev.* 86 (1952) 219.
- [10] G. Shirane, S. Hoshino, *Acta Cryst.* 7 (1954) 203.
- [11] I.H. Ismailzade, O.A. Samedov, *Phys. Status Solidi (a)* 90 (1985) 445.
- [12] Z. Ujma, J. Handerek, M. Pawelczyk, D. Dmytrow, *Ferroelectrics* 129 (1992) 127.
- [13] K.H. Yoon, S.C. Hwang, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 17.
- [14] B.P. Pokharel, D. Pandey, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 3327.
- [15] B.P. Pokharel, D. Pandey, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 5364.
- [16] B.P. Pokharel, D. Pandey, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 2985.
- [17] R.L. Holman, R.M. Fulrath, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 5227.
- [18] A.I. Kingon, J.B. Clark, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 253.
- [19] A.I. Kingon, J.B. Clark, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 256.
- [20] E.R. Nielsen, E. Ringgaard, M. Kosec, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 1847.
- [21] B.M. Song, D.Y. Kim, S. Shirasaki, H. Yamamura, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 833.
- [22] Y.W. Nam, K.H. Yoon, *Mater. Res. Bull.* 33 (1998) 331.
- [23] M. Cerqueira, R.S. Nasar, E.R. Leite, E. Longo, J.A. Varela, *Ceram. Inter.* 26 (2000) 231.
- [24] M.C. Wang, M.S. Huang, N.C. Wu, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2002) 103.
- [25] A. Garg, D.C. Agrawal, *Mater. Sci. Eng. B—Solid* 56 (1999) 46.
- [26] L. Zhou, A. Zimmermann, Y. Zeng, F. Aldinger, *J. Mater. Sci.: Mater. Elec.* 15 (2004) 145.
- [27] K. Uchino, in: *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors*, Kluwer Academic, Boston, 1997.
- [28] F. Xia, X. Yao, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 247.
- [29] S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze, L.E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) 311.

Mechanical property evaluation of PZT/Al₂O₃ composites prepared by a simple solid-state mixed oxide method

C. Puchmark^a, G. Rujijanagul^{a,*}, S. Jiansirisomboon^a, T. Tunkasiri^a, N. Vittayakorn^b,
T. Comyn^c, S.J. Milne^c

^a Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^c Institute for Materials Research, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT, United Kingdom

Available online 22 December 2005

Abstract

Ferroelectric lead zirconate titanate (PZT) based composites containing nanoparticles of Al₂O₃ were prepared by a simple solid-state mixed oxide method. The sintering procedure was carried out at 1200 °C for 2 h with a heating/cooling rate of 5 °C/min. Phase formation and microstructure were examined by XRD and SEM, respectively. The effects of the Al₂O₃ additive on hardness were investigated. Hardness was determined using a Vickers indentation technique and evaluated as a function of Al₂O₃ volume fraction between 0% and 2%. The hardness of the composites tended to improve with the addition of the nanoparticles. The maximum hardness was obtained at PZT/1 vol.% Al₂O₃. The hardness results are related to the microstructure and compared with previous results reported by others. © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 77.84.Dy; 62.25.+g

Keywords: Lead zirconate titanate; Nanocomposites; Mechanical property

1. Introduction

Lead zirconate titanate Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ (PZT) ceramics are well known materials for various sensors and actuators because of their excellent dielectric and piezoelectric properties [1]. The high dielectric constant and piezoelectric properties in PZT are obtained for compositions close to the morphotropic phase boundary (MPB) which is located around a PbZrO₃:PbTiO₃ ratio of 1:1 [2]. This material has been extensively studied for many years [3]. Although the PZT ceramics have excellent electrical properties, poor mechanical properties such as fracture strength and toughness have been reported [4]. In some applications at high power and high stress, mechanical properties of this material become critically important. Recently, it is reported that the mechanical properties of structural ceramics can

be improved by an addition of second phase nanoparticles such as SiC and Al₂O₃ [5]. These materials are named “nanocomposites”. Many researchers have studied this type of material. In the case of PZT nanocomposites, the best mechanical properties were found for samples containing 1 vol.% of Al₂O₃ [4,6,7]. The properties of PZT nanocomposites beyond 1 vol.% additions, such as microstructure and mechanical properties have not been reported. The aim of the present study is to further investigate the properties of PZT/Al₂O₃ composites, and to extend the study to higher Al₂O₃ concentrations than have previously been reported.

2. Experimental

Monolithic PZT and PZT/Al₂O₃ nanocomposites were prepared by a simple solid-state mixed oxide method. The starting powders of PbO (99.9+%, Aldrich), ZrO₂ (99%, Aldrich) and TiO₂ (99.9%, Aldrich) were mixed in

* Corresponding author. Tel.: +66 53943376; fax: +66 53357512.
E-mail address: rujijanagul@yahoo.com (G. Rujijanagul).

isopropanol using zirconia balls as the grinding media. After drying, the powders were calcined at 800 °C for 4 h with a heating rate of 5 °C/min. The calcined PZT powders were mixed with Al_2O_3 nanoparticles (40 nm average particle size, Aldrich) and 1% PVA binder, and ball milled in isopropanol for 24 h. The slurry was then dried and sieved to a fine powder. The mixed powders were uniaxially pressed into pellets at a pressure of 100 MPa. The PVA binder was burnt out at 550 °C with a heating rate of 1 °C/min. Finally, the pellets were sintered at 1200 °C for 2 h with a heating rate of 5 °C/min. In order to minimize the loss of lead due to vaporization, a PbO atmosphere was maintained during sintering using PZT as the spacer powder. The sintered pellets were investigated for phase

formation by X-ray diffraction (XRD). The density of the sintered samples was measured by the Archimedes method, with distilled water as the fluid medium. The microstructures of the sintered samples were examined using scanning electron microscopy (SEM). The mechanical property of the monolithic PZT and $\text{PZT}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites were studied using a Vickers microhardness tester. Indentations were applied on the polished surfaces with loads in the range of 0.2–1 kg, and an indentation period of 15 s.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows XRD patterns of the monolithic PZT and $\text{PZT}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite ceramics. The perovskite

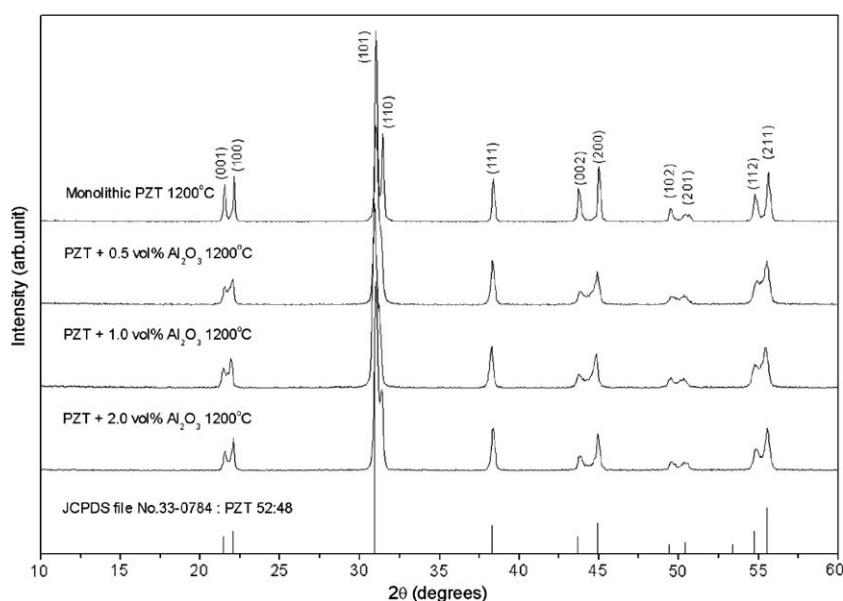


Fig. 1. XRD patterns of monolithic PZT and $\text{PZT}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites sintered at 1200 °C.

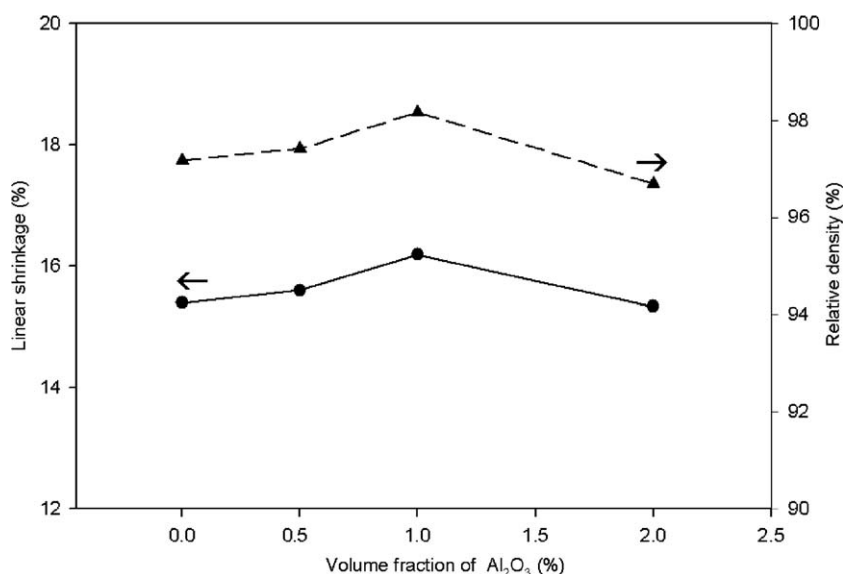


Fig. 2. Linear shrinkage (●) and relative density (▲) of the nanocomposites.

PZT phase was found for all samples. The analysis was carried out based on the basis of Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) data [8]. No trace of the Al_2O_3 phase was detected. The amount of Al_2O_3 in the composites may have been too small to be detected by XRD, and peak broadening due to particle size effects may have also been a factor. However, chemical reaction between the alumina and PZT matrix may have occurred during sintering which may also account for the lack of Al_2O_3 XRD peaks. The XRD patterns shows strong peak splitting which is an indication of tetragonal PZT phase, however, the splitting was slightly less well defined in the alumina-containing samples. Further work is required to understand the reasons for this, for example it may be due to changes in the tetragonal/rhombohedral phase content [9] or shifts in d-spacing, implying a chemical reaction between the alumina and PZT.

Plots of linear shrinkage and density as a function of Al_2O_3 volume fraction are shown in Fig. 2. The density and linear shrinkage increased with increasing amounts of Al_2O_3 up to 1 vol.% [6] and then decreased for 2 vol.% additions. The decrease in density at higher Al_2O_3 additions indicates that the sintering mechanism of the sample was not complete. To obtain higher densities for compositions >1 vol.% Al_2O_3 , higher sintering temperatures would be required.

Fracture surfaces of the samples are shown in Fig. 3. Intergranular fracture with partial intragranular fracture was found for the monolithic PZT sample. The fracture mode changed to mainly intragranular for the sample with 1 vol.% Al_2O_3 addition, indicating that the second phase particles reinforced the PZT grain boundaries [6]. However, the fracture mode became intragranular with partial intergranular cleavage for the sample with 2 vol.% Al_2O_3 , the reasons for this changeover may be linked to the decrease in density on moving from 1 to 2 vol.% Al_2O_3 . The average grain sizes of the samples as determined by a linear intercept method are shown in Fig. 4. The average grain sizes of the samples were found to decrease with the addition of Al_2O_3 nanoparticles, indicating that the Al_2O_3 particles inhibited grain growth. Increasing the Al_2O_3 content from 0.5 to 2 vol.% produced no further change in grain size.

The results of hardness measurements are shown in Fig. 4. The PZT/ Al_2O_3 nanocomposites displayed ~30% higher hardness than the monolithic PZT. The maximum value of hardness of 4.3 GPa was found for the samples containing 1 vol.% Al_2O_3 . This value is close to the value reported by Tajima et al. [4,7]. The improved mechanical properties are proposed to be due to Al_2O_3 nanoparticles reinforcing the grain boundaries (Fig. 3) and acting as effective pins against microcrack propagation [4,7]. It can be pointed out that the hardness of the PZT could be improved at only some concentrations of nanoparticle additions, up to 1 vol.%. The slight decrease in hardness on moving from 1 to 2 vol.% may

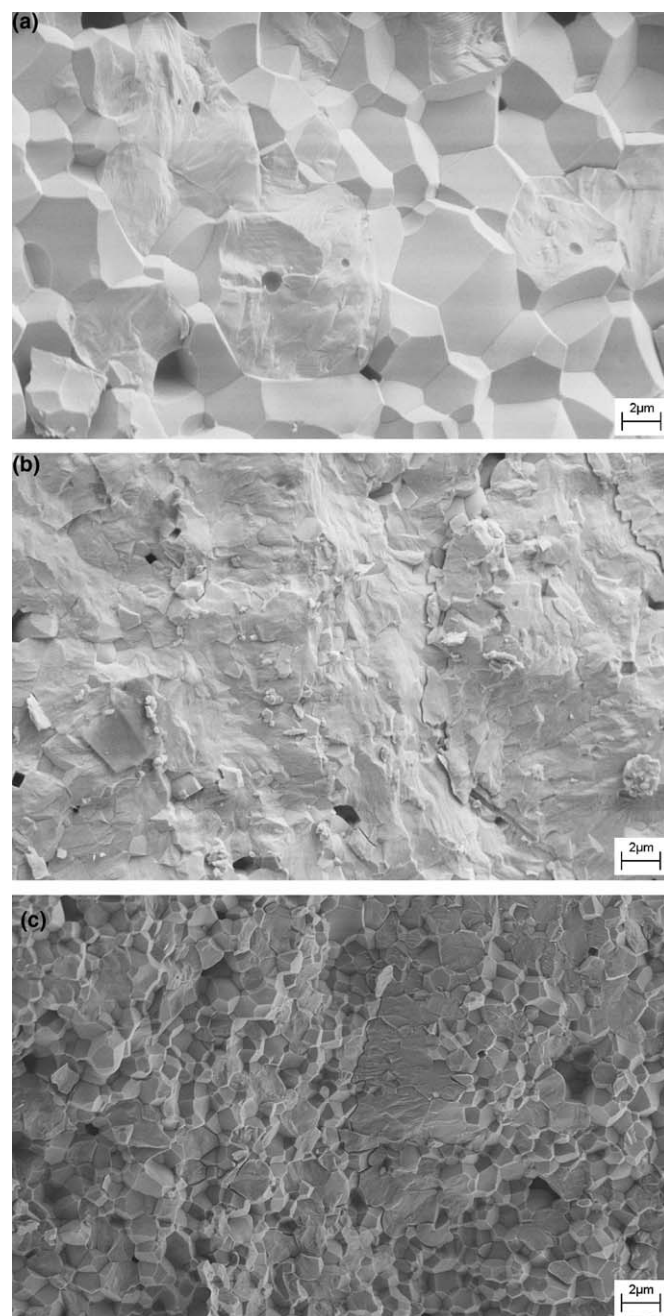


Fig. 3. SEM photographs of (a) monolithic PZT, (b) PZT/1 vol.% Al_2O_3 and (c) PZT/2 vol.% Al_2O_3 nanocomposites.

be due to the lower sinterability of the PZT for 2 vol.% Al_2O_3 (Fig. 2).

4. Conclusions

Monolithic PZT and PZT/0.5–2 vol.% Al_2O_3 nanocomposites were prepared by a simple solid-state mixed oxide method, and uniaxial pressing. The optimum properties of the nanocomposites were found for the sample with 1 vol.% Al_2O_3 addition. The lower hardness at a higher Al_2O_3 content, 2 vol.%, is likely to be due to the lower sinterability and lower density of the samples.

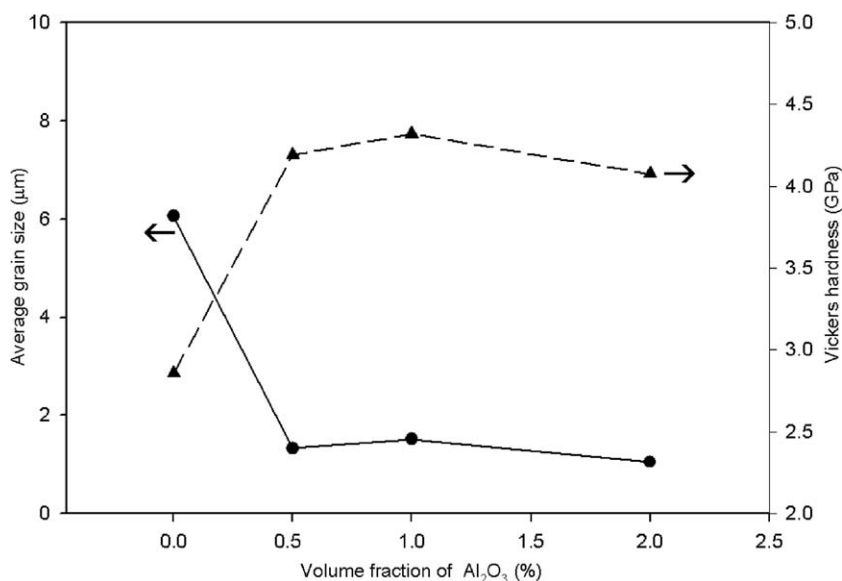


Fig. 4. Average grain size (●) and Vickers hardness (▲) as a function of Al_2O_3 addition.

Acknowledgement

We would like to thank the Thailand Research Fund, Graduate School, Chiang Mai University, Faculty of Science Chiang Mai University, Institute for Materials Research, University of Leeds and Ministry of Education for financial support throughout the project.

References

- [1] H. Cao, A.G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (7) (1994) 1783.
- [2] A.J. Moulson, J.M. Herbert, in: *Electroceramics: Material, Properties and Applications*, Chapman and Hall, London, 1993, p. 277.
- [3] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications*, North-Holland, 1991, p. 103.
- [4] K. Tajima, H. Hwang, M. Sando, K. Niihara, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1179.
- [5] M. Sternitzke, *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997) 1061.
- [6] K. Tajima, H. Hwang, M. Sando, K. Niihara, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (3) (2000) 651.
- [7] K. Tajima, H. Hwang, M. Sando, K. Niihara, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 108 (6) (2000) 607.
- [8] Powder Diffraction File, Card No. 33-0784. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) PDF-4, International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2000.
- [9] J.C. Fernandes, D.A. Hall, M.R. Cockburn, G.N. Greaves, *Nucl. Instrum. Meth. B* 97 (1995) 137.

Dielectric and ferroelectric characteristics of 0.7PZT–0.3PZN ceramics substituted with Sr

Naratip Vittayakorn¹, Sureeporn Uttiya², Gobwute Rujijanagul² and David P Cann³

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

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

³ Department of Mechanical Engineering, Oregon State University, Corvallis, OR 97331, USA

Received 19 November 2004, in final form 19 June 2005

Published

Online at stacks.iop.org/JPhysD/38

Abstract

Lead zirconate titanate–lead zinc niobate (PZT–PZN) ceramics with a composition close to the morphotropic phase boundary were investigated as a function of Sr doping. The powders were prepared using the columbite-(wolframite) precursor method. Dielectric and ferroelectric properties of the as-sintered and annealed samples were measured. The results showed that with increasing Sr concentration dielectric constant versus temperature curves become gradually broader. Sr doping has been shown to produce a linear reduction in the transition temperature (T_m) ($294.1-12.7x^\circ\text{C}$) with concentration (x). The maximum value of the dielectric constant decreased and the degree of diffuse phase transition was enhanced with Sr doping. However, the results indicated that the degree of disorder in Sr-modified PZT–PZN was further improved by thermal annealing. After thermal annealing at 900°C for 48 h a strong enhancement of dielectric constant (ϵ_r) and remanent polarization (P_r) was observed.

1. Introduction

Piezoelectric ceramics of the perovskite lead zirconate titanate, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), have been extensively investigated in the literature since the early 1950s [1]. The boundary between these two phases (Zr:Ti ~53:47) is known as the morphotropic phase boundary (MPB). The phase boundary between the tetragonal and rhombohedral phase is nearly temperature-independent up to the Curie temperature (T_c) above which the cubic phase exists [1, 2]. Most commercial PZT ceramics are thus designed in the vicinity of the MPB with various doping schemes in order to achieve superior properties. Ions of alkaline-earth metals, e.g. Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} which have ionic radii of 1.06 Å, 1.27 Å and 1.43 Å, respectively, are frequently used to substitute for Pb^{2+} . Recently, Zheng *et al* [3] have reported that Sr-modified PZT ceramics generally have higher dielectric and piezoelectric properties than pure PZT. Sr substitutions on the A-site in PZT tended to shift the MPB

composition towards the tetragonal phase. The piezoelectric coefficient was then optimized in the tetragonal phase field close to but not exactly at the MPB.

Lead zinc niobate, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN), is a well known relaxor ferroelectric that has been noted for its high permittivity and extremely high piezoelectric coefficients. Relaxor single crystal actuators can produce strain levels in excess of 1% and exhibit five times the strain energy density of conventional piezo-ceramics. These materials are used for compact chip capacitors, actuators, hydrophones, sonar transducers, receivers and micro-positioning devices [2, 4, 5]. Although single crystals of PZN can routinely be grown by the flux method [6], it is known that perovskite PZN ceramics cannot be synthesized by the conventional mixed-oxide method without doping [7]. It is well known that replacement of the A-site ion (Pb) by an ion with a large radius such as Ba or Sr is also considered to be a good approach to stabilize the perovskite phase. Such an approach is also known

to improve the mechanical strength, increase the electrical resistivity and of course reduce the total amount of Pb wt% in the composition.

Recently large coupling coefficients and large piezoelectric constants have been found for PZT modified with small amounts of relaxor ferroelectric [8–10]. This study is concerned with the effect of Sr substituted PZT modified with the relaxor ferroelectric PZN. Special emphasis is placed on the dielectric and ferroelectric properties before and after thermal treatment. Based on our previous results [8] for the PZN–PZT system, PZT containing 30 mol% of PZN was selected as the starting composition which is close to the rhombohedral MPB in this system.

Dense ceramic specimens were fabricated by varying the concentration of Sr under the same sintering conditions, and various physical measurements were conducted. In this paper, we first report the perovskite phase evolution and lattice constants as a function of the concentration of Sr. Next, the temperature and frequency dependence of the dielectric constant are given as a function of the concentration of Sr (as-sintered and annealed). The remanent polarization and coercive field determined from P – E hysteresis loops are presented. Finally, the diffuseness parameter (δ) of as-sintered and annealed sample are also introduced.

2. Experimental

2.1. Sample preparation

The present material was prepared according to the formula $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sr}_x[(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_{0.7}\text{O}_3-(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.3}\text{O}_3]$, where $x = 0$ – 0.06 . A columbite-(wolframite) precursor method reported by Swartz and Shrout [11] was used to prepare Sr-modified PZT–PZN powder. All starting powders had a purity of 99.9% except for ZrO_2 , which was 99+%. First, the columbite precursor (ZnNb_2O_6 , ZN) and the wolframite precursor (ZrTiO_4 , ZT) were synthesized at 975°C for 4 h and 1400°C for 4 h, respectively. Then, Sr-modified PZT–PZN powder was prepared by wet-milling stoichiometric amounts of ZN, ZT, PbO and SrCO_3 powders for 6 h, and then drying and calcining the material at 900°C for 4 h using a heating/cooling rate of $20^\circ\text{C min}^{-1}$ [12]. An excess of 2 mol% PbO was added to all compositions. The calcined powders were wet-milled again for 2 h, and then dried and sieved. After mixing with 5 wt% poly(vinyl alcohol) (PVA) in an aqueous solution, cold uniaxial pressing was conducted at ~ 80 MPa to make 15 mm diameter pellets. The pressed pellets were then sintered in a closed alumina crucible at 1200°C for 2 h in a PbO atmosphere (formed by using calcined PbZrO_3 powder inside the covered alumina crucible) after first performing binder burnout at 550°C for 3 h. To determine the effect of thermal annealing, all of the sintered samples were thermally annealed at 900°C in the same PbO atmosphere for 24 h.

2.2. Sample characterization

X-ray diffraction (XRD) patterns of the sintered pellets were measured using an x-ray diffractometer (PW1729, Philips, Netherlands). $\text{CuK}\alpha$ radiation with step scanning was used with a step size of 0.02° and a scan rate of 2 s per step. The dielectric and ferroelectric properties of the as-sintered and

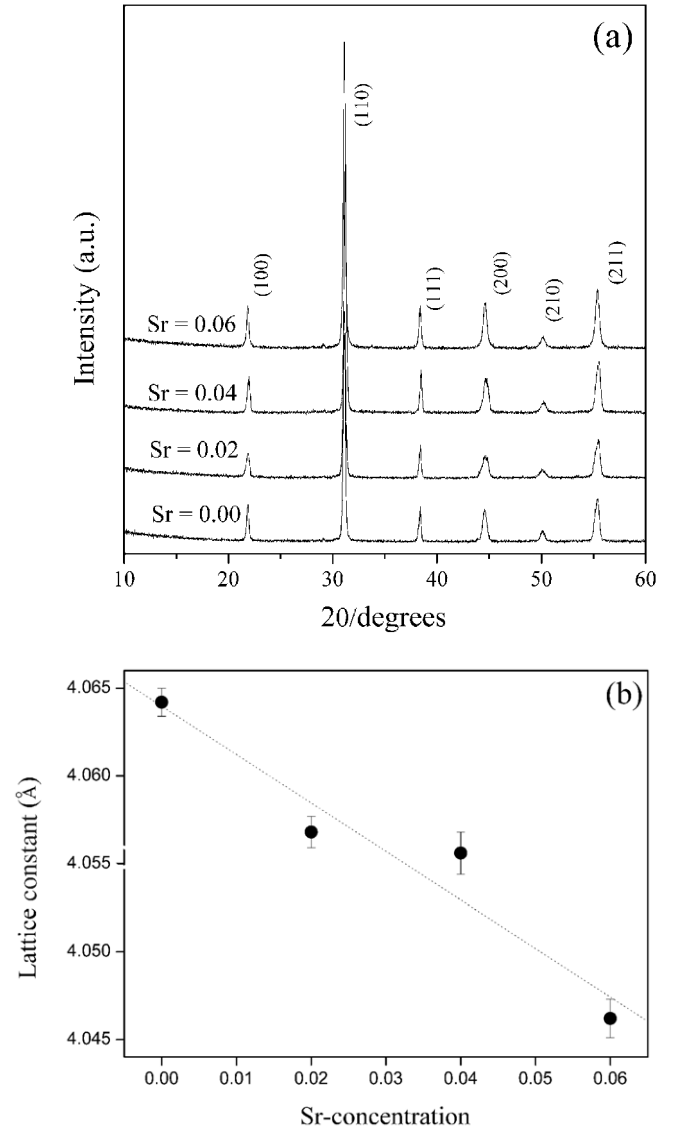


Figure 1. (a) XRD patterns of PZT–PZN (ZT : ZN = 70 : 30) ceramics as a function of Sr-doping level. (b) Lattice parameter (Å) as a function of Sr concentration.

annealed samples were characterized as follows. The polished samples were electroded with silver paste and then fired at 550°C for 30 min. The dielectric constant (K) and dielectric loss ($\tan \delta$) were measured on heating at 3°C min^{-1} using an LCR meter (HP4274A, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA) over the range of 100–500 kHz and temperatures 25– 450°C . In addition, the polarization (P) was measured as a function of electric field (E), using a ferroelectric tester system (Radiant Technologies, Inc., PT66A).

3. Results and discussion

Figure 1(a) shows the XRD patterns of Sr-doped PZT–PZN ceramics, each exhibiting a phase-pure perovskite phase within the detection limit of the equipment. In all specimens, no secondary phases were present. The XRD data is consistent with rhombohedral symmetry, which is indicative of a ferroelectric phase. An increase in the mole fraction of Sr^{2+} did not show any evidence of a change in symmetry. However, the lattice constant decreased as the amount of Sr^{2+} increased

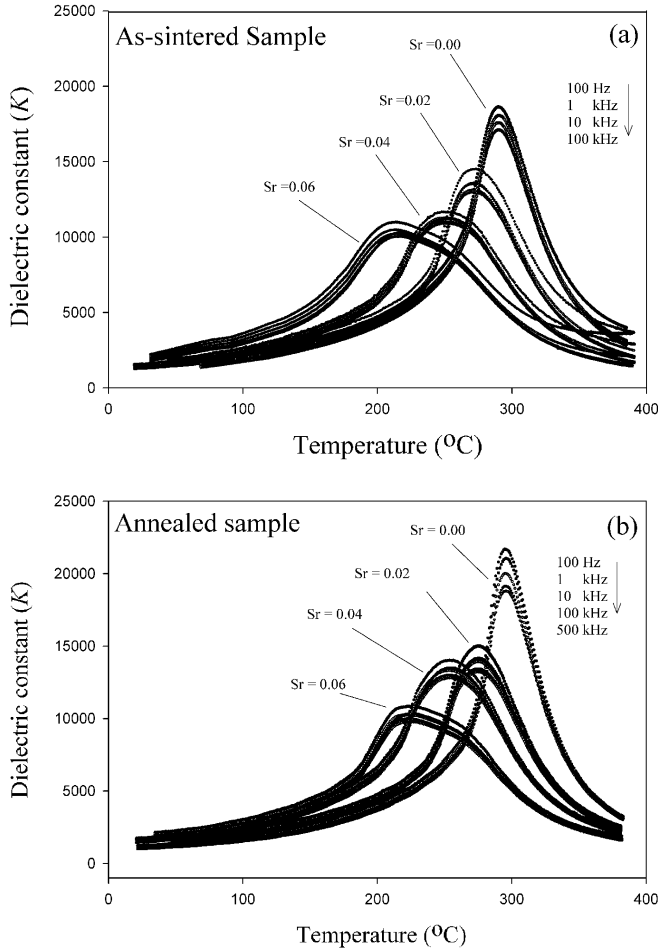


Figure 2. Dielectric properties as a function of temperature on heating at frequencies between 100 Hz and 500 kHz for various Sr concentrations: (a) as-sintered and (b) annealed 24 h.

due to the smaller ionic radii of Sr^{2+} . The lattice constant (\AA) as a function of Sr concentration is shown in figure 1(b).

The temperature dependence of the dielectric constant of as-sintered and annealed samples is shown in figure 2. All the samples displayed relaxor ferroelectric behaviour characterized by a diffuse, frequency-dispersive permittivity. As the Sr^{2+} content increased, a clear shift in the transition temperature to lower temperatures was observed. In addition, the dielectric maximum decreased as the x value increased. Moreover the dielectric peak became broader as the Sr content increased.

The nature of the homogeneously polarized states is believed to be primarily controlled by the concentration of Sr^{2+} . The 0.7PZT–0.3PZN composition exhibited a maximum permittivity of approximately 18 600 (at 1 kHz) with a $T_{\text{max}} \sim 290.5^\circ\text{C}$. After annealing at 900°C for 24 h in air, a dramatic increase in K_{max} at 1 kHz was noted at 21 700; a significant increase from an initial value of 18 600. In addition, there was an increase in T_{m} from 290.5°C to 294.8°C for the annealed sample. This change in behaviour is believed to be due to a reduction in the effective volume fraction of a low- K PbO-rich grain-boundary phase and a decrease in the chemical heterogeneity of the sample. This behaviour is consistent with the conclusions of Randall *et al* [13] and Leite *et al* [14] in the PMN–PT system.

Randall *et al* [13] and Xia and Yao [15] observed that excess PbO has a great influence on the electrical properties. In lead-based ferroelectric ceramics, liquid phase sintering is present because of the low melting point of lead oxide. Thus, a small amount of excess PbO can be added to assist in the formation of the perovskite phase and for densification of the ceramic. However, an overabundance of PbO will result in PbO enrichment of the grain boundary and the formation of a grain-boundary layer. Because this layer has a low dielectric constant ($K \sim 20$), the overall dielectric constant will be decreased due to the presence of the grain-boundary phase. To ameliorate this effect, thermal annealing is effective in increasing the chemical homogeneity.

Recently, work by Leite *et al* [14] on PMN–35PT ceramic reported a non-uniform distribution of constituent elements in PMN–PT powder (phase-pure according to XRD) which was prepared by the columbite method. They reported that both the chemical homogeneity and dielectric properties were improved with increased annealing time.

Although this behaviour was observed in all of our compositions, the shift in the dielectric maximum and transition temperature was minimal at high concentrations of Sr. This is due to the fact that Sr substitution reduces the total amount of Pb wt% in the system; the effect of PbO at the grain boundary is decreased. For the as-sintered sample, there is a maximum of dielectric constant at T_{max} between 290°C and 214.9°C and a very strong frequency-dependent dielectric dispersion at $T > T_{\text{max}}$. After annealing at 900°C in air for 24 h the frequency dispersion above T_{max} largely disappears.

Complex impedance measurements have shown that the mechanism responsible for this dielectric relaxation is related to an electronic–anionic mixed conduction [16]. In general, ceramic PZT is known to have a significant concentration of oxygen vacancies due to super-oxidation, where an excess of Pb-vacancies exist due to the lead oxide volatility over oxygen vacancies [1]. This results in the generation of space-charge fields which stabilize the domain structure.

A series of annealing steps were performed under reducing and oxidizing conditions to observe changes in, or the disappearance of the space-charge relaxation. Electronic conductivity measurements showed evidence of extrinsic semiconduction of an n-type character. Comparison of the activation energies ($E_{\text{A}} \sim 0.67 \text{ eV}$) demonstrated that the carriers have a polaron character which is in agreement with the low temperature survival of the relaxation.

A second order relaxor ferroelectric can be described by a simple quadratic law. This arises from the fact that the total number of relaxors contributing to the permittivity response in the vicinity of the permittivity peak is temperature-dependent, and the temperature distribution of this number is given by a Gaussian function about a mean value T_0 with a standard deviation σ . The diffusiveness parameter (δ) of the transition was calculated from the expression [17]

$$\frac{K_{\text{m}}}{K(f, T)} = \exp\left(\frac{(T - T_{\text{m}}(f))^2}{2\delta^2}\right), \quad (1)$$

where K_{m} is maximum value of the dielectric constant at $T = T_{\text{m}}(f)$ and $K(f, T)$ is the intrinsic dielectric constant of the sample. If $\ln(K_{\text{m}}/K_{\text{g}})$ is plotted versus $(T - T_{\text{m}})^2$, the slope of the fitted curve, $1/(2\delta^2)$, will give the value of the diffuseness

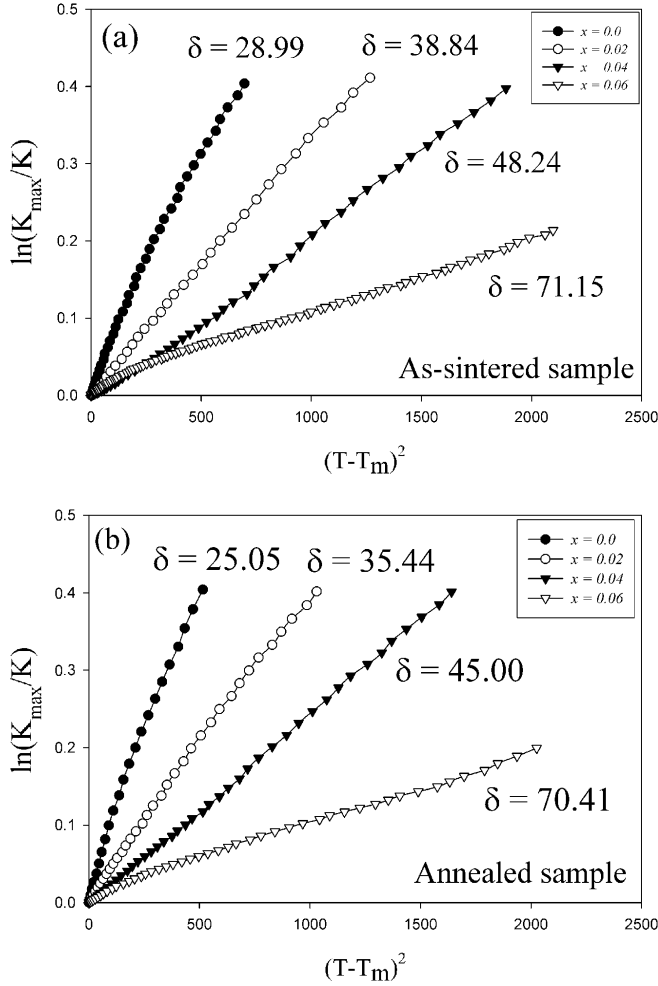


Figure 3. Quadratic dependence of temperature on logarithmic dielectric of (a) as-sintered sample and (b) annealed sample at 10 kHz as a function of the doping level.

parameter. As clarified by Pilgrim *et al* [17] the estimate of δ is valid for the range of $K_m/K_{(f,T)} < 1.5$. Figures 3(a) and (b) display the curves of $\ln(K_m/K_{(f,T)})$ versus $(T - T_m)^2$ under the condition of $K_m/K_{(f,T)} < 1.5$. The diffuseness parameter increased significantly with Sr doping. A similar trend was also observed for substitution with alkali-earth metals in lead-based perovskites [18–20]. The parameter δ can be used to measure the degree of diffuseness of the phase transition in mixed relaxor-normal ferroelectric materials. The lower δ value in the annealed samples indicates that the homogeneity at the atomic scale is much higher than in as-sintered samples. After annealing the δ value decreases about 14% for 0.7PZT–0.3PZN and 2% for 6 mol% Sr-doped PZT–PZN. It is well known that thermal annealing is a good way to improve the dielectric and piezoelectric properties in lead-based relaxor ceramics. However the results here show that for high concentrations of Sr, thermal annealing does not have a significant impact on the dielectric properties.

The dielectric maximum and the transition temperature of as-sintered and annealed samples are listed in table 1. The maximum dielectric constants varied within the range of 10 800–21 700 for all Sr concentrations. The dielectric maximum and transition temperature at 1 kHz versus the Sr content are also plotted in figure 4. As expected, Sr doping has been shown to produce a linear reduction in the transition

Table 1. Dielectric properties of Sr-doped PZT–PZN ceramics.

Sr content (mol)	As-sintered			Annealed		
	T_m (°C)	K_{\max} at 1 kHz	δ	T_m (°C)	K_{\max} at 1 kHz	δ
0.00	290.5	18 600	29.0	294.8	21 700	25.1
0.02	273.4	14 500	38.8	274.9	15 000	35.4
0.04	247.7	11 600	48.2	253.6	14 000	45.0
0.06	214.9	11 000	71.8	226.8	10 800	70.4

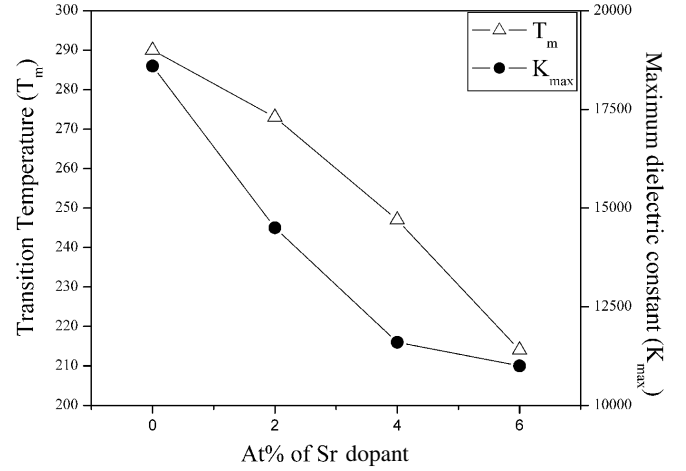


Figure 4. Transition temperature (T_m) and maximum dielectric constant (K_{\max}) of Sr-doped ceramics as a function of Sr-doping.

temperature (T_m) = $294.1 - 12.7x$ °C with concentration (x). Sr shifts the transition temperature of this system at a rate of 12.7 °C/mol%, which agrees quantitatively with the previous studies [21, 22].

Figures 5(a) and (b) display the hysteresis curves of doped PZT–PZN samples in the as-sintered state (figure 5(a)) and after annealing (figure 5(b)). As one can expect the polarization decreased with increasing Sr dopant concentration.

Haertling and Zimmer [23] derived an empirical relationship between remanent polarization, saturation polarization and polarization at fields above the coercive field. This permits the quantification of changes in the hysteresis behaviour for each sample by the following equation:

$$R_{sq} = \frac{P_r}{P_s} + \frac{P_{1.1E_c}}{P_r}, \quad (2)$$

where, R_{sq} is the squareness of hysteresis loop, P_r is remanent polarization, P_s is saturation polarization and $P_{1.1E_c}$ is the polarization at an electric field equal to 1.1 times the coercive field (E_c). For an ideal hysteresis loop, the squareness parameter is equal to two. Normal square ferroelectric P – E loops were observed in undoped as-sintered samples. After annealing, the value of R_{sq} increased from 1.48 to 1.74 for the annealed sample. In the as-sintered samples, the hysteresis curves also become more slanted with increasing Sr content. The remanent polarization decreased from 31.9 to $20.2 \mu\text{C cm}^{-2}$ for the sample doped with 0.04 mol Sr. However the coercive field increased from 10.6 to 12.7 kV cm^{-1} after doping with 0.06 mol% Sr. Furthermore, the annealed samples exhibited larger remanent polarizations (P_r) and lower coercive fields (E_c) compared with as-sintered samples, which mean

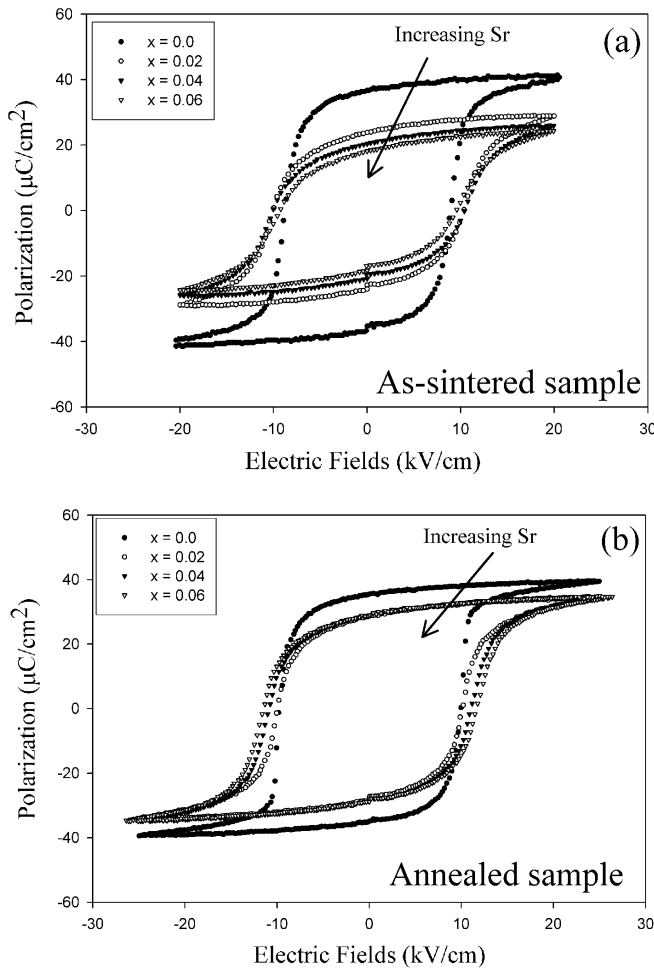


Figure 5. Dependence of the polarization versus electric field (P - E) loop on the Sr dopant concentration (a) as-sintered and (b) annealed sample.

Table 2. Ferroelectric properties of Sr-doped PZT–PZN ceramics.

Sr content (mol)	As-sintered			Annealed		
	P_r ($\mu\text{C N}^{-1}$)	E_c (kV cm^{-1})	R_{sq}	P_r ($\mu\text{C N}^{-1}$)	E_c (kV cm^{-1})	R_{sq}
0.00	31.9	10.6	1.48	35.4	9.9	1.74
0.02	24.0	10.8	1.41	28.6	10.1	1.70
0.04	20.2	11.7	1.38	28.8	11.0	1.39
0.06	18.1	12.7	1.33	28.9	12.9	1.36

that the annealed ceramic samples are more easily poled and should have better piezoelectric properties.

The ferroelectric properties for as-sintered and annealed samples are summarized in table 2. It is interesting to note that in the annealed samples, the value of P_r was largely independent of the doping concentration and amounts to approximately $29 \mu\text{C cm}^{-2}$. However, the coercive fields were found to increase with increasing Sr concentration.

The transition from a mixed domain to a uniform domain structure after annealing is believed to account for the observed increase in properties. Leite *et al* [14] observed many types of ferroelectric domains in hot-pressed PMN–PT ceramics, including nano-domains, tweedlike domains and ferroelectric micro-domains. With the anticipated differences

in size and mobility between the three coexisting types of domains, the interaction among these domains will be weak, resulting in low permittivity and P_r . After annealing, only tweedlike domains were observed. Interactions between these domains and the motion of domain walls yield higher values of P_r and lower coercive fields (E_c).

4. Conclusions

The dielectric and ferroelectric properties of Sr-modified PZT–PZN ceramics formed via the columbite process were investigated. With an increase in the Sr dopant concentration, the transition temperature and the maximum dielectric constant decreased. In addition, Sr doping caused the ferroelectric phase transition to become more diffuse. The best dielectric and ferroelectric properties were attained in the annealed samples. In the annealed samples, the phase transition was less diffuse indicating a greater degree of homogeneity on the atomic scale, compared with the samples that were not annealed.

References

- [1] Jaffe B, Cook W R and Jaffe H 1971 *Piezoelectric Ceramic* (R.A.N. Publishers)
- [2] Moulson A J and Herbert J M 1990 *Electroceramics: Materials, Properties, Applications* (New York: Chapman and Hall)
- [3] Zheng H, Reaney I M, Lee W E, Jones N and Thomas H 2001 *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** 1371–5
- [4] Uchino K 2000 *Ferroelectric Devices* (New York: Dekker)
- [5] Uchino K 1996 *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors* (Boston: Kluwer)
- [6] Kuwata J, Uchino K and Nomura S 1982 *Japan. J. Appl. Phys.* **21** 1298–302
- [7] Shrout T R and Halliyal A 1987 *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66** 704
- [8] Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tunkasiri T, Tan X and Cann D P 2004 *Mater. Sci. Eng. B* **108** 258
- [9] Halliyal A 1986 *Proc. IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics '86* p 418
- [10] Yamashita Y and Ichinose N 1996 *Proc. IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics '96* p 71
- [11] Swartz S L and Shrout T R 1982 *Mater. Res. Bull.* **17** 1245
- [12] Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tunkasiri T, Tan X and Cann D P 2003 *J. Mater. Res.* **18** 2882–9
- [13] Randall C A, Hilton A D, Barber D J and Shrout T R 1993 *J. Mater. Res.* **8** 880
- [14] Leite E R, Scotch A M, Khan A, Li T, Chan H M, Harmer M P, Liu S-F and Park S-E 2002 *J. Am. Ceram. Soc.* **85** 3018
- [15] Xia F and Yao X 2001 *J. Mater. Sci.* **36** 247
- [16] Takahashi M 1970 *Japan. J. Appl. Phys.* **9** 1236
- [17] Pilgrim S M, Sutherland A E and Winzer S R 1990 *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 3122
- [18] Yao W, Feng C, Li H, Yang Y and Yu Y 2003 *Mater. Lett.* **57** 2834
- [19] Ahn B -Y and Kim N -K 2000 *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 1720–6
- [20] Butcher S J and Thomas N W 1991 *J. Phys. Chem. Solids* **52** 595
- [21] Yamashita Y 1990 *Proc. IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics '90* p 41
- [22] Belsick J R, Halliyal A, Kumar U and Newnham R E 1987 *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66** 664–7
- [23] Haertling G H and Zimmer W J 1966 *Am. Ceram. Soc. Bull.* **45** 1084

AQ1

AQ2

QUERIES

Page 5

AQ1

Please provide place of the publisher for reference [1].

Page 5

AQ2

Please provide place of proceedings for references [9], [10] and [21].

Dielectric properties and morphotropic phase boundaries in the $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ pseudo-binary system

N. Vittayakorn · G. Rujijanagul · X. Tan · H. He ·
M. A. Marquardt · D. P. Cann

Received: 24 June 2004 / Revised: 15 April 2005 / Accepted: 9 September 2005
© Springer Science + Business Media, Inc. 2006

Abstract Ceramics in the $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [$x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$] solid solution system are expected to display excellent dielectric, piezoelectric, and ferroelectric properties in compositions close to the morphotropic phase boundary (MPB). The dielectric behavior of ceramics with $x = 0.1-0.6$ has been characterized in order to identify the MPB compositions in this system. Combined with X-ray diffraction results, ferroelectric hysteresis measurements, and Raman reflectivity analysis, it was consistently shown that an MPB exists between $x = 0.2$ and $x = 0.3$ in this binary system. When $x \leq 0.2$, the tetragonal phase dominates at ambient temperatures. In the range of $x \geq 0.3$, the rhombohedral phase dominates. For this rhombohedral phase, electrical measurements reveal a profound frequency dispersion in the dielectric response when $x \geq 0.6$, suggesting a transition from normal ferroelectric to relaxor ferroelectric between $0.5 \leq x \leq 0.6$. Excellent piezoelectric properties were found in $0.3\text{PZN}-0.7\text{PZT}$, the composition closest to the MPB with a rhombohedral structure. The results are summarized in a PZN–PZT binary phase diagram.

1. Introduction

Piezoelectric materials are widely used for various devices, including multilayer capacitors, sensors, and actuators. By the 1950's, the ferroelectric solid solution $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) was found to host exceptionally high dielectric and piezoelectric properties for compositions close to the morphotropic phase boundary (MPB). This MPB is located around $\text{PbZrO}_3\text{:PbTiO}_3 \sim 0.52\text{:}0.48$ and separates a Ti-rich tetragonal phase from a Zr-rich rhombohedral phase [1]. Most commercial PZT ceramics are thus designed in the vicinity of the MPB with various dopings in order to achieve optimum properties. It is interesting to notice that recent high resolution structure studies have revealed that the morphotropic phase boundary spans a narrow composition range where the solid solution displays a monoclinic symmetry. The intermediate monoclinic phase bridges the rhombohedral to tetragonal phase transition [2–4].

$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) is an important relaxor ferroelectric material with the rhombohedral structure at room temperature. A diffuse phase transition from the paraelectric state to a ferroelectric polar state occurs at 140°C [5]. Extensive research has been carried out on PZN single crystals because of their excellent dielectric, electrostrictive, and optical properties [6]. Although single crystals of PZN can routinely be grown by the flux method [7], it is known that perovskite PZN ceramics cannot be synthesized by the conventional mixed-oxide method without doping [8]. Attempts to synthesize perovskite PZN ceramics invariably results in the formation of a pyrochlore phase with accompanying degradation of the dielectric and piezoelectric properties. Various chemical additives, such as $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, BaTiO_3 , and SrTiO_3 have thus been explored in an attempt to stabilize the perovskite PZN ceramic [9, 10]. However, a trade-off is made with these additives leading to reduced dielectric constants

N. Vittayakorn (✉)
Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's
Institute of Technology, Ladkabang, Bangkok, 10520, Thailand

G. Rujijanagul
Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai
University, Chiang Mai 50200, Thailand

X. Tan · H. He · M. A. Marquardt
Materials Science and Engineering Department, Iowa State
University, Ames, IA 50011, USA

David P. Cann
Department of Mechanical Engineering, Oregon State University,
Corvallis, OR 97331, USA

and piezoelectric coefficients. Therefore, there is significant interest in finding a method to stabilize the perovskite phase in PZN without sacrificing the excellent dielectric and piezoelectric properties.

Recent work has shown that ultrahigh piezoelectric properties can be obtained in relaxor-normal ferroelectric solid solutions with compositions close to the MPB, such as the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ system and the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ system [6, 11]. Since both PZT and PZN have the perovskite structure and both are known to have excellent dielectric and piezoelectric properties, one approach to stabilize and optimize PZN ceramics is to alloy PZN with PZT. Fan et al. [12] have successfully produced phase-pure perovskite of $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1 - x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$ ceramics in the range of $0.4 \leq x \leq 0.7$ via the conventional mixed-oxide method and observed excellent properties near the MPB composition. In our previous work, we compared the conventional mixed-oxide method with the columbite method in the preparation of a similar system $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1 - x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [$x\text{PZN} - (1 - x)\text{PZT}$] and found that the columbite method leads to better compositional homogeneity and ferroelectric properties [13]. The present work aims to provide further information on the dielectric and piezoelectric properties and phase transitions in this $x\text{PZN} - (1 - x)\text{PZT}$ binary system prepared by both methods, with the purpose of confirming improved properties in ceramics synthesized via the columbite method.

2. Experimental procedure

For the conventional method, reagent grade oxides of PbO , ZnO , ZrO_2 , TiO_2 and Nb_2O_5 were mixed in the required stoichiometric ratios for the general composition $x\text{PZN} - (1 - x)\text{PZT}$ where $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ and 0.6 . An additional 2 mol% excess PbO was added to account for PbO volatility. After ball milling for 24 hours and drying at 120°C , the mixture was calcined at temperatures between 750 to 950°C for 4 hours using a double crucible configuration [14]. A heating rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$ was selected for all of the compositions in this system. For the columbite method, the columbite precursor ZnNb_2O_6 was prepared from the reaction between ZnO (99.9%) and Nb_2O_5 (99.9%) at 975°C for 4 hours. The wolframite precursor ZrTiO_4 was formed by reacting ZrO_2 (99.9%) with TiO_2 (99.9%) at 1400°C for 4 hours. The precursors ZnNb_2O_6 , ZrTiO_4 were then mixed with PbO (99.9%) according to the stoichiometric ratio for the desired compositions with 2 mol% excess PbO added. The mixtures were then followed the same processing conditions as the conventional method. To minimize the influence of grain size effects, the calcined powders from both processing methods were ball-milled for 24 hours and dried at 120°C . The calcined powders were cold isostatically pressed into pellets at a pressure of 150 MPa. A total of four sintering

conditions were utilized: 1150°C , 1200°C , 1225°C , 1250°C , all with a dwell time of 2 hours. To inhibit PbO volatilization from the pellets, a PbO atmosphere was maintained with a bed of PbZrO_3 powder placed in the vicinity of the pellets. The calcined powder and sintered pellets were checked for perovskite phase formation by X-ray diffraction (XRD).

Thin slices cut from sintered pellets were prepared with sputtered gold electrodes for electrical characterization. The relative permittivity (ϵ_r) was measured with an LCR meter (HP-4284A, Hewlett-Packard Inc.) at frequencies of 0.1, 1, 10, and 100 kHz in conjunction with an environmental chamber with a temperature range of $25\text{--}450^\circ\text{C}$. A heating rate of $3^\circ\text{C}/\text{min}$ was used during measurements. The piezoelectric coefficient (d_{33}) was measured with a d_{33} meter (Model 8000 d_{33} Tester) on poled slices. The electromechanical coupling factor (k_p) was calculated according to the resonance and anti-resonance frequencies obtained with an impedance analyzer (Model 4194A, HP).

Raman scattering was measured on polished specimens using a Renishaw in Via Reflex Raman spectrometer with a 488 nm radiation source. The grain size was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) (JSM5410, JEOL) and the ferroelectric domain morphology was examined by transmission electron microscopy (TEM) (CM30, Phillips).

3. Results and discussion

3.1. Perovskite phase formation

Powder XRD was extensively used to monitor the phase development at each step during ceramic preparation to ensure the phase purity. Phase-pure precursors ZnNb_2O_6 and ZrTiO_4 were obtained using the calcination conditions described previously. The calcined powders for the perovskite solid solutions were also examined by XRD and the results are exemplified by the powders of $0.5\text{PZN} - 0.5\text{PZT}$, as shown in Fig. 1. Similar trends were apparent for both the conventional method and the columbite method: higher calcination temperatures led to higher perovskite phase purity. At 900°C , the pyrochlore phase disappeared below the resolution limits of X-ray diffraction.

The perovskite phase development at different calcination temperatures was estimated from the X-ray diffraction data with the commonly used formula [15]:

$$\text{Perovskite \%} = \left(\frac{I_{\text{perov}}}{I_{\text{perov}} + I_{\text{pyro}} + I_{\text{PbO}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

where I_{perov} , I_{pyro} , and I_{PbO} refer to the intensity of the (110) perovskite peak, (222) pyrochlore peak, and the intensity of the highest PbO peak, respectively. The calculation for the data shown in Fig. 1 for the $0.5\text{PZN} - 0.5\text{PZT}$ powder is plotted in Fig. 2, where the peak intensity ratio illustrates the evolution of phase-pure perovskite. The increase in the

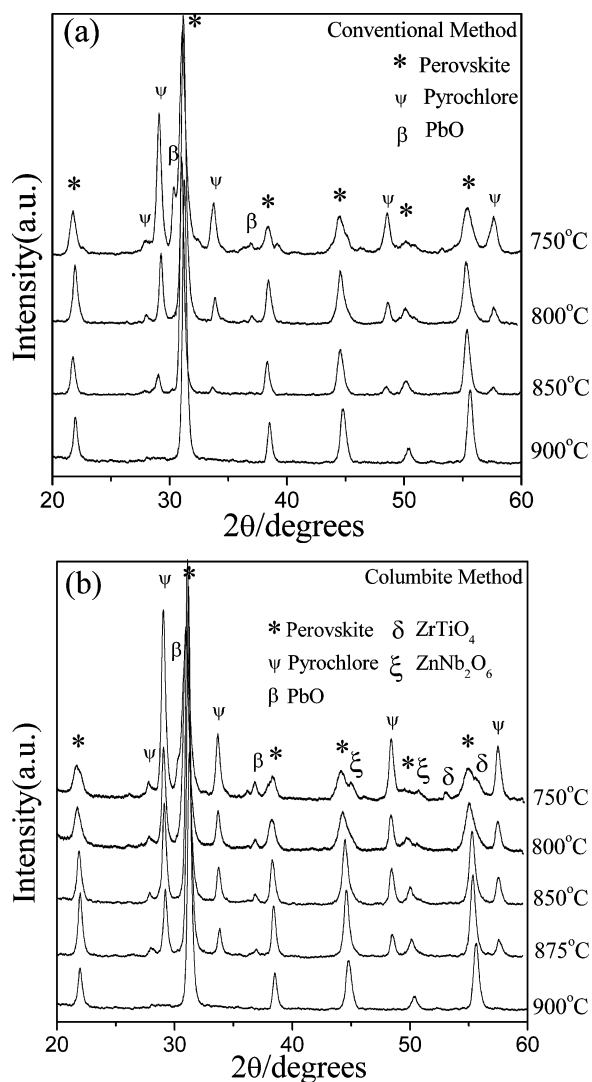


Fig. 1 XRD spectra of 0.5PZN–0.5PZT powder calcined at various temperatures for 4 hours. (a) The conventional mixed-oxide method; and (b) the columbite method

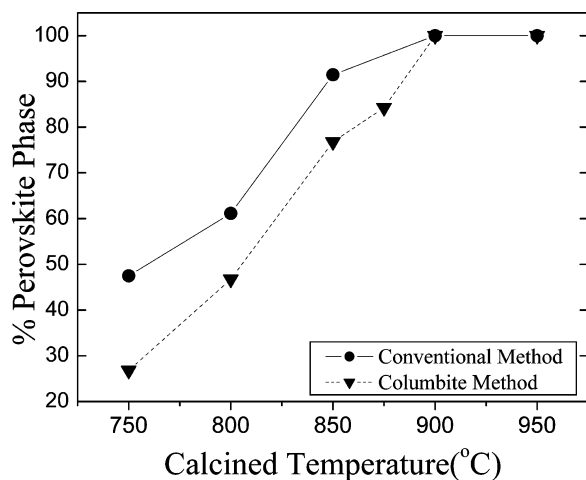


Fig. 2 Perovskite phase content in 0.5PZN–0.5PZT powders calcined at different temperatures

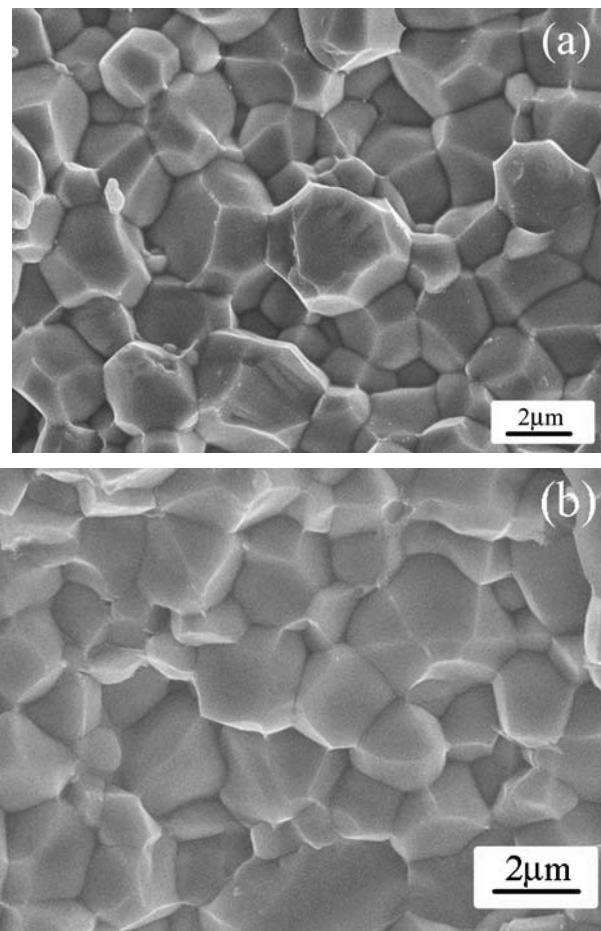


Fig. 3 SEM examination of the grain morphology in 0.5PZN–0.5PZT ceramics sintered at 1225°C for 2 hours: (a) conventional method; and (b) columbite method

phase purity with increasing calcination temperature for both methods is evident. It is noted in Fig. 2 that the conventional method showed a higher amount of the perovskite phase than the columbite method below 900°C. Presumably the difference is due to the different reaction paths between the two methods.

After sintering of the powders calcined at 900°C, the perovskite phase was preserved as evidenced by XRD with one exception. At the highest PZN concentration of $x = 0.6$, a small amount of pyrochlore phase was detected though the sample remained approximately 98.5% perovskite.

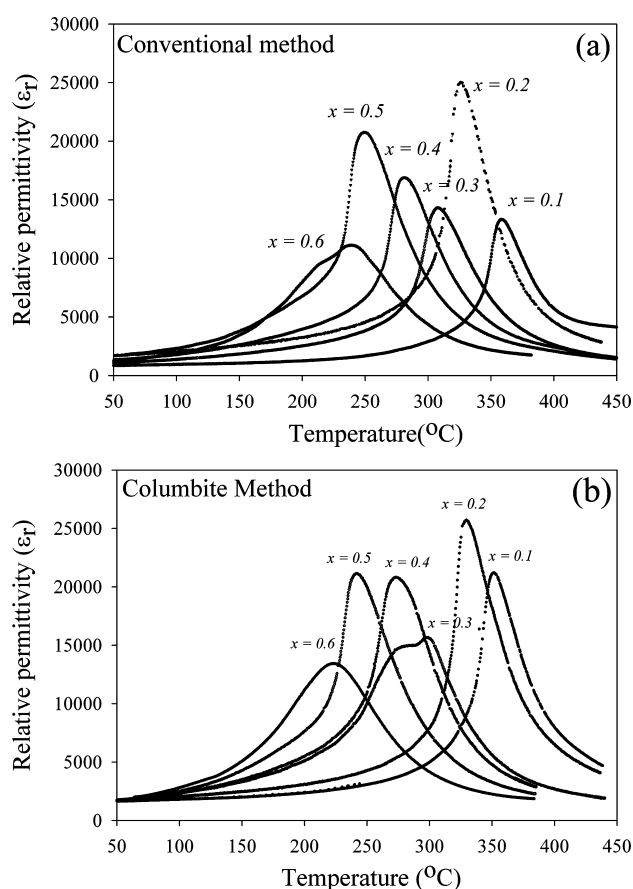
The sintered pellets appeared to be dense and the grain size was in the range of 1–5 μm , as shown in Fig. 3. The comparison between Figs. 3(a) and (b) indicates that the conventional method produces ceramics with slightly coarser grains.

3.2. Dielectric behavior

The relative permittivity of $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ ceramics was measured as a function of temperature up to 450°C at different frequencies. The results are presented in Fig. 4 for

Table 1 Comparison of the dielectric properties of x PZN–(1 – x)PZT ceramics prepared by the conventional mixed-oxide and columbite methods

x	T_{\max} (°C)		ϵ_r at 25°C		ϵ_r at T_{\max}	
	Conventional	Columbite	Conventional	Columbite	Conventional	Columbite
$x = 0.1$	359	351	810	1,590	13,300	21,200
$x = 0.2$	329	324	1,230	1,550	25,000	25,800
$x = 0.3$	309	299	980	1,580	14,300	15,700
$x = 0.4$	281	273	1,230	1,440	17,000	20,800
$x = 0.5$	250	242	1,220	1,430	20,800	21,200
$x = 0.6$	240	231	1,230	1,440	11,400	13,200

**Fig. 4** Relative permittivity versus temperature curves for the x PZN–(1 – x)PZT ceramics sintered at 1250°C for $x = 0.1$ and 0.2 and sintered at 1225°C for $x = 0.3$ –0.6 for 2 hours. The frequency used for the measurement is 1 kHz: (a) conventional method; and (b) columbite method

ceramics prepared by the two methods. It is interesting to note that all compositions show a dispersive dielectric behavior with respect to frequency. However, the frequency dispersion in the PZN–PZT binary system is not as strong as that in the pure relaxor PZN. For all compositions, Table 1 lists the temperature at which the permittivity is maximum (T_{\max}), and the relative permittivity both at room temperature and at T_{\max} . These results show that the permittivity of ceramics prepared

via the columbite method was significantly higher than that of ceramics synthesized by the conventional method. It is also evident from Fig. 4 and Table 1 that 0.2PZN–0.8PZT and 0.5PZN–0.5PZT show the highest peak values of the relative permittivity. For the 0.2PZN–0.8PZT composition, the peak value reads 25,800 for the columbite method and 25,000 for the conventional method. For the 0.5PZN–0.5PZT composition, the peak relative permittivity is 21,200 for the columbite method and 20,800 for the conventional method.

The ϵ_r versus T curves shown in Fig. 4 are also indicative of thermally induced phase transitions. These transitions are prominent in the compositions $x = 0.3$, 0.5 and 0.6 as depicted separately in Figs. 5(a), (b), and (c). At the composition $x = 0.3$ two peaks were revealed at temperatures 283.6°C and 298.8°C in the ceramic prepared by the columbite method (Fig. 5(a)). However, this was not observed in ceramics of the same composition prepared via the conventional method. In this case, there was only one peak present at 309°C. These two peaks are believed to be due to the phase transitions, as will be further explained later. We argue that the columbite method produces ceramics with better compositional homogeneity than the conventional mixed oxide method. In the ceramics prepared by the conventional method, due to compositional fluctuations the two transitions were obscured.

For the composition $x = 0.5$, the ϵ_r versus T curves revealed the occurrence of transitions between normal ferroelectric and relaxor ferroelectric behaviors, as indicated in Fig. 5(b). These transitions were observed in ceramics prepared by both methods. In Fig. 5(b) which shows the dielectric behavior of the ceramic prepared via the columbite method, a strong frequency dispersion in the permittivity was evident at temperatures $T > 242^\circ\text{C}$ and $T < 235^\circ\text{C}$. In the narrow temperature range of $235^\circ\text{C} < T < 242^\circ\text{C}$, the permittivity increased precipitously. This temperature range is bounded by T_{startNR} and T_{finishNR} , as denoted in Fig. 5(b). The subscript NR stands for the normal ferroelectric \leftrightarrow relaxor ferroelectric transition. Similar transitions have been observed by other researchers in other solid solution systems [16] The $x = 0.6$ composition showed a broadening of the permittivity maxima and T_m increased with increasing measurement frequency (Fig. 5(c)). This indicates that this composition shows

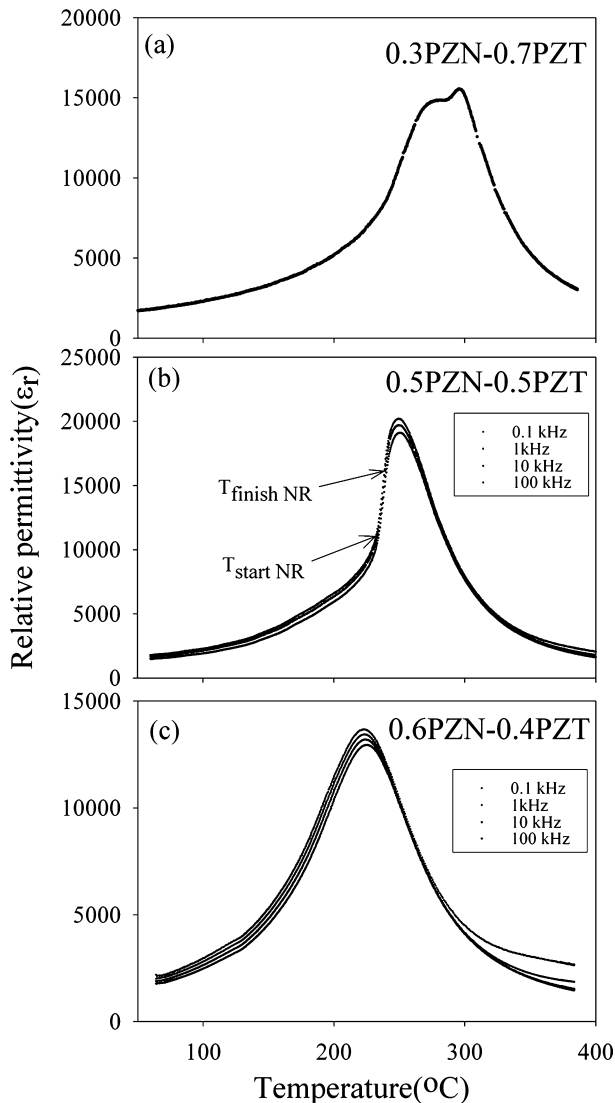


Fig. 5 Phase transitions detected from the ϵ_r versus T curves in ceramics prepared via the columbite method and sintered at 1225°C for 2 hours. (a) 0.3PZN–0.7PZT ceramic at 1 kHz; and (b) 0.5PZN–0.5PZT ceramic at 0.1, 1, 10 and 100 kHz. (c) 0.6PZN–0.4PZT ceramic at 0.1, 1, 10 and 100 kHz

a diffuse phase transition with a strong frequency dispersion which is characteristic of relaxor ferroelectricity.

Figure 5 also shows that an increase in PZN mole fraction leads to a decrease in T_{\max} . The variation in transition temperature with composition is detailed in Fig. 6. The ceramics produced by the columbite method show a slightly lower transition temperature compared to ceramics produced by the conventional method. A quasi-linear relationship between T_{\max} and x is evident. This linear relation follows closely to the rule of mixtures, as expressed by:

$$T_{\max} = x(140^\circ\text{C}) + (1 - x)(390^\circ\text{C}) \quad (2)$$

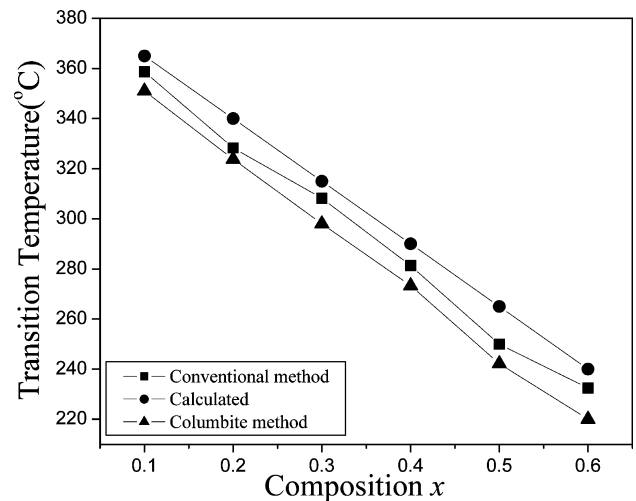


Fig. 6 Variation of T_{\max} with increasing PZN content x in the $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ system. T_{\max} is measured from Fig. 4

where 140°C and 390°C are the T_{\max} values for the two constituent compounds PZN and PZT, respectively. From Fig. 6, the calculated T_{\max} from Eq. (2) is slightly higher than the actual transition temperature.

Above T_{\max} , the ϵ_r versus T curve for a normal ferroelectric can be described by the Curie-Weiss law:

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{T - \theta}{C} \quad (3)$$

where θ is the Curie-Weiss temperature and C is the Curie constant. When a normal ferroelectric forms a solid solution with a relaxor, the ϵ_r versus T relationship follows a similar function with additional variables γ and δ_γ : [17].

$$\frac{\epsilon'_m}{\epsilon'(f, T)} = 1 + \frac{(T - T_m(f))^\gamma}{2\delta_\gamma^2} \quad (4)$$

where $1 \leq \gamma \leq 2$. When $\gamma = 1$, Eq. (4) becomes the Curie-Weiss law; when $\gamma = 2$ this equation describes the ideal relaxor behavior with a quadratic dependence. The parameter ϵ'_m is the peak permittivity at $T = T_m(f)$ and δ_γ is a parameter which describes the degree of diffuseness of the phase transition. The parameters γ and δ_γ are both material constants which depend on the composition and structure.

Plots of $\log[(\epsilon'_m/\epsilon) - 1]$ vs. $\log(T - T_m)$ for $x = 0.1$ and 0.5 are shown in Fig. 7 where linear relationships can be clearly seen. The parameter γ is determined to be 1.34 and 1.71 and the diffusiveness parameter δ_γ is measured to be 10.7 and 16.7 in ceramics prepared with the columbite method for $x = 0.1$ and 0.5, respectively. As the PZN mole fraction increases, the solid solution displays more relaxor-like characteristics.

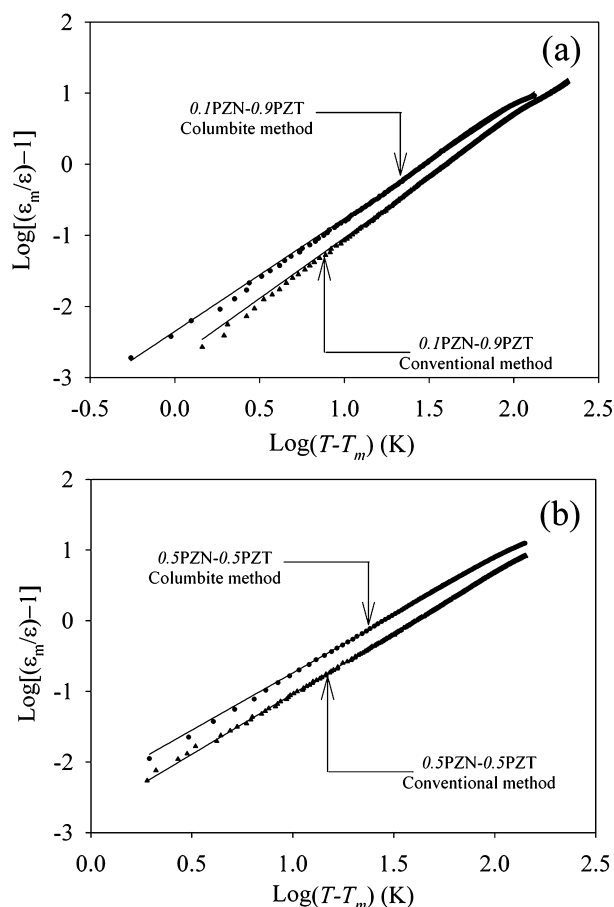


Fig. 7 The $\log[(\frac{\epsilon_m}{\epsilon}) - 1]$ vs. $\log(T - T_{\max})$ plots for (a) 0.1PZN–0.9PZT and (b) 0.5PZN–0.5PZT ceramics from data shown in Fig. 4

3.3. The morphotropic phase boundary

On the basis of XRD and ferroelectric hysteresis measurements, we have identified the MPB in the $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ system in our previous work [13]. The MPB sits between $x = 0.2$ and $x = 0.3$, separating the tetragonal phase for $x \leq 0.2$ from the rhombohedral phase for $x \geq 0.3$. This MPB is also confirmed by the dielectric data shown in Fig. 4, where the maximum permittivity $\epsilon_{r\max}$ shows a peak at $x = 0.2$. Figure 8 replots the $\epsilon_{r\max}$ vs. x in our $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ system, together with the results from our previous coercive field measurements.

In addition to the MPB that separates the tetragonal from the rhombohedral phase, there is another transition from normal ferroelectric to relaxor ferroelectric for the rhombohedral phase. Compared to the tetragonal-to-rhombohedral structural transition, this ferroelectric transition is more gradual. However, for the composition of $x = 0.6$ characteristic relaxor ferroelectric behavior is evident, as indicated by the profound dispersion in the dielectric response (Fig. 5(c)). Although this ferroelectric transition is not reflected in the E_C measurements, the relative permittivity clearly shows a

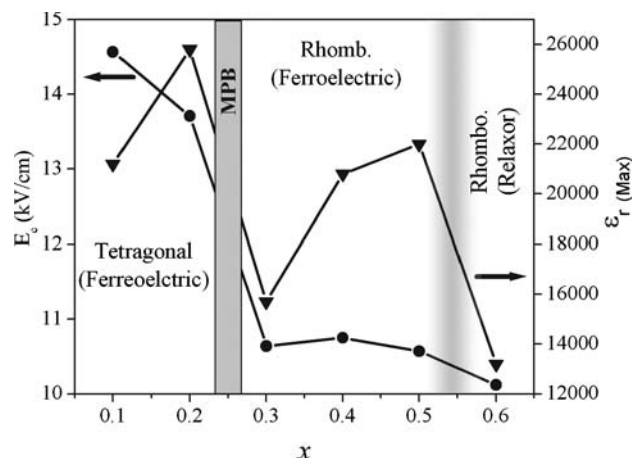


Fig. 8 Coercive field (E_c) and peak relative permittivity versus x in $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ ceramics showing the presence of MPB at x between 0.2 and 0.3. The $\epsilon_{r(\text{Max})}$ is measured from Fig. 4 and the E_c is measured from the same set of ceramics at about 1 kHz

maximum value in this composition range. In Fig. 8, the transition is indicated by a broad shaded line.

The phase transition sequence was also characterized by Raman spectroscopy. Figure 9 shows the Raman spectra for all compositions in this study. There were minor differences between the Raman spectra obtained from samples prepared via the conventional method (Fig. 9(a)) and the columbite method (Fig. 9(b)). Major Raman shift peaks appear at roughly 200, 262, 422, 540, 584, 698, 745, and 795 cm^{-1} , respectively. The evolution of these peaks with composition in Fig. 9 indicates the phase transition occurs at $x = 0.2$ – 0.3 . Overall, the Raman data from the columbite prepared samples show a more distinct change between $x = 0.2$ and 0.3 . The strong peaks at about 200, 540, and 745 cm^{-1} in the composition of $x = 0.1$ becomes weaker when the composition changes to $x = 0.2$. When x is further increased to 0.3 and above, these three strong peaks are smeared out. At the same time, the peak at about 795 cm^{-1} starts to emerge at $x = 0.3$ and becomes relatively strong at $x = 0.5$. The evolution of these peaks makes the whole spectrum of $x = 0.1$ and 0.2 alike and the whole spectrum of $x = 0.3, 0.4$, and 0.5 alike, respectively.

TEM examination provided supportive evidence for this phase transition sequence in the $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ system. As shown in Fig. 10, regular lamellar 90° domain configurations dominate in the tetragonal 0.1PZN–0.9PZT ceramic, while disrupted domains dominate in the rhombohedral 0.5PZN–0.5PZT ceramic with profound relaxor characteristics.

3.4. Piezoelectric properties

The effect of sintering temperature on the piezoelectric coefficient d_{33} of PZN–PZT ceramics prepared via columbite