

Table 1, the average grain size of all the mixed compositions is much smaller than that of the pure PZT and PMN materials. The grain size varies considerably from $<1\ \mu\text{m}$ to $7\ \mu\text{m}$. The reason for the changes of the density and the smaller grain sizes in the mixed compositions is not clearly understood, but this may be a result of PMN's role as a grain-growth inhibitor in the PMN-PZT composites.⁸ More importantly, it should be pointed out that dense ceramics for PMN-PZT composites are very difficult to obtain as a result of a narrow range of sintering behavior of PMN material.⁴ This is particular critical in ceramics with high PMN content, which show very heterogeneous microstructure as a result of the secondary pyrochlore phase. This could very well be a limit of the mixed-oxide method at high PMN content, even when used in conjunction with a columbite-precursor method. As a result, many investigators have prepared better PMN-PZT ceramics by carefully controlling the Zr:Ti ratio, by using a combination of wet-dry methods, or by doping with other elements.^{4,5,8-10,12,14}

The dielectric properties, e.g. dielectric constant (ϵ_r) and $\tan \delta$, are measured as functions of both temperature and frequency, as shown in Fig. 3 (a-d). As listed in Table 2, except for PZT the maximum dielectric constant increases steadily with increasing PMN content (ϵ_r increases from ~ 3700 in 0.1PMN-0.9PZT to ~ 10700 in 0.9PMN-0.1PZT). The PMN is expected to show larger value of the dielectric constant, but the lower value is attributed to the detrimental effect of the secondary pyrochlore phase.¹⁶ The dielectric properties of PZT ceramic, as plotted in Fig. 3 (a), change significantly with temperature, but are nearly independent of frequency, except in the vicinity of the phase transformation temperature. This is a typical characteristic of ferroelectric ceramics with a long-range ordered structure.^{1,8} The Curie temperature (T_C) for PZT ceramic is not determinable in this study as a result of limited range of the measuring set-up, though is widely known to be close to $400\ ^\circ\text{C}$.^{2,3,11,20} While PZT

exhibits a normal ferroelectric behavior, PMN is a well-known relaxor ferroelectric material as a result of a short-range ordered structure with a nanometer scale heterogeneity in composition.⁸ In typical relaxor ferroelectrics, both dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss tangent ($\tan \delta$) exhibit strong temperature-frequency dependence below the transition temperature, as shown in Fig. 3 (d) for PMN ceramic.^{3,11} In this case, the temperatures of maximum dielectric constant and dielectric loss tangent are shifted to higher temperature with increasing frequency. The maximum value of the dielectric constant decreases with increasing frequency, while that of the dielectric loss tangent increases. The dielectric properties then become frequency independence above the transition temperature.^{1,8} When PMN is added to form the binary system with PZT, the dielectric behavior is shifted towards that of relaxor materials, in which the dielectric properties vary significantly with frequency below the phase transition temperature. The results shown in Fig. 3 (a-d) clearly indicate such a trend. However, with relatively small amount of PMN added, such as in 0.1PMN-0.9PZT and 0.3PMN-0.7PZT ceramics, the dielectric properties exhibit a mixture of both normal and relaxor characteristics, for instance as shown in Fig. 3 (b) in which the transition temperature is not shifted as much as for other relaxor-like ceramics. Similar tendency has also been observed in several prior investigations.^{1,4,8} It should also be noted here that the dielectric properties in all ceramics increase significantly at high temperature as a result of thermally activated space charge conduction.

The degree of broadening or diffuseness in the observed dielectric variation could be estimated with the diffusivity (γ) using the expression $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{\max})$ vs $(T - T_{\max})^\gamma$. The value of γ can vary from 1, for normal ferroelectrics with a normal Curie-Weiss behavior, to 2, for completely disordered relaxor ferroelectrics.²¹⁻²³ The plots

shown in Fig. 4 show that the variation is very linear. The mean value of the diffusivity (γ) is extracted these plots by fitting a linear equation. The values of γ listed in Table 2 vary between 1.49 and 1.83, which confirms that diffuse phase transitions occur in PMN-PZT ceramics with a high degree of disorder. However, the trend opposes the expectation. It is expected that PMN should have the highest degree of disorder, but the calculation somewhat indicates that PZT addition leads to higher degree of disorder (the value of γ increases from 1.49 for PMN to 1.83 for 0.5PMN-0.5PZT). Since for a perovskite ferroelectric it is established that the diffuseness could be caused by the decrease of grain size, the observed difference of the degree of the diffuseness could be a result of the grain size variation.¹ Therefore, this effect can partly be the cause of the increase of the diffusivity when PZT is added to PMN since the average grain size decreases from 3.25 μm in PMN to 1.90 μm in 0.5PMN-0.5PZT. Additionally, the reason for the observation could also be to a degree attributed to a formation of secondary pyrochlore phase in high PMN-content compositions.

Furthermore, as shown in Table 2 since the transition temperature of PMN is very low ($\sim 8^\circ\text{C}$ at 1 kHz) and its maximum dielectric constant is very high (~ 7600 at 1 kHz), it is also expected to observe that the transition temperature decreases and the maximum dielectric constant increases with increasing amount of PMN in the system.⁸ This is clearly evident in Fig. 5. Fig. 6 shows that the transition temperature (at 1 kHz for this case) moves towards lower temperature almost linearly with the average rate of $\sim -2.4^\circ\text{C/mol\%}$ as the molar fraction of PMN in the composition increases. However, it is noted that this relationship does not cover the compositions 0.1PMN-0.9PZT and pure-phase PZT, which are expected to have the transition temperature near 400°C , shown in Fig. 6 as open circles. The reason is not clearly known, but could be attributed to the pseudo-binary nature of this system, as described in the earlier

publication⁶, in which PZT and PMN do not form a complete solid solution, but rather a composite. In this case, depending upon the composition the properties of main constituent strongly govern the properties of the system. Moreover, it could also be a discontinuity at the composition of the morphotropic phase boundary, as previously described in literatures.^{1,4,5} It is very of interest to see that a previous investigation by Koval *et al.*¹ reported that the transition temperature of PMN-PZT system moved towards lower temperature with the rate of -4.1 °C/mol% of PMN in the composition. The difference is believed to be the influence of the Zr/Ti ratio in PZT because in the work by Koval *et al.*¹ the Zr/Ti ratio is 47/53 while in our study the ratio is 52/48.

Fig. 7 illustrates a series of polarization (P-E) hysteresis loops for the (x)PMN-(1-x)PZT ceramics. It is clearly evident that the shape of P-E loops varies greatly with the ceramic compositions. The polarization loop of PZT is well developed showing large remnant polarization (P_r ; remaining polarization when electric field is decreased to zero). The hysteresis loop is of a typical “square” form as a result of domain switching in an applied field. This is a typical characteristic of a phase that contains long-range interaction between dipoles in the ferroelectric micro-domain state.⁸ This confirms that PZT is of a normal ferroelectric phase. From the loop, the remnant polarization P_r and the coercive field E_C (indicating and electric field required to zero the polarization) are determined to be 12.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 10 kV/cm, respectively, as listed in Table 3.

The ferroelectric characteristic of the ceramics can be assessed with the hysteresis loop squareness (R_{sq}) which is typically understood to be the ratio of P_r/P_s where P_r is the remnant polarization at zero electric field and P_s is the saturated polarization obtained at some finite field strength below the dielectric breakdown. Jin *et al.*²⁴ used the loop squareness to measure not only the deviation in the polarization

axis but also that in the electric field axis with the empirical expression $R_{sq} = (P_r/P_s) + (P_{1.1E_c}/P_r)$, where $P_{1.1E_c}$ is the polarization at the field equal to $1.1E_c$.²⁴ For the ideal square loop, R_{sq} is equal to 2.00. As listed in Table 3, the value of R_{sq} decreases from 1.16 for PZT to 0.53 for 0.7PMN-0.3PZT. This clearly quantifies that when more PMN content is added to the system, the hysteresis curves become more of “slim” hysteresis loops, a characteristic of the suppressed ferroelectric interaction.^{1,8} This is typically found in the relaxor ferroelectrics with polar nano-regions. These results clearly indicate that an addition of PMN induces the relaxor behaviors of PMN into the PMN-PZT ceramic system. This also has resulted in decreasing of the values of both P_r and E_c , as seen in Table 3, due to an increased pseudo-cubic non-ferroelectric phase content.^{6,8} These values agree fairly well with the values reported in previous investigations.^{8-10,25} However, a variation in the values is probably due to different poling conditions and processing methods.²⁶ Therefore, it can be concluded that the ferroelectric properties of the ceramics in PMN-PZT system move gradually from the normal ferroelectric state in PZT to the relaxor ferroelectric state in PMN. It is also of interest to observe that the hysteresis loop of 0.1PMN-0.9PZT ceramic is not fully saturated. This is due to the limited capability of the measuring set-up used. However, it is expected that ceramics with chemical formulae in the vicinity of this composition should possess better ferroelectric properties, as reported in recent publications.^{1,8,12} There could also be a reason of conduction lost that leads to elliptical loop in this composition.²³

4. Conclusion

The $(x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (when $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$, and 1.0) ceramic composites are prepared from PZT and PMN powders by a mixed-oxide method. The dielectric properties of the ceramics are determined as functions of both temperature and frequency with an automated dielectric measurement system, while the ferroelectric properties are measured by means of a modified Sawyer-Tower circuit. The dielectric measurement takes place over the temperature range of $-150\text{ }^\circ\text{C}$ and $400\text{ }^\circ\text{C}$ with measuring frequency between 100 Hz and 1 MHz . The results indicate that the dielectric properties of the pure phase PZT and PMN follow that of normal and relaxor ferroelectric behaviors, respectively. The dielectric behaviors of the $0.1\text{PMN}-0.9\text{PZT}$ and $0.3\text{PMN}-0.7\text{PZT}$ ceramics are more of normal ferroelectrics, while the other compositions are obviously of relaxor ferroelectrics. However, it is very of interest to see that the degree of diffuseness increases slightly when PZT is added to PMN. It is also observed that the transition temperature decreases and the maximum dielectric constant increases with increasing amount of PMN in the system. From the P-E hysteresis loops, it is shown that the ferroelectric properties of the ceramics in PMN-PZT system move gradually from the normal ferroelectric state in PZT ceramic, with large P_r and E_C values, to the relaxor ferroelectric state in PMN ceramic.

Acknowledgment

The authors would like to express their gratitude for financial support from the Thailand Research Fund (TRF).

References

- [1] Koval, V., Alemany, C., Briancin, J. and Brunckova, H., Dielectric properties and phase transition behavior of xPMN-(1-x)PZT ceramic systems. *J. Electroceramics*, 2003, **10**, 19-29.
- [2] Haertling, G.H., Ferroelectric ceramics: history and technology. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**, 797-818.
- [3] Cross, L.E., Review: ferroelectric materials for electromechanical transducer applications. *Mater. Chem. Phys.*, 1996, **43**, 108-115.
- [4] Ouchi, H., Nagano, K. and Hayakawa, S., Piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 solid solution ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1965, **48**, 630-635.
- [5] Ouchi, H., Piezoelectric properties and phase relations of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 ceramics with Barium or Strontium substitutions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1968, **51**, 169-176.
- [6] Yimnirun, R., Ananta, S., Meechoowas, E. and Wongsanmai, S., Effect of uniaxial stress on dielectric properties of lead magnesium niobate-lead zirconate titanate ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, **36**, 1615-1619.
- [7] He, L.X., Gao, M., Li, C.E., Zhu, W.M. and Yan, H.X., Effects of Cr_2O_3 addition on the piezoelectric properties and microstructure of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_y(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x-y}\text{O}_3$ ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2001, **21**, 703-709.
- [8] Koval, V., Alemany, C., Briancin, J., Brunckova, H. and Saksl, K., Effect of PMN modification on structure and electrical response of xPMN-(1-x)PZT ceramic systems. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2003, **23**, 1157-1166.
- [9] Shilnikov, A.V., Sopit, A.V., Burkhanov, A.I. and Luchaninov, A.G., The dielectric response of electrostrictive (1-x)PMN-xPZT ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1999, **19**, 1295-1297.
- [10] Burkhanov, A.I., Shilnikov, A.V., Sopit, A.V. and Luchaninov, A.G., Dielectric and electromechanical properties of (1-x)PMN-xPZT ferroelectric ceramics. *Phys. Solid State*, 2000, **42**, 936-943.
- [11] Cross, L.E., Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 1987, **76**, 241-267.
- [12] Shaw, J.C., Lin, K.S. and Lin, I.N., Dielectric behavior at morphotropic phase boundary for PMN-PZT ceramics. *Scripta Mater.*, 1993, **29**, 981-986.

- [13] Abe, Y., Yanagisawa, Y., Kakagawa, K. and Sasaki, Y., Piezoelectric and dielectric properties of solid solution of PbZrO_3 - PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ system prepared by wet-dry combination method. *Solid State Comm.*, 2000, **113**, 331-334.
- [14] Stringfellow, S.B., Gupta, S., Shaw, C., Alcock, J.R. and Whatmore, R.W., Electrical conductivity control in uranium-doped PbZrO_3 - PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ pyroelectric ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2002, **22**, 573-578.
- [15] Whatmore, R.W., Molter, O. and Shaw, C.P., Electrical properties of Sb and Cr-doped PbZrO_3 - PbTiO_3 - $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics. *J. Euro Ceram. Soc.*, 2003, **23**, 721-728.
- [16] Wang, C.H., The microstructure and characteristics of 0.875PZT-0.125PMN ceramics with addition of Pb-based flux. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2002, **22**, 2033-2038.
- [17] Jiang, Q., Electrically induced fatigue effects and reliability in piezoelectric and electrostrictive ceramics. *Ph.D. Thesis*, 1992, The Pennsylvania State University.
- [18] Park, S.E. and Shrout, T.R., Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**, 1804-.
- [19] Park, J.H., Yoon, K.H. and Kang, D.H., Dielectric and electrical properties of preferentially (111) oriented Zr-rich $0.1\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.9\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films by chemical solution deposition. *Thin Solid Films*, 2001, **396**, 84-89.
- [20] Las, W.C., Spagnol, P.D., Zaghet, M.A. and Cilense, M., Electrical characterization of lead zirconate titanate prepared by organic solution route. *Ceram. Int.*, 2001, **27**, 367-.
- [21] Shannigrahi, S.R., Tay, F.E.H., Yao, K., and Choudhary, R.N.P., Effect of rare earth (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) ion substitutions on the microstructural and electrical properties of sol-gel grown PZT ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2004, **24**, 163-170.
- [22] Rai, R. and Sharma, S., Structural and dielectric properties of (La, Bi) modified PZT ceramics. *Solid State Comm.*, 2004, **129**, 305-309.
- [23] Alberta, E.F. and Bhalla, A.S., Low-temperature property investigation of the lead indium-niobate-lead nickel-niobate solid solution. *J. Phys. Chem. Solids*, 2002, **63**, 1759-1769.

- [24] Jin, B.M., Kim, J. and Kim, S.C., Effects of grain size on the electrical properties of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ceramics. *Appl. Phys. A*, 1997, **65**, 53-56.
- [25] Murty, K.V.R., Murty, S.N., Mouli, K.C. and Bhanumathi, A., Domain orientation and piezoelectric properties of Ag-doped PMN-PZT ceramics. *Proc. IEEE International Symp. on Applications of Ferroelectrics*, 1992, **1**, 144-147.
- [26] Qui, W. and Hng, H.H., Effects of dopants on the microstructure and properties of PZT ceramics. *Mater. Chem. Phys.*, 2002, **75**, 151-156.

Table 1. Characteristics of PMN-PZT ceramics with optimized processing conditions.

Ceramic	Density (g/cm ³)	Grain Size Range (μm)	Average Grain Size (μm)
PZT	7.59 ± 0.11	2-7	5.23
0.1PMN-0.9PZT	6.09 ± 0.11	0.5-2	0.80
0.3PMN-0.7PZT	7.45 ± 0.10	0.5-3	1.65
0.5PMN-0.5PZT	7.86 ± 0.05	0.5-5	1.90
0.7PMN-0.3PZT	7.87 ± 0.07	1-4	1.40
0.9PMN-0.1PZT	7.90 ± 0.09	1-4	1.50
PMN	7.82 ± 0.06	2-4	3.25

Table 2. Dielectric properties of x PMN- $(1-x)$ PZT ceramics (at 1 kHz).

Ceramic	T_C (°C)	Dielectric Properties (at T_{Max})		Dielectric Properties (at 25°C)		Diffusivity (γ) (at 1 kHz)
		ϵ_r	$\tan \delta$	ϵ_r	$\tan \delta$	
PZT	-	> 29000	0.010	1100	0.006	-
0.1PMN-0.9PZT	-	~ 3700	0.020	700	0.020	-
0.3PMN-0.7PZT	160	3800	0.030	1400	0.030	1.62
0.5PMN-0.5PZT	115	6100	0.045	2200	0.040	1.83
0.7PMN-0.3PZT	71	10100	0.057	5600	0.057	1.80
0.9PMN-0.1PZT	16	10700	0.077	10300	0.001	1.56
PMN	-8	7600	0.073	6000	0.001	1.49

Table 3. Ferroelectric properties of x PMN-(1- x)PZT ceramics.

Ceramic	Ferroelectric Properties (at 25°C)			Loop Squareness (R_{sq})
	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	
PZT	12.5	16.5	10	1.16
0.1PMN-0.9PZT	-	-	-	-
0.3PMN-0.7PZT	5.0	9.5	5.5	0.78
0.5PMN-0.5PZT	6.5	13.0	4.5	0.77
0.7PMN-0.3PZT	5.2	15.5	2.3	0.53
0.9PMN-0.1PZT	-	-	-	-
PMN	-	-	-	-

List of Figure Captions

Fig. 1. XRD diffraction patterns of the sintered x PMN-(1- x) PZT ceramics.

Fig. 2. SEM micrographs of x PMN-(1- x) PZT ceramics sintered at 1150 °C:

(a) PZT; (b) 0.1PMN-0.9PZT; (c) 0.7PMN-0.3PZT; and (d)
PMN (Py indicates Pyrochlore Phase).

Fig. 3 (a). Temperature and frequency dependences of dielectric properties of PZT ceramic

Fig. 3 (b). Temperature and frequency dependences of dielectric properties of 0.3PMN-0.7PZT ceramic

Fig. 3 (c). Temperature and frequency dependences of dielectric properties of 0.7PMN-0.3PZT ceramic

Fig. 3 (d). Temperature and frequency dependences of dielectric properties of PMN ceramic

Fig. 4. Variation of $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{\max})$ vs $\ln(T - T_{\max})$ of (x) PMN-(1- x)PZT ceramics in the paraelectric region at 1 kHz.

Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant of (x) PMN-(1- x)PZT ceramics (measured at 1 kHz)

Fig. 6. Curie temperature of (x) PMN-(1- x)PZT ceramics (measured at 1 kHz)

Fig. 7. P-E hysteresis loops of (x) PMN-(1- x)PZT ceramics

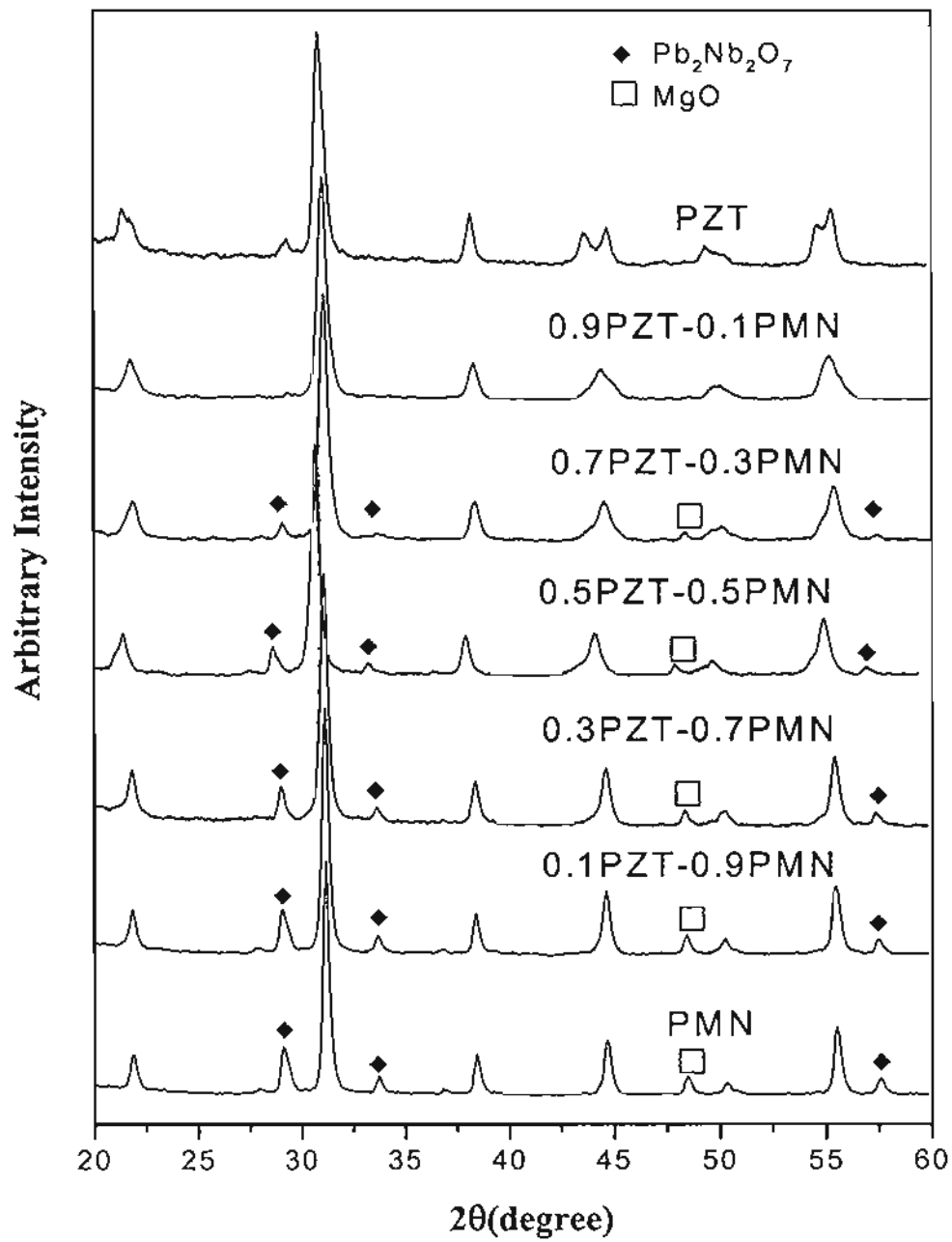


Fig. 1. XRD diffraction patterns of the sintered x PMN-(1- x) PZT ceramics.

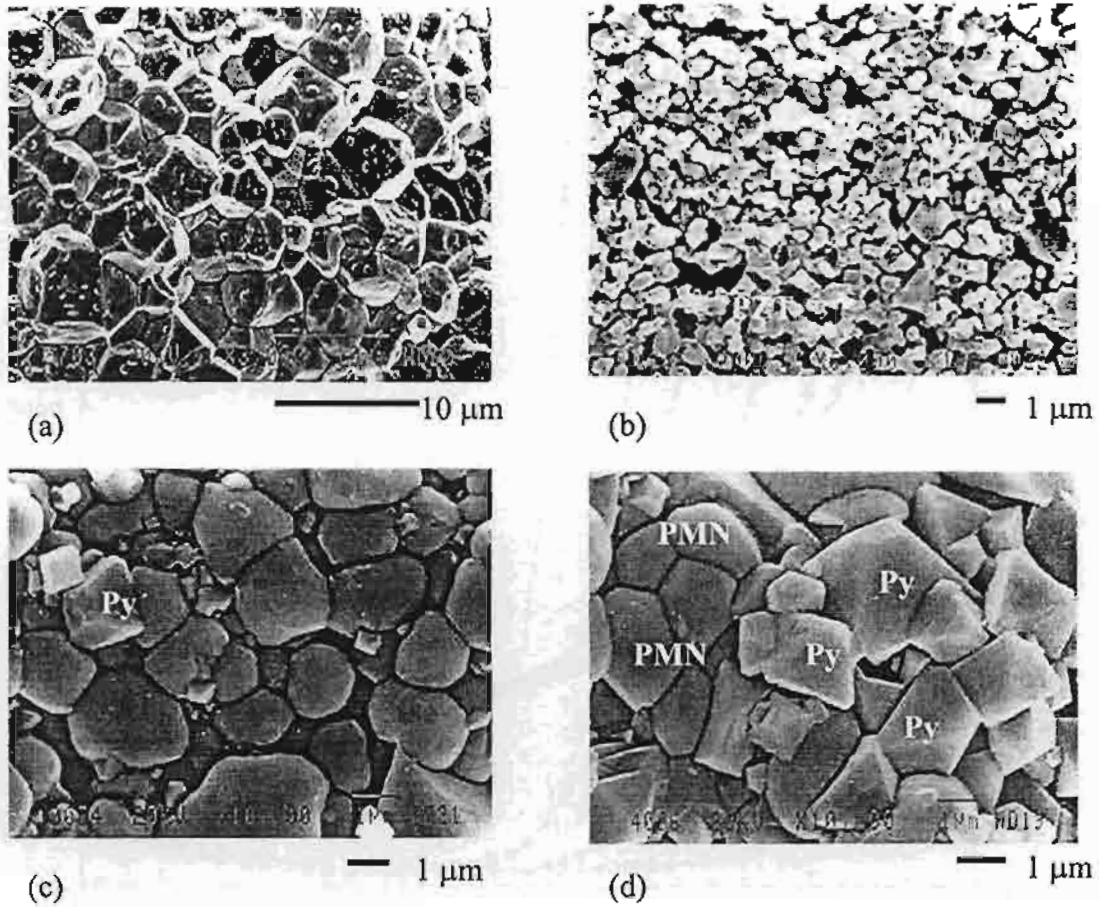


Fig. 2. SEM micrographs of x PMN-(1- x) PZT ceramics sintered at 1150 °C:

(a) PZT; (b) 0.1PMN-0.9PZT; (c) 0.7PMN-0.3PZT; and (d) PMN (Py indicates Pyrochlore Phase).

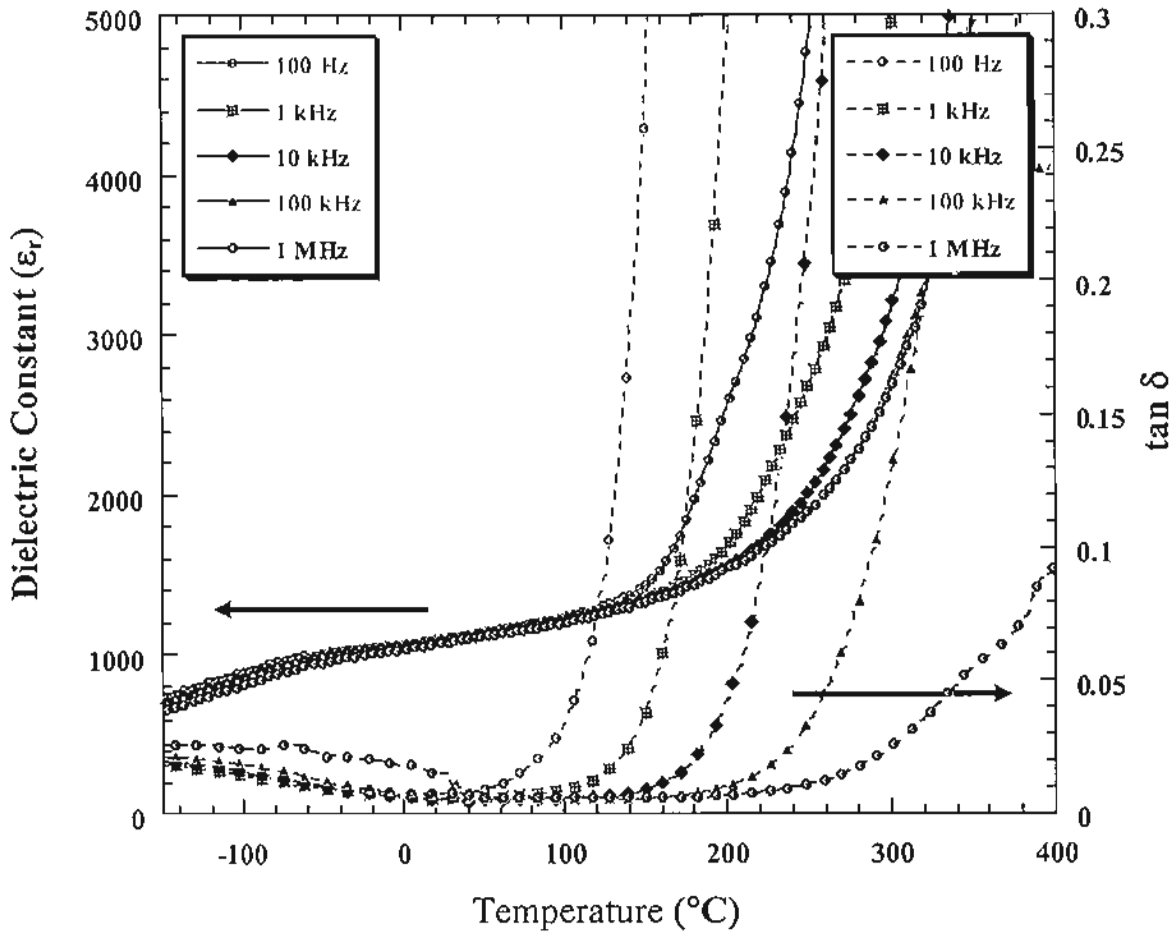


Fig. 3 (a). Temperature and frequency dependences of dielectric properties of PZT ceramic.

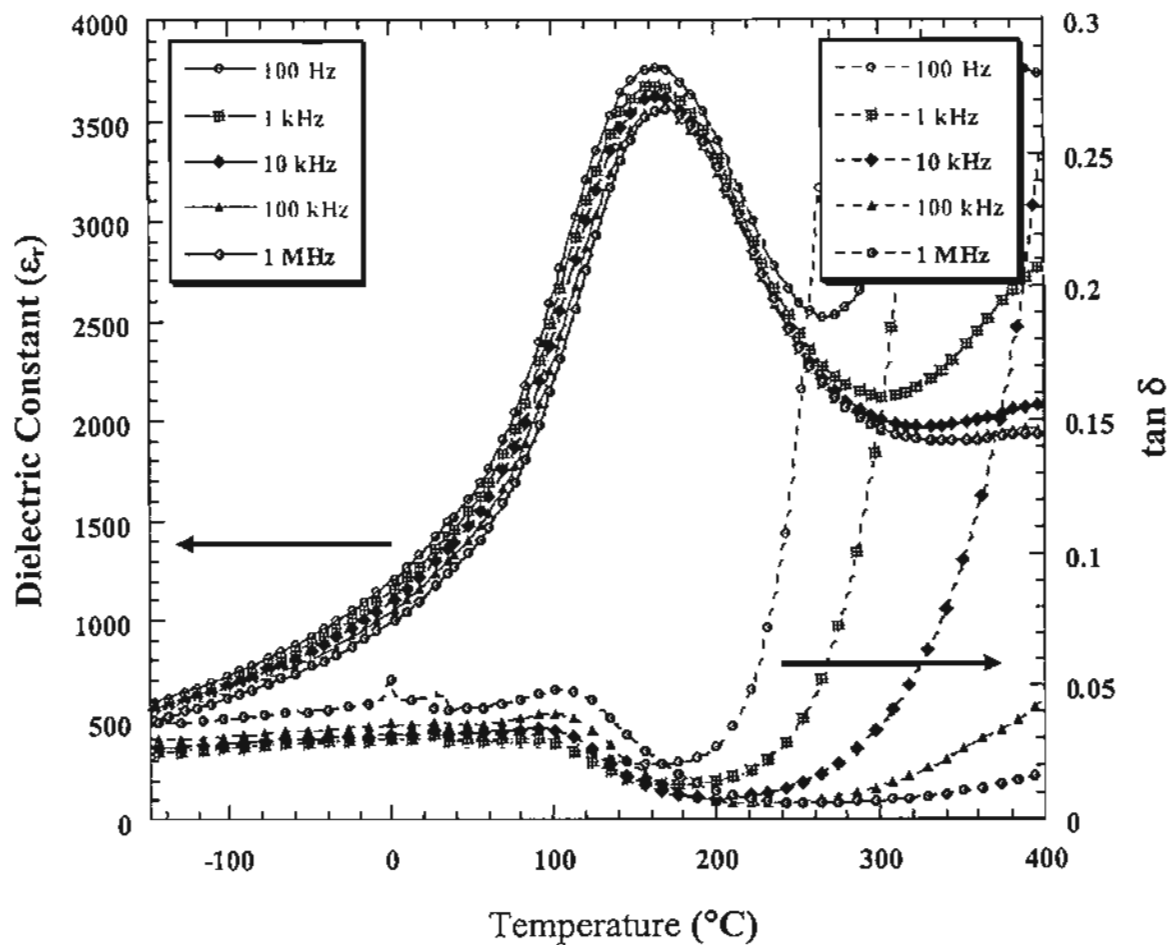


Fig. 3 (b). Temperature and frequency dependences of dielectric properties of 0.3PMN-0.7PZT ceramic.

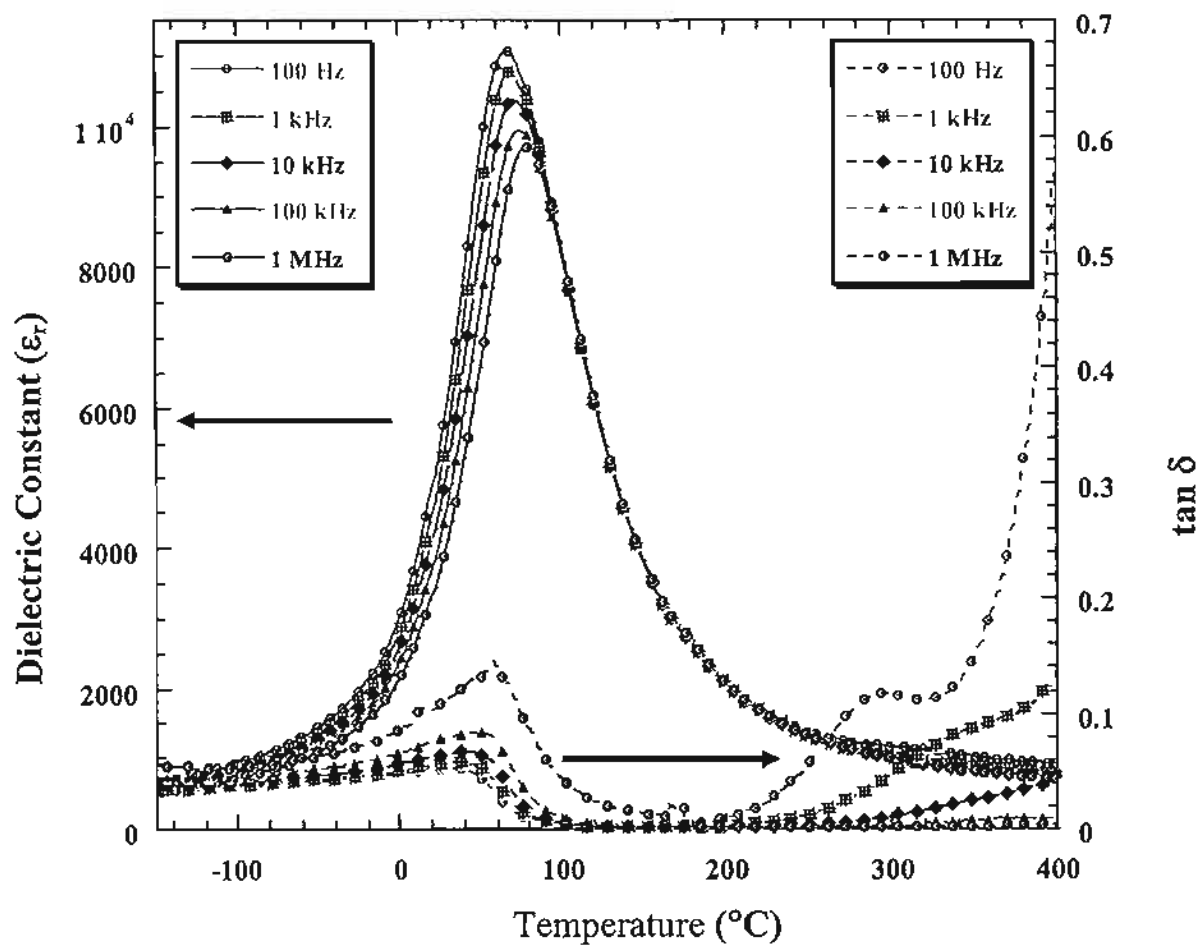


Fig. 3 (c). Temperature and frequency dependences of dielectric properties of 0.7PMN-0.3PZT ceramic.

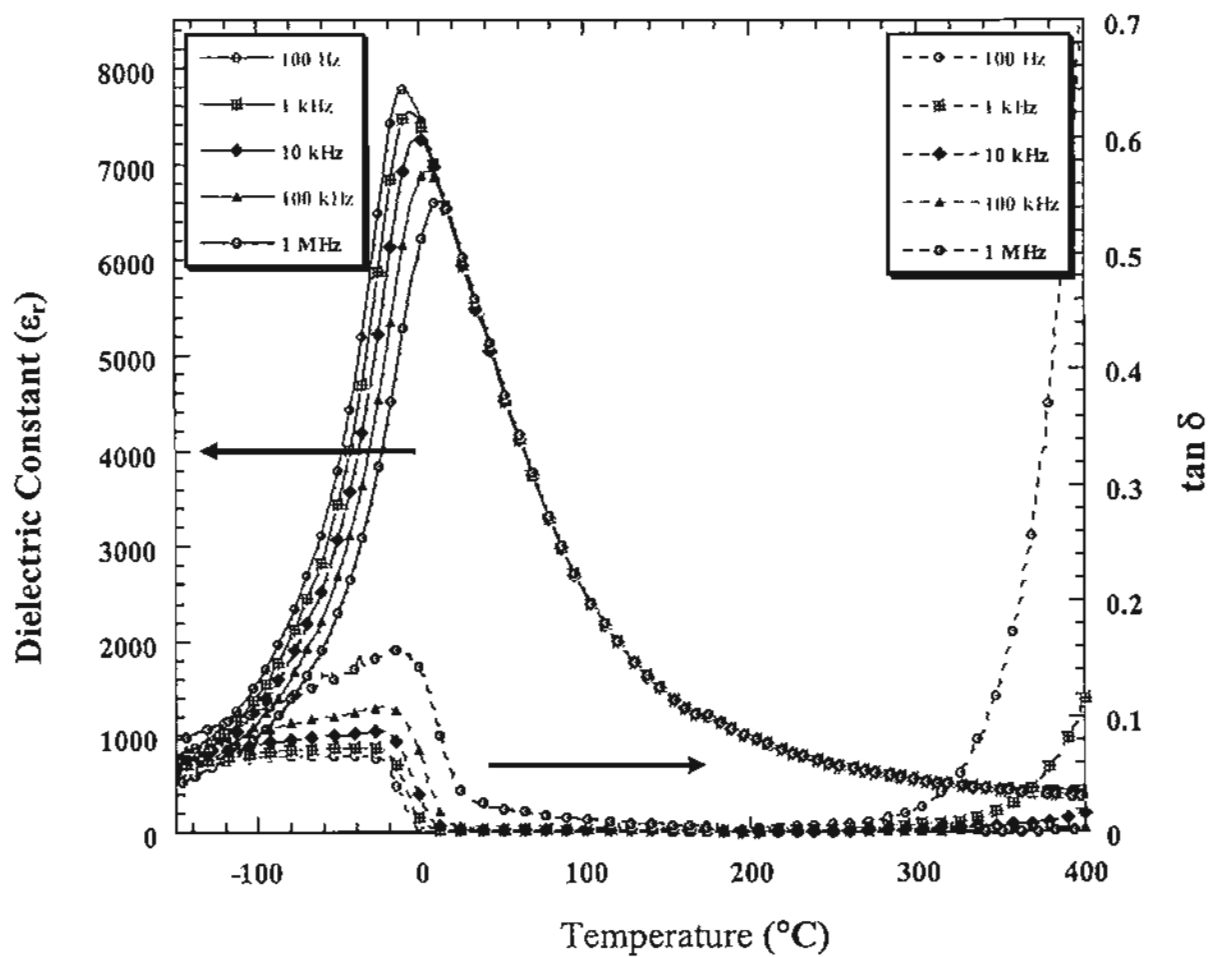


Fig. 3 (d). Temperature and frequency dependences of dielectric properties of PMN ceramic.

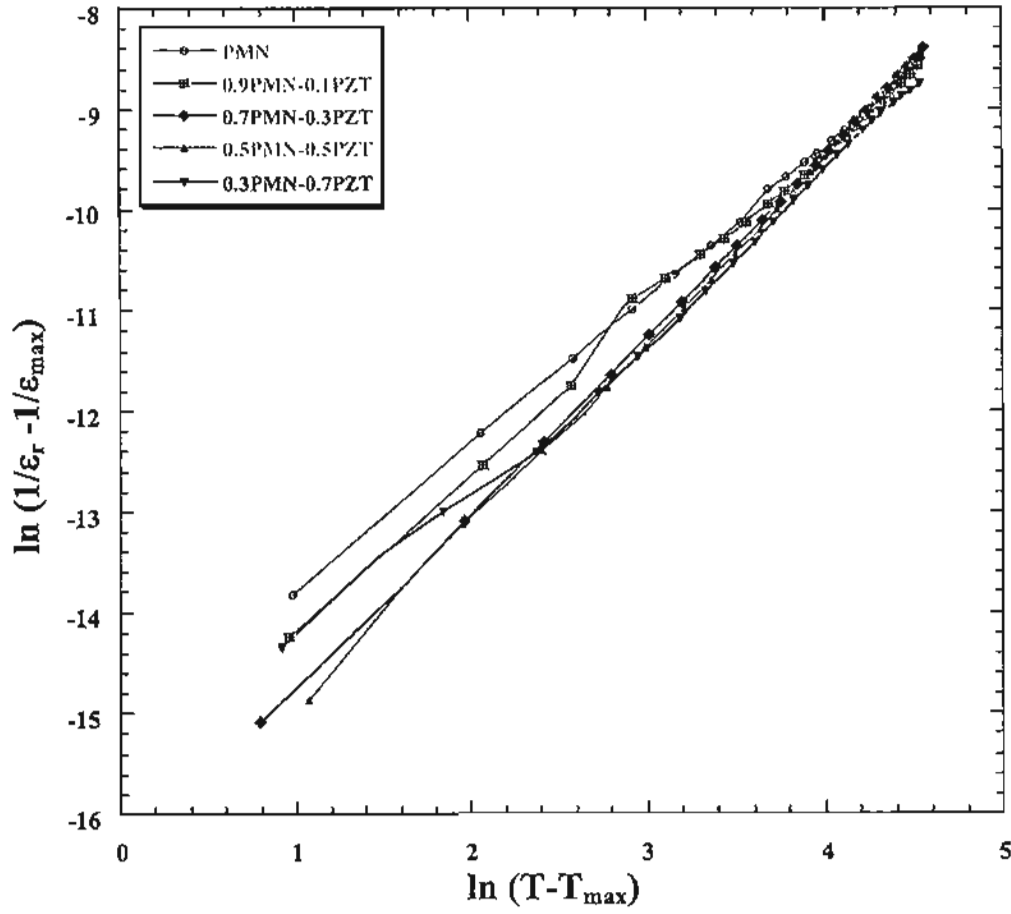


Fig. 4. Variation of $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{\max})$ vs $\ln(T - T_{\max})$ of $(x)\text{PMN} - (1-x)\text{PZT}$ ceramics in the paraelectric region at 1 kHz.

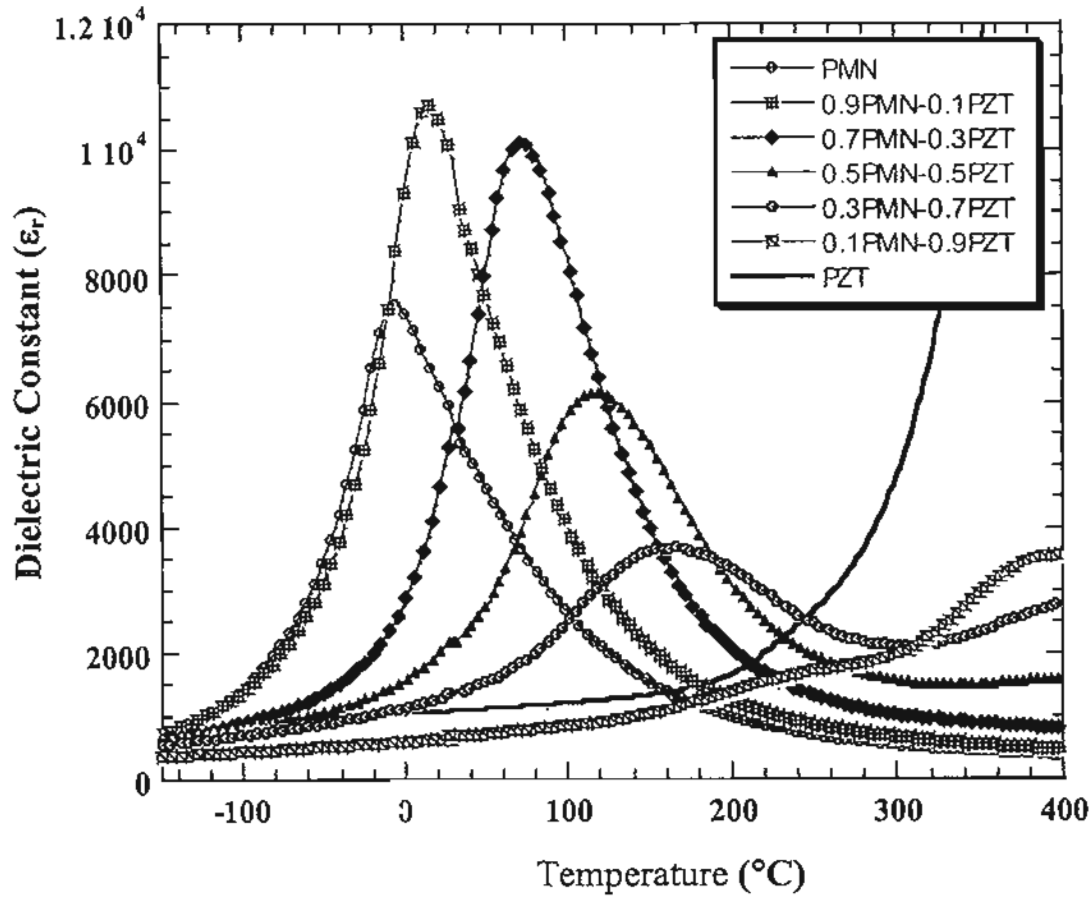


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant of $(x)\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ ceramics (measured at 1 kHz).

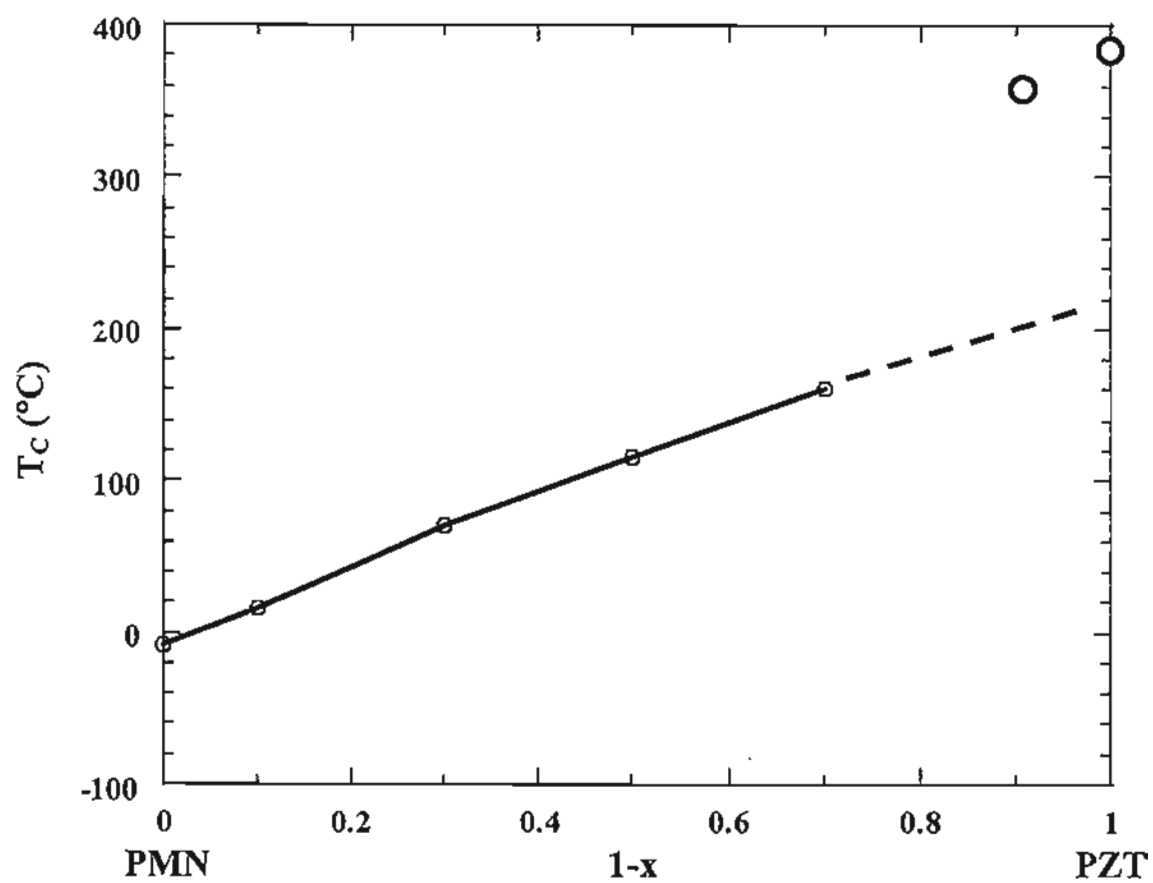


Fig. 6. Curie temperature of $(x)\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ ceramics (measured at 1 kHz).

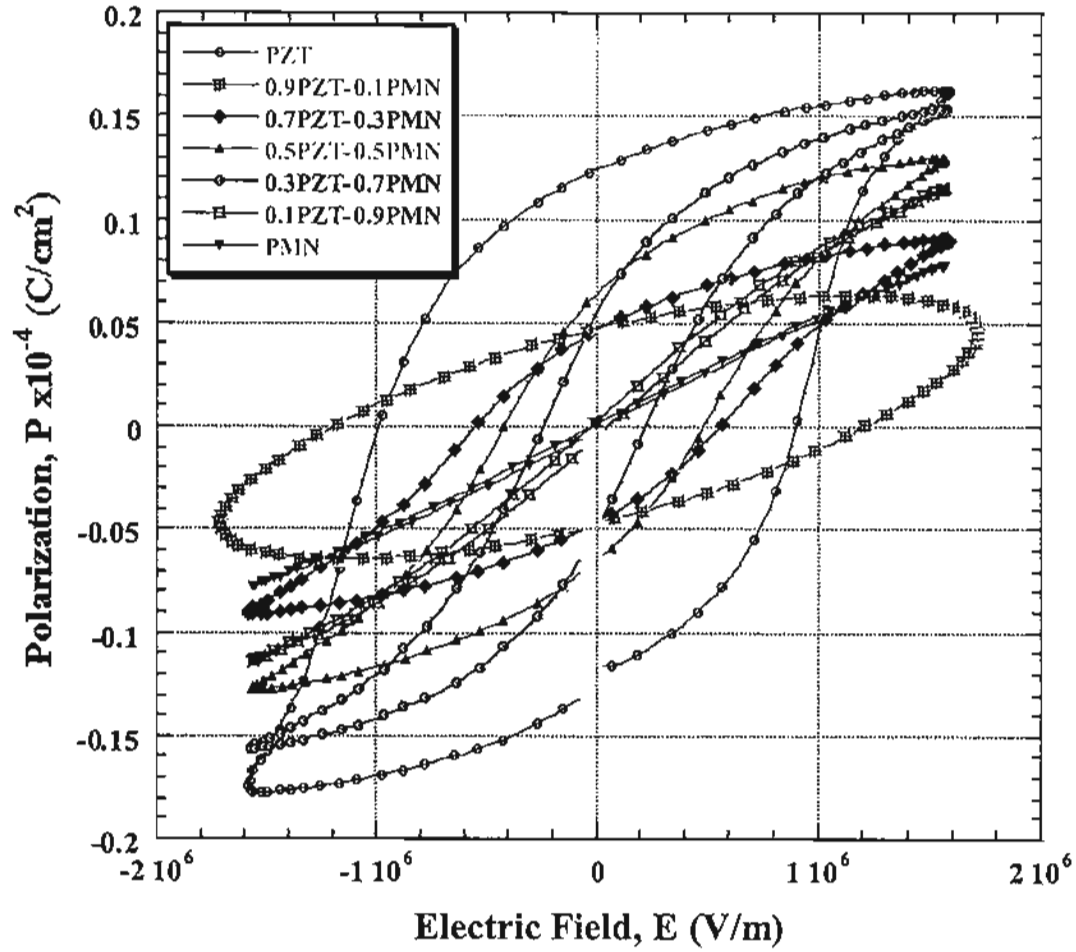


Fig. 7. P-E hysteresis loops of (x)PMN-(1-x)PZT ceramics.

ภาคผนวก จ

Reprint

Wongsaenmai S, Ananta S, Meechoowas E, Yimnirun R. Uniaxial stress dependence of dielectric properties of "poled" ceramics in lead magnesium niobate-lead zirconate titanate system. *Chiang Mai Journal of Science*. 2003; 30: 81-93.

Reprinted

Chiang Mai Journal of Science



Journal of the Science Faculty of Chiang Mai University

ISSN 0125-2526

<http://www.science.cmu.ac.th/journal-science/josci.html>



Uniaxial Stress Dependence of Dielectric Properties of Poled Ceramics in Lead Magnesium Niobate-Lead Zirconate Titanate System

Supattra Wongsanmai*, Supon Ananta, Ekarat Meechoowas and Rattikorn Yimnirun

Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University,

Chiang Mai 50200, Thailand

*Author for Correspondence. E-mail: spruy@hotmail.com

Received : 9 April 2003

Accepted : 10 May 2003

ABSTRACT

In this study, effects of uniaxial stress on the dielectric properties of poled ceramics in PMN-PZT system are investigated. The ceramics with a formula $(x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ or $(x)\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ when $x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$, and 1.0 are prepared by a conventional mixed-oxide method. Phase formation behavior and microstructural features of these ceramics are studied by an X-rays diffraction (XRD) and a scanning electron microscopy (SEM) methods, respectively. In addition, other physical properties, e.g. firing shrinkage and density, are measured. The dielectric properties under the uniaxial stress of the poled PMN-PZT ceramics are observed at stress levels up to 5 MPa using a uniaxial compressometer. It is found that with increasing applied stress the dielectric constant of the PZT-rich compositions increases slightly, while that of the PMN-rich compositions decreases. On the other hand, the dielectric loss tangent for most of the compositions first rises and then drops with increasing applied stress.

Keywords: uniaxial stress, dielectric properties, poled PMN-PZT

1. INTRODUCTION

Actuators and transducers based on piezoelectric ceramics are finding an increasingly wide range of applications. Lead magnesium niobate ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ or PMN) and lead zirconate titanate ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ or PZT) ceramics have been employed extensively in these applications [1-3]. These two types of ceramics possess distinct characteristics that in turn make each ceramic suitable for different applications. As a prototypic relaxor ferroelectric, PMN has advantages of having broader operating temperature range, especially over the room temperature range. This is a direct result of a diffuse paraelectric-ferroelectric phase transition in the vicinity of room

temperature. In addition, as a result of their unique microstructure features PMN ceramics exhibit low loss and non-hysteretic characteristics. However, the PMN ceramics have relatively low electromechanical coupling coefficients, as compared to PZT. This is the main reason for rather unsuccessful applications of PMN ceramics in actuators and transducers. In contrast to PMN, PZT ceramics have found several actuator and transducer applications due to their high electromechanical coupling coefficients [1-2]. However, PZT ceramics are fairly lossy as a result of their highly hysteretic behavior. This makes them unsuited for applications that require high delicacy and reliability. Furthermore, PZT

ceramics normally have very high Curie temperature (TC) in the vicinity of 400 °C. Usually many applications require that TC is close to ambient temperature. Therefore, there is a general interest to reduce the TC of PZT ceramics to optimize their uses. Forming a solid-solution of PZT and relaxor ferroelectrics has been one of the techniques employed to improve the properties of ferroelectric ceramics. With the complementary features of PMN and PZT, it is of special interest to investigate a solid-solution of PMN-PZT ceramics, which is expected to possess more desirable features than single-phase PMN and PZT [2,4-6].

Furthermore, these ceramics are normally subjected to high mechanical stress field when used in specific applications [7-8]. A prior knowledge of how the material properties change under different load conditions is crucial for proper design of a device and for suitable selection of materials for a specific application. Despite the fact, material constants used in any design calculation are often obtained from a stress-free measuring condition, which in turn may lead to incorrect or inappropriate actuator and transducer designs [9-11]. It is therefore important to determine the properties of these materials as a function of applied stress. Previous investigations on the stress-dependence dielectric and electrical properties of other ceramic systems, such as PZT and PMN-PT have clearly emphasized the importance of the subject [12-13]. However, there has been no report on the study on the PMN-PZT system. Therefore, this study is undertaken to investigate the influences of the uniaxial stress on the dielectric properties of poled ceramics in PMN-PZT ceramic composites.

2. MATERIALS AND METHODS

The $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramic composites are prepared from PMN and PZT powders by a mixed-oxide method. Perovskite-phase PMN powders are obtained via a well-known columbite method [14]. PZT powders, on the other hand, are prepared by

a more conventional mixed-oxide method. Detailed procedures of each method are described in the following paragraphs.

The columbite method is employed in preparing a perovskite-phase PMN. In this method, the magnesium niobate powders are first prepared by mixing starting MgO (> 98%) and Nb_2O_5 (99.9%) powders and then calcining the mixed powders at 1050 °C for 2.5 hours. This yields a so-called columbite powder (MgNb_2O_6). The columbite powders are subsequently ball-milled with PbO (99%) for 24 hours. The mixed powders are calcined at 800 °C for 2.5 hours to form a perovskite-phase PMN. With a more conventional oxide-mixing route, PZT powders are prepared from reagent-grade PbO (99%), ZrO_2 (99%), and TiO_2 (98.5%) starting powders. These powders are ball-milled for 24 hours and later calcined at 850 °C for 2 hours. At this stage, an X-Ray Diffractometer (XRD) (Philips Analytical) is also employed in examining phase formation behaviors of the calcined powders.

The $(x) \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1-x) \text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (when $x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$, and 1.0) ceramic composites are prepared from the starting PMN and PZT powders by a mixed-oxide method at various processing conditions. Initially, the PMN and PZT powders for a given composition are weighed and then ball-milled in ethanol for 24 hours. After drying process, the mixed powders are pressed hydraulically to form disc-shaped pellets 15 mm in diameter and 2 mm thick, with 5 wt.% polyvinyl alcohol (PVA) as a binder. The pellets are stacked in a covered alumina crucible filled with PZ powders to prevent lead loss. Finally, the sintering is carried out at a sintering temperature for 2 hours with 5 min/°C heating and cooling rates. The firing profile includes a 1-hour dwell time at 500 °C for binder burnout process to complete. For optimization purpose, the sintering temperature is varied between 1000 °C and 1300 °C depending upon the compositions [15].

The densities of the sintered ceramics are

measured by Archimedes method. The firing shrinkage is determined from the dimensional changes of the specimens before and after the sintering process. The phase formations of the sintered specimens are studied by XRD technique. The microstructure analyses are undertaken by a scanning electron microscopy (SEM: JEOL Model JSM 840A). Grain size is determined from SEM micrographs by a linear intercept method. For dielectric property characterizations under a uniaxial stress, the sintered samples are lapped to obtain parallel faces, and the faces are then coated with silver paint as electrodes. The samples are heat-treated at 750 °C for 12 min to ensure the contact between the electrodes and the ceramic surfaces. The samples are subsequently poled in a silicone oil bath at a temperature of 120 °C by applying a dc field of 25 kV/cm for 30 min and field-cooled to room temperature.

To study the effects of the uniaxial stress on the dielectric properties, the uniaxial compressometer is constructed. Figure 1 shows the schematic diagram of the uniaxial compressometric cell, in which the dielectric properties are measured through spring-

loaded pins connected to the LCZ-meter (Hewlett Packard, model 4276A). The capacitance and the dielectric loss tangent are determined at the frequency of 1 kHz and the room temperature (27 °C). The dielectric constant is then calculated from a parallel-plate capacitor equation, e.g. $\epsilon_r = Cd / \epsilon_0 A$, where C is the capacitance of the sample, d and A are the thickness and the area of the electrode, respectively, and ϵ_0 is the dielectric permittivity of vacuum (8.854×10^{-12} F/m).

For calibration purpose, the uniaxial compressometer is first tested by performing a series of experiments on well-studied ceramic materials [16-20]. The materials chosen for the calibration are commercially available samples, e.g. hard and soft PZT ceramics. Hard PZT (PKI-406) and soft PZT (PKI-552) ceramic disks with the diameter of 25 mm and the thickness of 1 mm are obtained from Piezo Kinetics Incorporated (Pennsylvania, USA). This step will ensure the accurate and reliable performance of the uniaxial compressometer. The effects of the uniaxial stress on the dielectric properties of the poled ceramics in the PMN-PZT system in are subsequently studied on the prepared

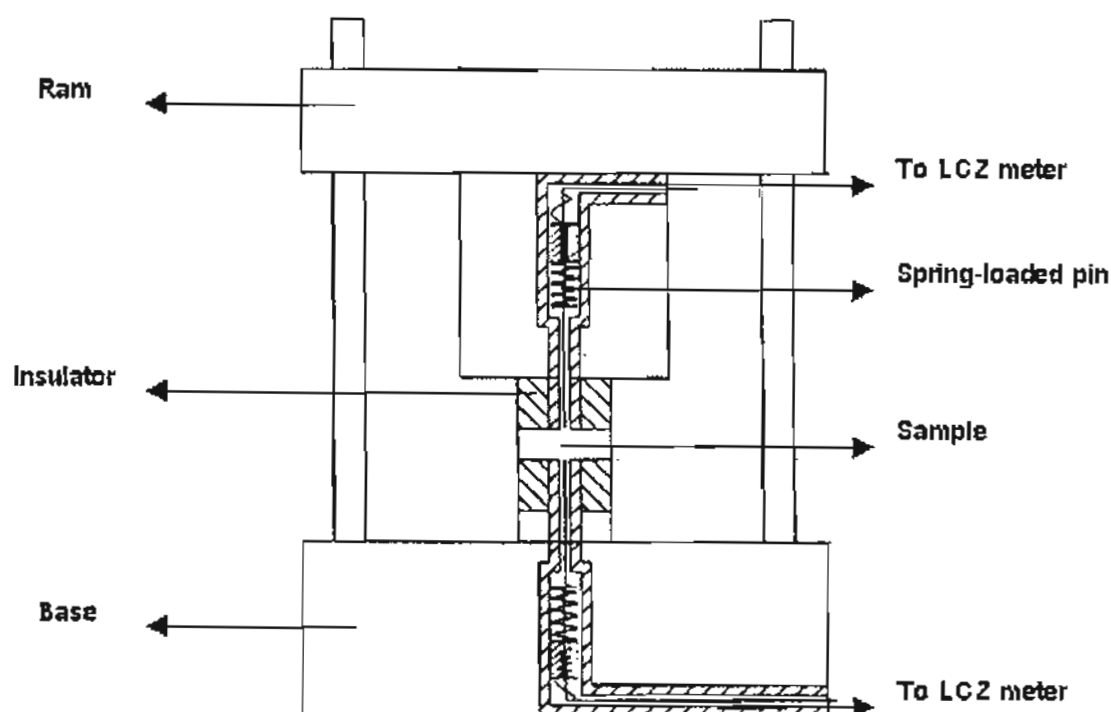


Figure 1. Schematic diagram of the uniaxial compressometer.

samples. In the experiment, the stress levels up to 5 MPa are obtained with use of a hydraulic press (Riken Seiki, model 137609) on the uniaxial compressometric cell, as shown in Figure 2.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The densities of sintered x PMN-(1- x)PZT ceramics at different sintering temperatures are depicted in Figure 3. It is clear that for a given composition the density usually increases with increasing sintering temperature. This is believed to be a result of more completed solid-state reactions at higher sintering temperatures. However, it is also observed that at very high temperature the density begins to decrease for some compositions. Lead-loss and a formation of pyrochlore ($\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) phase are generally accepted to be the reason for the decreasing density [21-22]. In addition, it is observed that the compositions with $x = 0.1$ and 0.3 show significantly lower density than other compositions. This shows that the addition of a small amount of PMN to the PMN-PZT compositions results in a significant decrease in the density of the ceramics. Further addi-

tion of PMN into the compositions increases the density again. Similar result was reported in previous investigation [4]. The reason for the changes of the density is not clearly understood, but this may be a result of PMN's role as a grain-growth inhibitor. The SEM investigations (shown later in Figure 5) also reveal supporting evidences that the ceramics with these two compositions contain very small and loosely bonded grains. Table 1 also shows that the average grain size of the compositions with small PMN amount is relatively small, as compared to other compositions. The densities and the firing shrinkages of the sintered x PMN-(1- x)PZT ceramics are listed in Table 2. It is clear that the more the firing shrinkage, the higher the density. However, it should be pointed out that dense ceramics for PMN-PZT composites is very difficult to obtain as a result of a narrow range of sintering behavior of PMN material [4].

The phase formation behavior of the sintered ceramics is revealed by an XRD method. The XRD patterns, shown in Figure 4, show that the sintered ceramics are mainly in perovskite phase. From the XRD pattern,

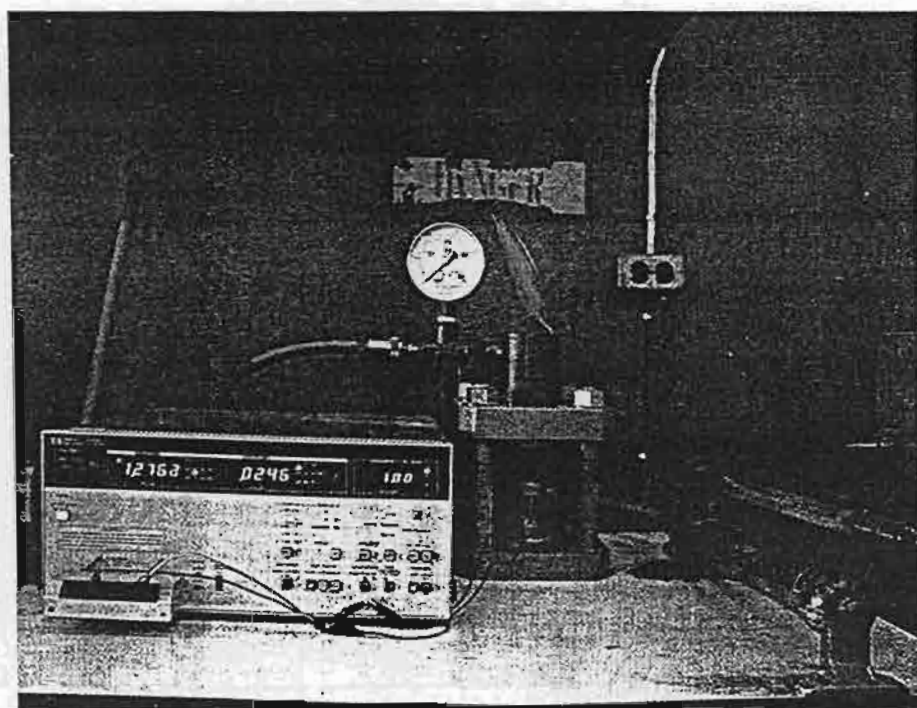


Figure 2. Uniaxial compressometer connected to the LCZ-meter.

PZT ceramic is identified as a single-phase material with a perovskite structure having tetragonal symmetry, while PMN ceramic is a perovskite material with a cubic symmetry [21]. The PMN-PZT ceramic composites exhibit crystal structures depending upon

ceramic compositions. However, some impurity phases ($\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and MgO) are also present on the XRD patterns of the composites with $x > 0.3$. A large amount of the secondary pyrochlore phase ($\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) is clearly seen on the SEM micrographs

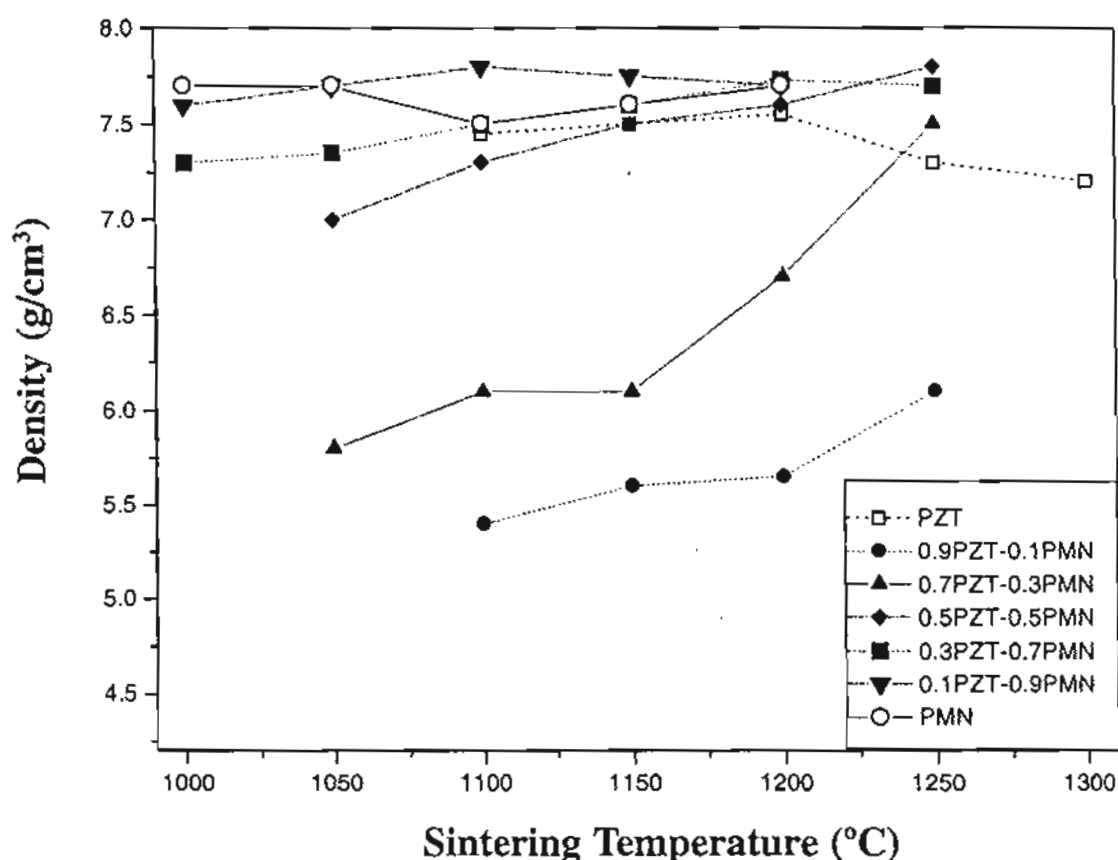


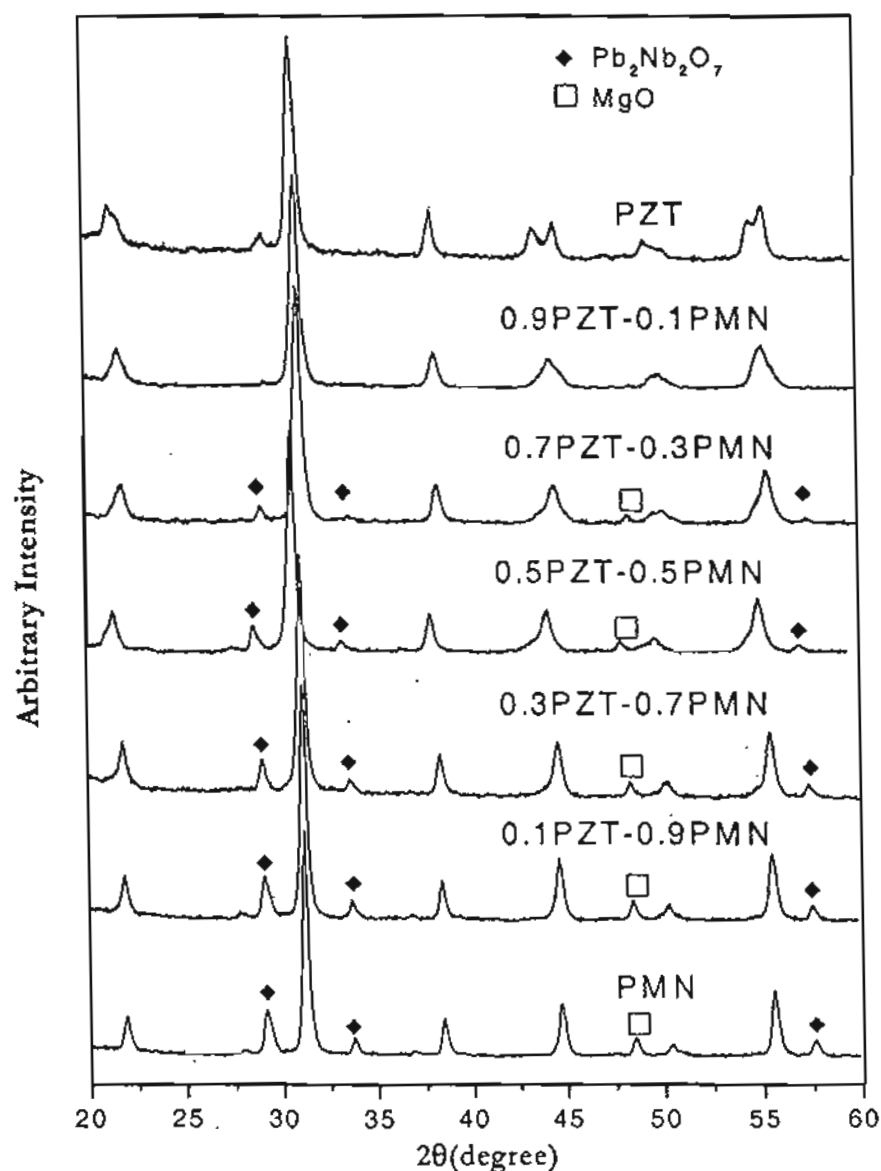
Figure 3. Sintering temperature dependence of the density of the sintered $x\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ ceramics.

Table 1. Grain size average of PMN-PZT ceramics sintered with optimized conditions

Ceramic	Grain Size Range (μm)	Average Grain Size (μm)
PZT	2-7	5.23
0.1PMN-0.9PZT	0.5-2	0.80
0.3PMN-0.7PZT	0.5-3	1.65
0.5PMN-0.5PZT	0.5-5	1.90
0.7PMN-0.3PZT	1-4	1.40
0.9PMN-0.1PZT	1-4	1.50
PMN	2-4	3.25

Table 2. Optimized physical properties of the sintered PMN-PZT ceramics.

Ceramic	Density (g/cm ³)	Firing Shrinkage (%)
PZT	7.59 ± 0.11	33.5 ± 1.1
0.1PMN-0.9PZT	6.09 ± 0.11	18.6 ± 0.1
0.3PMN-0.7PZT	7.45 ± 0.10	30.8 ± 2.7
0.5PMN-0.5PZT	7.86 ± 0.05	38.3 ± 0.1
0.7PMN-0.3PZT	7.87 ± 0.07	40.4 ± 0.9
0.9PMN-0.1PZT	7.90 ± 0.09	38.8 ± 0.1
PMN	7.82 ± 0.06	39.9 ± 0.6

Figure 4. XRD diffraction patterns of the sintered x PMN-(1- x) PZT ceramics.

(Figure 5 (d-f)). These impurities phases are believed to precipitate mostly on the surface areas of the specimens [22]. Further XRD investigation at different depths of the specimen reveals that the impurities diminish

in the interior areas of the specimen.

The microstructures of the specimens sintered at 1150 °C are observed with the SEM, as shown in Figure 5. Clearly, the morphology of the grains is composition-

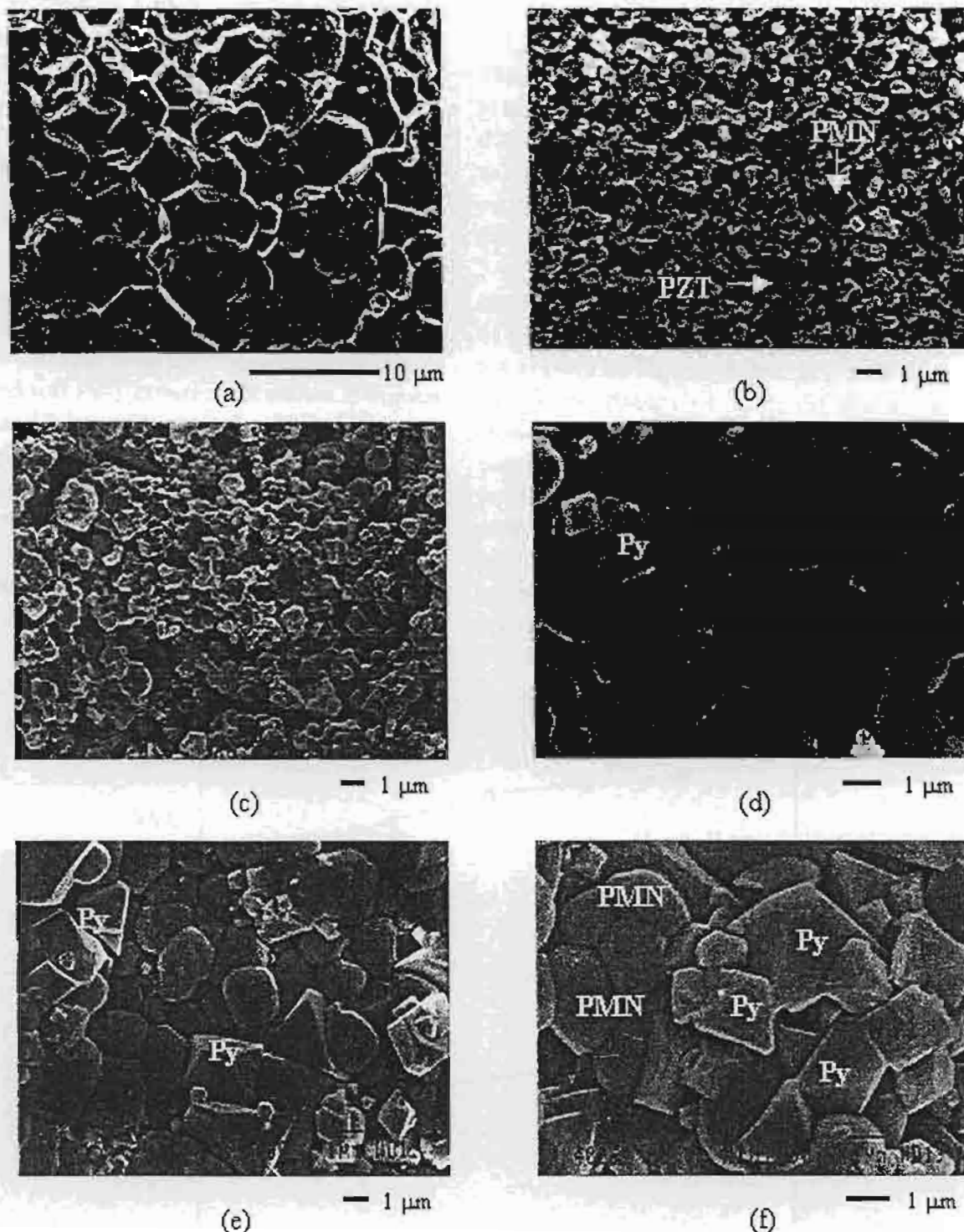


Figure 5. SEM micrographs of x PMN-(1- x) PZT ceramics sintered at 1150 °C:

- (a) PZT; (b) 0.1PMN-0.9PZT; (c) 0.3PMN-0.7PZT;
 (d) 0.7PMN-0.3PZT; (e) 0.9PMN-0.1PZT;
 and (f) PMN (Py indicates Pyrochlore Phase).

dependent. PZT and PMN ceramics exhibit more uniform microstructure than those of the PMN-PZT composites. It should be noted that some of the grains are observed to be in irregular shapes with some open pores. This is a result of a Pb-loss during the sintering process. Grains of the PMN ceramics are mostly in spherical-like shape, while grains of the secondary pyrochlore phase ($\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) exhibit a pyramidal morphology. Generally, the microstructures of PMN-PZT ceramic composites are seen as depending on compositions, and usually show mixed features of the two end-members. The grain size varies considerably from $<1\text{ }\mu\text{m}$ to $7\text{ }\mu\text{m}$, as tabulated in Table 1.

Results from the calibration tests on hard and soft PZT ceramics are shown in Figures 6 and 7. It is evident that the dielectric constant and the dielectric loss tangent of both ceramics increase non-linearly with increasing applied stress. Similar results were obtained earlier by many investigations [12,16-20]. It is also observed that the dielectric properties of soft PZT ceramics are more sensitive to the

applied stress than those of hard PZT ceramics. This is due to different domain structures in the two materials as result of dopants. Soft PZT ceramics have the domain structures more susceptible to the external stresses than those of the hard PZT ceramics [12,16-17]. The matching results from the designed set of experiments and the previously reported results clearly indicates that the uniaxial compressometer can be used to investigate the effects of the uniaxial stress on the dielectric properties of poled ceramics in PMN-PZT system.

The experimental results of the uniaxial stress dependence of the dielectric properties of the poled ceramics in PMN-PZT system are shown in Figures 8 and 9. There is a significant change of both the dielectric constant and the dielectric loss tangent of the ceramics when the applied stress increases from 0 to 5 MPa. The changes of the dielectric constant with the applied stress can be divided into two different groups. For PMN-rich compositions (PMN, 0.9PMN-0.1PZT, and 0.7PMN-0.3PZT), the dielectric constant

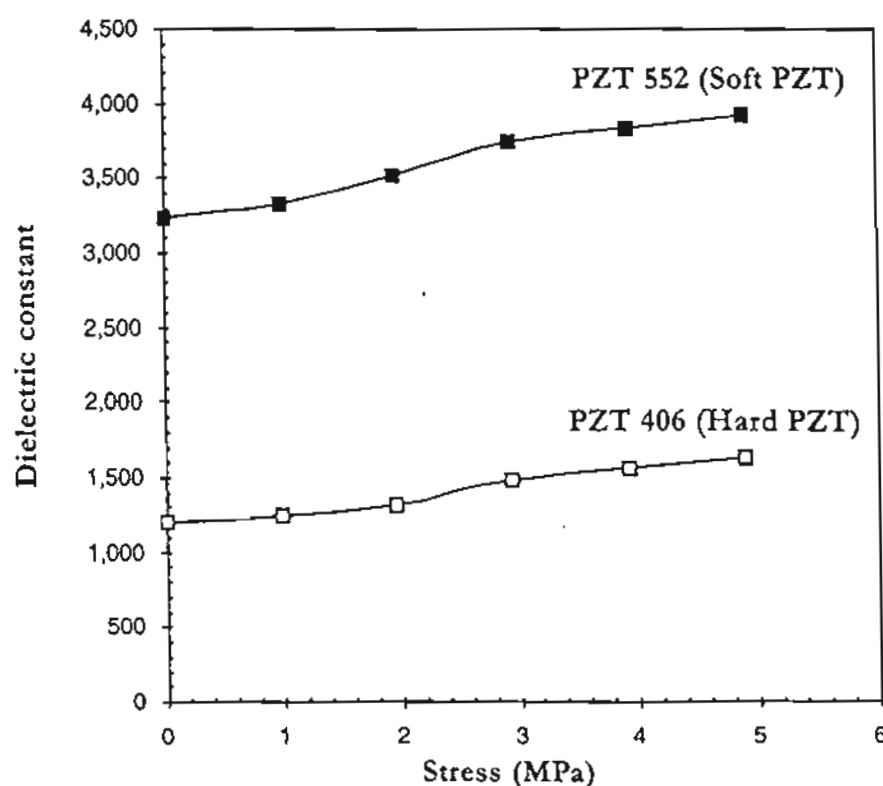


Figure 6. Uniaxial stress dependence of dielectric constant of PZT ceramics.

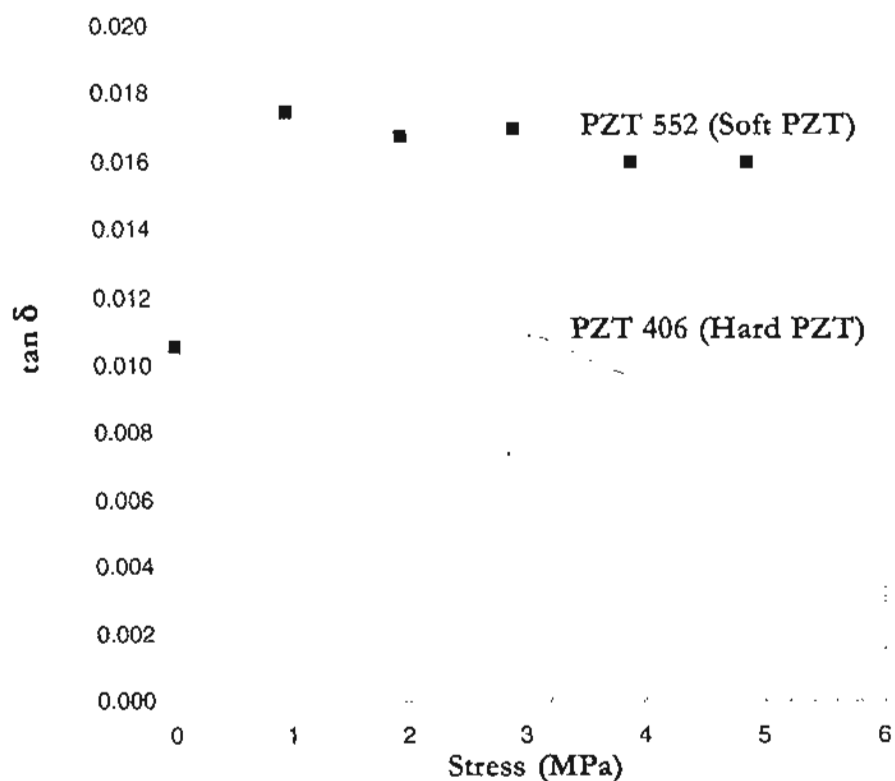


Figure 7. Uniaxial stress dependence of dielectric loss tangent of PZT ceramics.

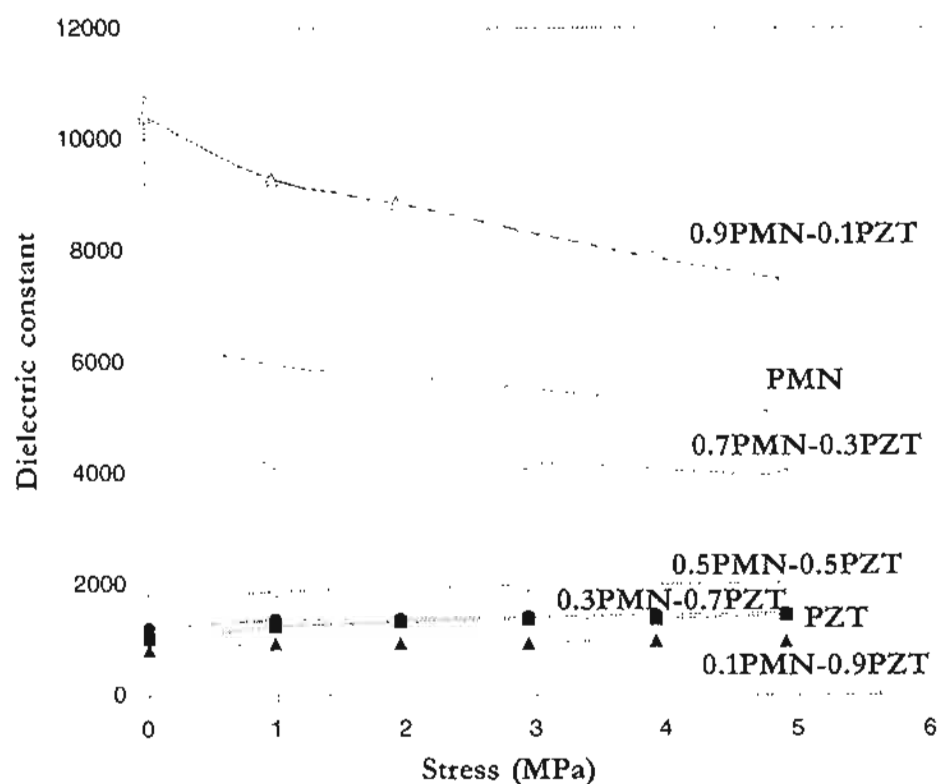


Figure 8. Uniaxial stress dependence of dielectric constant of PMN-PZT ceramics.

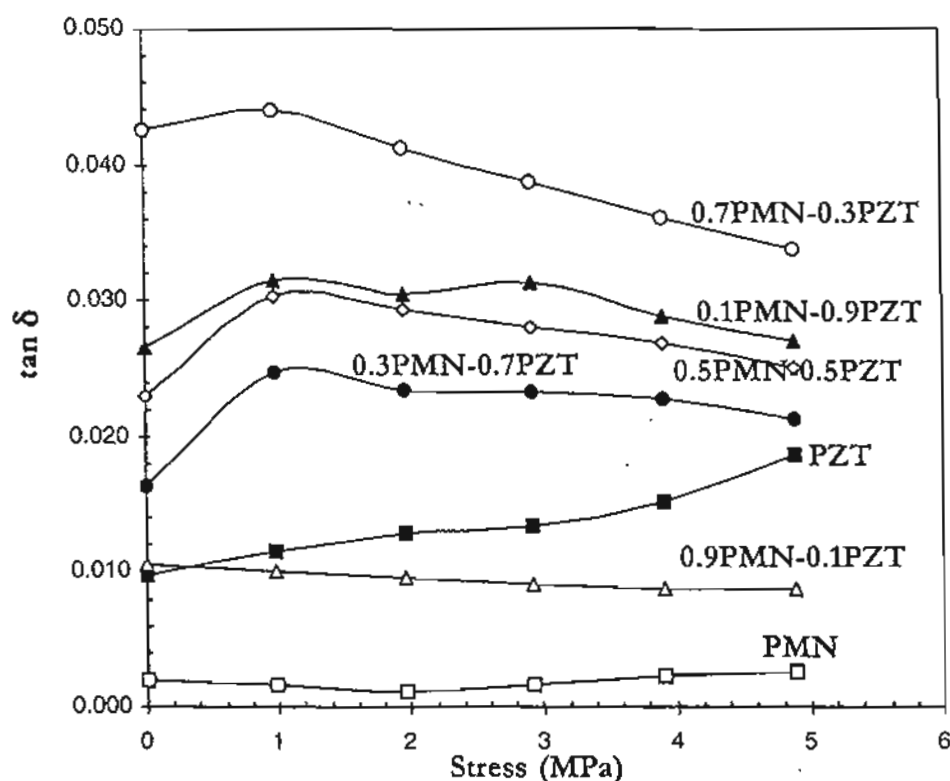


Figure 9. Uniaxial stress dependence of dielectric loss tangent of PMN-PZT ceramics.

decreases with increasing applied stress. On the other hand, for PZT-rich compositions (PZT, 0.1PMN-0.9PZT, 0.3PMN-0.7PZT, and 0.5PMN-0.5PZT), the dielectric constant rises slightly when the applied stress increases from 0 to 1 MPa, and becomes relatively constant when the applied stress increases further. The dielectric loss tangent for most compositions, except for PMN and PZT, is found to first increase when the applied stress is raised from 0 to 1 MPa, and then decrease with further increasing stress. However, for PZT ceramic the dielectric loss tangent increases monotonously with the increasing stress, while PMN ceramic exhibit a slight increase in the dielectric loss tangent followed by a drop, the turning point being around 2 MPa.

To understand these experimental results, various effects have to be considered. Normally, the properties of ferroelectric materials are derived from both the intrinsic contribution, which is the response from a single domain, and extrinsic contributions, which are from domain wall motions [16, 23].

When a mechanical stress is applied to a ferroelectric material, the domain structure in the material will change to maintain the domain energy at a minimum; during this process some of the domains engulf other domains or change shape irreversibly. Under a uniaxial stress, the domain structure of ferroelectric ceramics may undergo domain switching, clamping of domain walls, de-aging, and de-poling [23].

In this study, the results for the case of PZT-rich compositions can easily be explained with the above statements. When the compressive uniaxial stress is applied in the direction parallel to the polar axis (poling) direction, the stress will move some of the polarization away from the poling direction resulting in a change in domain structures [16]. This change increases the non-180° domain wall density. Hence the increase of the dielectric constant is observed. The de-aging mechanism is also expected to play a role here. However, the stress clamping of domain walls and the de-poling mechanisms are not expected at this relative low stress level used

in this study [12, 18, 23]. Therefore, a combination of the domain switching and the de-aging mechanisms is believed to be a reason for the slight increase of the dielectric constant with increasing applied stress in the PZT-rich compositions, as shown in Figure 8. Since PMN is a relaxor ferroelectric material, the situation is very different for PMN-rich compositions. The stress dependence of the dielectric constant of the compositions is attributed to competing influences of the intrinsic contribution of non-polar matrix and the extrinsic contribution of re-polarization and growth of micro-polar regions [12, 24]. Since the dielectric response of both contributions is affected by the applied stress in an opposite way, the behavior of the composites depends on the ratio between the micro-polar region and the non-polar matrix. Since the measurements are carried out at the room temperature, the micro-polar regions dominate the dielectric response of the composites [24]. Therefore, the dielectric constant of the PMN-rich compositions decreases with increasing applied stress, as seen in Figure 8.

The cause of the stress dependence of the dielectric loss tangent is a little more straightforward than that of the dielectric constant. As depicted in Figure 9, an increase in domain wall mobility clearly enhances the dielectric loss tangent in some compositions, while the de-aging in the materials normally causes the decrease of the dielectric loss tangent observed in some compositions [18,23].

These results clearly demonstrate that the contribution of each mechanism to the dielectric responses of the PMN-PZT ceramic depends on the compositions and the stress level.

4. CONCLUSION

In this study, the (x) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1-x) \text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (when $x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$, and 1.0) ceramic composites are successfully prepared by a conventional mixed-oxide method at various processing

conditions. The phase formation behavior, the microstructure features are studied using the XRD and the SEM techniques, respectively. The physical properties measurements reveal that the properties are relatively composition-dependent. The dielectric properties under the uniaxial stress of the poled PMN-PZT ceramics are observed at stress levels up to 5 MPa using a calibrated uniaxial compressometer. The results clearly show that the dielectric constant of the PMN-rich compositions decreases, while that of the PZT-rich compositions increases slightly, with increasing applied stress. On the other hand, the dielectric loss tangent for most of the compositions first rises and then drops with increasing applied stress. This study undoubtedly shows that the applied stress has significant influences on the dielectric properties of the PMN-PZT ceramic composites.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to express their gratitude for financial supports from the Thailand Research Fund (TRF) and Faculty of Science, Chiang Mai University. Thanks are also due to Dr. Kamolpan Pengpat and Weerapong Sangwalaya of the Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University for assistance on XRD and SEM experiments.

REFERENCES

- [1] Cross L.E., Relaxor Ferroelectrics, *Ferroelectrics*, 1987; 76: 241-267.
- [2] Xu Y.H., *Ferroelectric Materials and Their Applications*, 1st Edn., University of California Los Angeles, North Holland, 1991.
- [3] Viehland D. and Powers J., Effects of Uniaxial Stress on the Electromechanical Properties of $0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.3\text{PbTiO}_3$ Crystals and Ceramics, *J. Appl. Phys.*, 2001; 89(3): 1820-1825.
- [4] Ouchi H., Nagano K. and Hayakawa S.J., Piezoelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ Solid Solution Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1965; 48(12):

- 630-635.
- [5] Ouchi H., Piezoelectric Properties and Phase Relation of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 Ceramics with Barium or Strontium Substitutions, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1968; 51(3): 169-176.
 - [6] Abe Y., Yanagisawa Y., Kakagawa K. and Sasaki Y., Piezoelectric and Dielectric Properties of Solid Solution of PbZrO_3 - PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ System Prepared by Wet-Dry Combination Method, *Solid State Comm.*, 2000; 113: 331-334.
 - [7] Murty K.V.R., Murty S.N., Mouli K.C. and Bhanumathi A., Domain Orientation and Piezoelectric Properties of Ag Doped PMN-PZT Ceramics, *Proceeding of the IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 1992; 1: 144-147.
 - [8] Yoo J.H., Yoon H.S., Jeong Y.H. and Park C.Y., Piezoelectric Characteristics of PMN-PZT Ceramics for Piezoelectric Transformer, *Proceeding of the IEEE Ultrasonic Symposium*, 1998: 981-984.
 - [9] Shilnikov A.V., Sopit A.V., Burkhanov A.I. and Luchaninov A.G., The Dielectric Response of Electrostrictive (1-x)PMN-xPZT Ceramics, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1999; 19: 1295-1297.
 - [10] He L.X., Gao M., Li C.E., Zhu W.M. and Yan H.X., Effects of Cr_2O_3 Addition on the Piezoelectric Properties and Microstructure of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ Ceramics, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2001; 21: 703-709.
 - [11] Stringfellow S.B., Gupta S., Shaw C., Alcock J.R. and Whatmore R.W., Electrical Conductivity Control in Uranium Doped PbZrO_3 - PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Pyroelectric Ceramics, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2002; 22: 573-578.
 - [12] Zhao J. and Zhang Q.M., Effect of Mechanical Stress on the Electromechanical Performance of PZT and PMN-PT Ceramics, *Proceeding of the IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 1996; 2: 971-974.
 - [13] Zhao J., Glazounov A.E. and Zhang Q.M., Change in Electromechanical Properties of 0.9PMN-0.1PZT Relaxor Ferroelectrics Induced by Uniaxial Compressive Stress Director Perpendicular to the Electric Field, *Appl. Phys. Lett.*, 1999; 74: 436-438.
 - [14] Swartz S.L. and Shrout T.R., Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate, *Mater. Res. Bull.*, 1982; 17: 1245-1250.
 - [15] Meechoowas E., Compositions and Mechanical Property Relationships in Lead Zirconate Titanate/Lead Magnesium Niobate Ceramics, M.S. Thesis, Chiang Mai University, Thailand, 2002.
 - [16] Zhang Q.M., Zhao J., Uchino K. and Zheng J., Change of the Weak-Field Properties of $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ Piezoceramics with Compressive Uniaxial Stresses and its Links to the Effect of Dopants on the Stability of the Polarizations in the Materials, *J. Mater. Res.*, 1997; 12(1): 226-234.
 - [17] Turik A.V. and Sidorenko E.N., Changing Dielectric Properties of Ferroelectric Ceramics by Mechanical Stresses, *Proceeding of the IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 1998; 2: 533-536.
 - [18] Yang G., Ren W., Liu S.F., Masys A.J. and Mukherjee B.K., Effects of Uniaxial Stress and DC Bias Field on the Piezoelectric, Dielectric, and Elastic Properties of Piezoelectric Ceramics, *Proceeding of the IEEE Ultrasonic Symposium*, 2000: 1005-1008.
 - [19] Audigier D., Richard Cl., Descamps Cl., Troccaz M. and Eyraud L., PZT Uniaxial Stress Dependence: Experimental Results, *Ferroelectrics*, 1994; 154: 219-224.
 - [20] Yang G., Liu S.F., Ren W. and Mukherjee B.K., Uniaxial Stress Dependence of the Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics, *Proceeding of the IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 2001; 431-434.
 - [21] Koval V., Alemany C., Briancin J., Brunckova H. and Saksl K., Effects of

- PMN Modification of Structure and Electrical Response of $x\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ Ceramic Systems, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2003; 23: 1157-1166.
- [22] Park J.H., Yoon K.H. and Kang D.H., Dielectric and Electrical Properties of Preferentially (111) Oriented Zr-Rich $0.1\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.9\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Thin Films by Chemical Solution Deposition, *Thin Solid Films*, 2001; 396: 84-89.
- [23] Yang G., Liu S.F., Ren W. and Mukherjee B.K., Uniaxial Stress Dependence of the Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics, *Proceeding of SPIE Symposium on Smart Structures and Materials*, 2000; 3992: 103-113.
- [24] Zhao J., Zhang Q.M. and Mueller V., Uniaxial Stress Dependence of Electro-mechanical and Dielectric Properties of $0.9\text{PMN}-0.1\text{PT}$ Electroceramics, *Proceeding of the IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 1998; 1: 361-364.

ภาคผนวก จ**Reprint**

Wongsaenmai S, Ananta S, Yimnirun R. Microstructural study of ceramics in PMN-PZT system. *Journal of Electron Microscopy of Thailand*. 2003;17(1):53-54.



JOURNAL OF

ELECTRON MICROSCOPY SOCIETY OF THAILAND

AN OFFICIAL PUBLICATION OF ELECTRON MICROSCOPY SOCIETY OF THAILAND

Volume 17 Number 1

ISSN 0857-5285

January 2003



THE TWENTIETH ANNUAL CONFERENCE OF THE ELECTRON MICROSCOPY SOCIETY OF THAILAND

JANUARY 29-31, 2003

BANGKOK, THAILAND

Poster Presentation

Microstructural Study of Ceramics in Lead Magnesium Niobate – Lead Zirconate Titanate System

Supattra Wongsanmai*, Supon Ananta, and Rattikorn Yimnirun

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

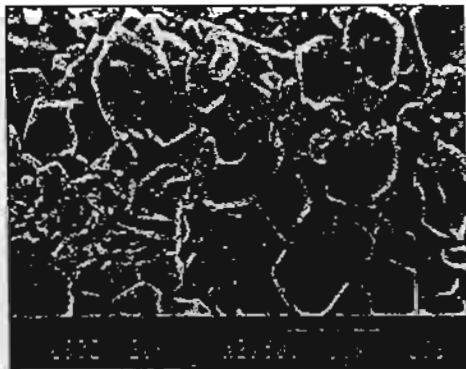
Lead zirconate titanate [$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ or PZT] ceramics have been used extensively in transducer and actuator applications.¹ The ceramics exhibit high electromechanical coupling coefficient. However, they also have high dielectric loss tangent. On the other hand, lead magnesium niobate [$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ or PMN] ceramics have low dielectric loss tangent, with smaller electromechanical coupling coefficient than that of PZT.² The combination of excellent properties of both ceramics are expected in PMN-PZT system. In this study, PMN-PZT ceramic composites are prepared by a mixed-oxide method from respective starting powders. Initially, PZT and PMN powders are calcined at 900°C for 2 hours. Various composition of PMN-PZT ceramics are obtained by a sintering process at different conditions. The pellets of PZT, PMN and PMN-PZT are fired for 3 hours at 1175°C, 1150°C, and 1225°C, respectively. The microstructural development of the sintered samples is studied by a Scanning Electron Microscope (SEM). SEM micrographs (shown in Figs.1(a-e)) show that the microstructures of the sintered samples differ significantly. The grain sizes are also observed to vary greatly with the composition of the composites. Since the micrographs are taken on the unpolished surface of specimens, small alumina powders used during the sintering process are also observed in the micrographs. Figs (a) and (e) show PZT and PMN grains with irregular morphology. It should also be noted that a pyrochlore phase typically found in an over-sintered sample is also observed in PMN (as shown in Fig (e)).

Acknowledgements

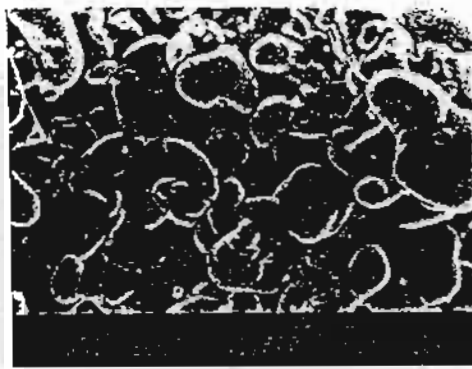
This study is financially supported by the Thailand Research Fund (TRF).

References

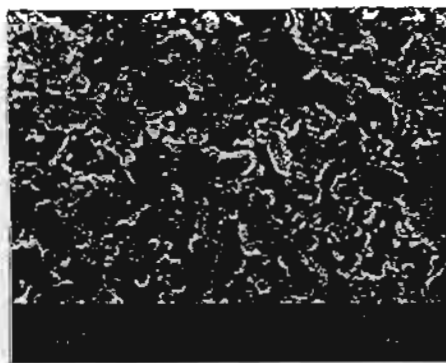
1. I. J. Fritz, Ultrasonic, dilatometric, and dielectric study of uniaxial-stress effects in a barium-calcium titanate ceramics. *J. Appl. Phys.* 1978, **49**, 788
2. J. Zhao, A. E. Glazounov, and Q. M. Zhang, Change in electromechanical properties of 0.9PMN-0.1PT relaxor ferroelectric induced by uniaxial compressive stress directed perpendicular to the electric field. *Appl. Phys. Lett.* 1999, **74**, 436



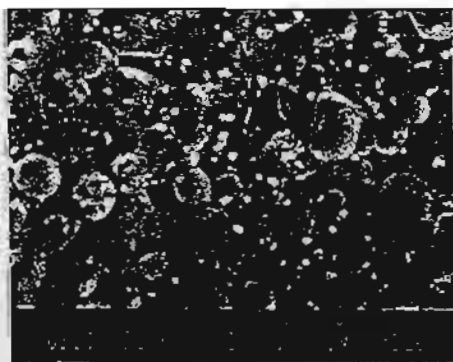
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 1 SEM micrographs of surfaces of (a) PZT, (b) 0.7PMN-0.3PZT, (c) 0.5PMN-0.5PZT, (d) 0.3PMN-0.7PZT, and (e) PMN

ภาคผนวก ข

Reprint

Yimnirun R, Ananta S, Wongsanenmai S. Dielectric properties of “unpoled” ceramics in lead magnesium niobate-lead zirconate titanate ceramics under uniaxial stress. *Chiang Mai Journal of Science*. 2004; 31: 11-15.

Reprinted

Chiang Mai Journal of Science



Journal of the Science Faculty of Chiang Mai University

ISSN 0125-2526

<http://www.science.cmu.ac.th/journal-science/josci.html>



Dielectric Properties of Unpoled Lead Magnesium Niobate-Lead Zirconate-Titanate Ceramics Under Uniaxial Stress

Supattra Wongsanmai, Supon Ananta and Rattikorn Yimnirun*

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

*Author for Correspondence, E-mail: rattikorn@science.cmu.ac.th

Received : 3 April 2003

Accepted : 12 November 2003

ABSTRACT

In this study, the dielectric properties under the uniaxial stress of the unpoled ceramics are investigated. The (x) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1-x) \text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (when $x = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7$, and 1.0) ceramic composites are prepared by a conventional mixed-oxide method. The experiment is carried out with the calibrated uniaxial compressometer under the stress level up to 5 MPa. The results show that the dielectric properties of the unpoled ceramics increase with increasing stress up to 1 MPa, and become relatively constant with the applied stress. This is believed to be a result of random orientation of the domains in unpoled ceramics. It is very of interest to find that these results for the unpoled ceramics are significantly different from those for the poled ceramics in which noticeable changes of the dielectric properties under the uniaxial stress are observed.

Keywords: unpoled PMN-PZT, dielectric properties, uniaxial stress

1. INTRODUCTION

Lead-based complex perovskites have now matured and are accepted by materials scientists as being critical to the success of smart ceramics. Among the lead-based complex perovskites, lead magnesium niobate ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ or PMN) and lead zirconate titanate ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ or PZT) ceramics have been investigated extensively, both from academics and commercial viewpoints [1-3]. These two types of ceramics possess distinct characteristics that in turn make each ceramic suitable for different applications. As a prototypic relaxor ferroelectric, PMN exhibits high dielectric constant ($\sim 18,000$ for ceramics and $\sim 20,000$ for single crystals) and a broad range transition of dielectric constant, with temperature as a function of frequency [4-6]. In addition, as a result of their unique microstructural

features PMN ceramics exhibit low loss and non-hysteretic characteristics. This makes PMN a good candidate for a large number of applications in electronics and microelectronics, such as multilayer capacitors, sensors and actuators. However, PMN ceramics have relatively low electromechanical coupling coefficients, as compared to PZT. On the contrary to PMN, PZT ceramics have found several actuator and transducer applications due to their high electromechanical coupling coefficients and higher temperature of operation [7-8]. However, PZT ceramics are fairly lossy as a result of their highly hysteretic behavior. This makes them unsuited for applications that require high delicacy and reliability. Furthermore, PZT ceramics normally have very high Curie temperature (T_c) in the vicinity of 400°C . Usually many applica-

tions require that T_c is close to ambient temperature. Therefore, there is a general interest to reduce the T_c of PZT ceramics to optimize their uses. Forming a solid-solution of PZT and relaxor ferroelectrics has been one of the techniques employed to improve the properties of ferroelectric ceramics. With the complementary features of PMN and PZT, the solid solutions between PMN and PZT are expected to synergetically combine the properties of both normal ferroelectric PZT and relaxor ferroelectric PMN, which could exhibit more desirable piezoelectric and dielectric properties for several technologically demanding applications than single-phase PMN and PZT [8-11].

In many applications, ceramics are normally used under conditions where stresses are applied [12-13]. Despite the fact, materials constants used in any design calculation are often obtained from a stress-free measuring condition, which in turn may lead to incorrect or inappropriate actuator and transducer designs. It is therefore important to determine the properties of these materials as a function of applied stress. In earlier publication, the authors have reported the dielectric properties of the poled PMN-PZT ceramics under the uniaxial stress [14]. The results show that dielectric properties under the applied stress depend greatly on the ceramic compositions. However, in some cases these ceramics can also be utilized in conditions where unpoled ceramics are of more need, for example in the case of capacitive applications. Therefore, this study is undertaken to investigate the influences of the uniaxial stress on the dielectric properties of unpoled ceramics in PMN-PZT system.

2. MATERIALS AND METHODS

The $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramic composites are prepared from PMN and PZT powders by a mixed-oxide method. Perovskite-phase PMN powders are obtained via a well-known columbite method [15]. PZT powders, on the other hand, are prepared by a more conventional mixed-oxide method.

Detailed procedures of each method are described in the earlier publication. However, it should be noted here that in this study only $(x) \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1-x) \text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ when $x = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7$, and 1.0 ceramic compositions are investigated. This is because it is found that ceramic compositions with $x = 0.1$ and 0.9 are not very well sintered with the firing conditions used. The ceramics are characterized thoroughly with the same techniques described in the earlier publication [14].

To study the effects of the uniaxial stress on the dielectric properties, the calibrated uniaxial compressometer described earlier is utilized [14]. The dielectric properties are measured under the uniaxial stresses with use of the uniaxial compressometer through spring-loaded pins connected to the LCZ-meter (Hewlett Packard, model 4276A). In the experiment, the stress levels up to 5 MPa are obtained with use of a hydraulic press (Riken Seiki, model 137609) on the uniaxial compressometric cell. The capacitance and the dielectric loss tangent are determined at the frequency of 1 kHz and the room temperature (27 °C). The dielectric constant is then calculated from $\epsilon_r = Cd / \epsilon_0 A$, where C is the capacitance of the sample, d and A are the thickness and the area of the electrode, respectively, and ϵ_0 is the dielectric permittivity of vacuum ($8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The experimental results of the uniaxial stress-dependence of the dielectric properties of the unpoled ceramics in PMN-PZT system are shown in Figs. 1 and 2. There is a trivial change of both the dielectric constant and the dielectric loss tangent of the ceramics when the applied stress increases from 0 to 1 MPa. However, these properties then become relatively constant when the applied stress increases further. This is a result of the randomness of the domain orientations in the unpoled ceramics. Since there is only a small portion of the domains that is aligned in the direction parallel or nearly parallel to the

direction of the applied stress, the initial increase in the applied stress would then result in motion of these domain in favor of the applied stress, hence increasing dielectric constant and dielectric loss tangent. However, once all these domains are re-oriented further increase in the applied stress would result in no change in the dielectric properties. Slight decrease in the dielectric loss tangent is probably an indication of the de-aging effect [16-18]. The non-180° domain reorientations are the basic mechanism responsible for the changes in the dielectric properties with the applied stress. In addition, it is also found that the changes of the dielectric properties are compositional independent.

The results obtained for the unpoled ceramics are significantly different from those for the poled ceramics presented in earlier publication [14]. In the poled ceramics, considerable changes of both the dielectric constant and dielectric loss tangent that depend upon the ceramic compositions are clearly observed. This distinct difference between the two ceramic groups can be intuitively attributed to the more active electrically re-oriented domains available in the poled ceramics. More importantly, these results clearly demonstrate the contribution of the domain re-orientation procedure, e.g. poling, to the dielectric responses to external stresses in the PMN-PZT ceramics.

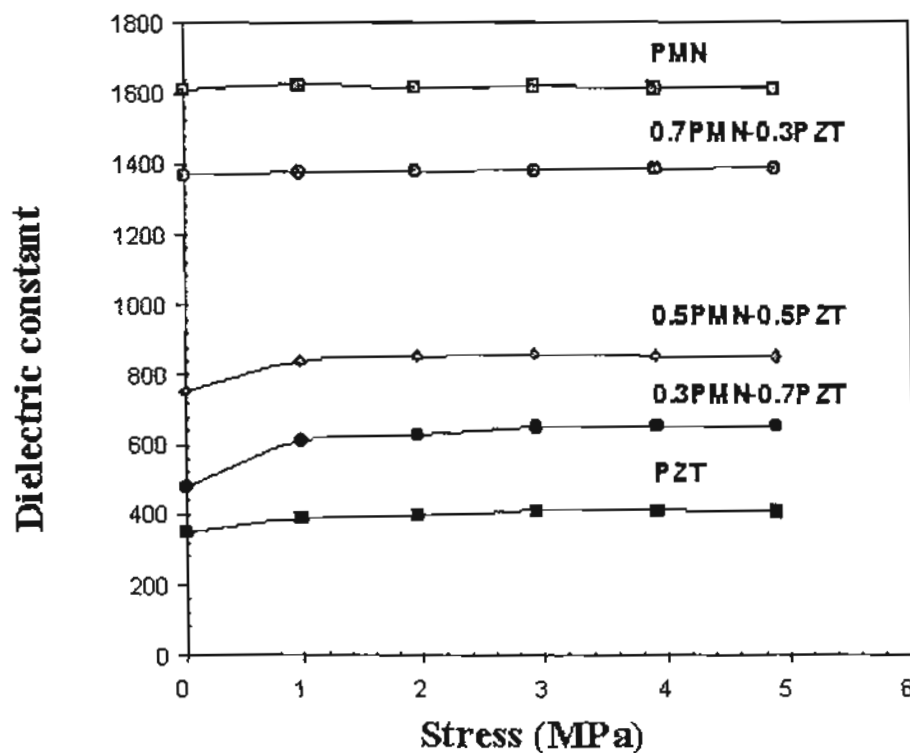


Figure 1. Uniaxial stress-dependence of dielectric constant of unpoled PMN-PZT ceramics.

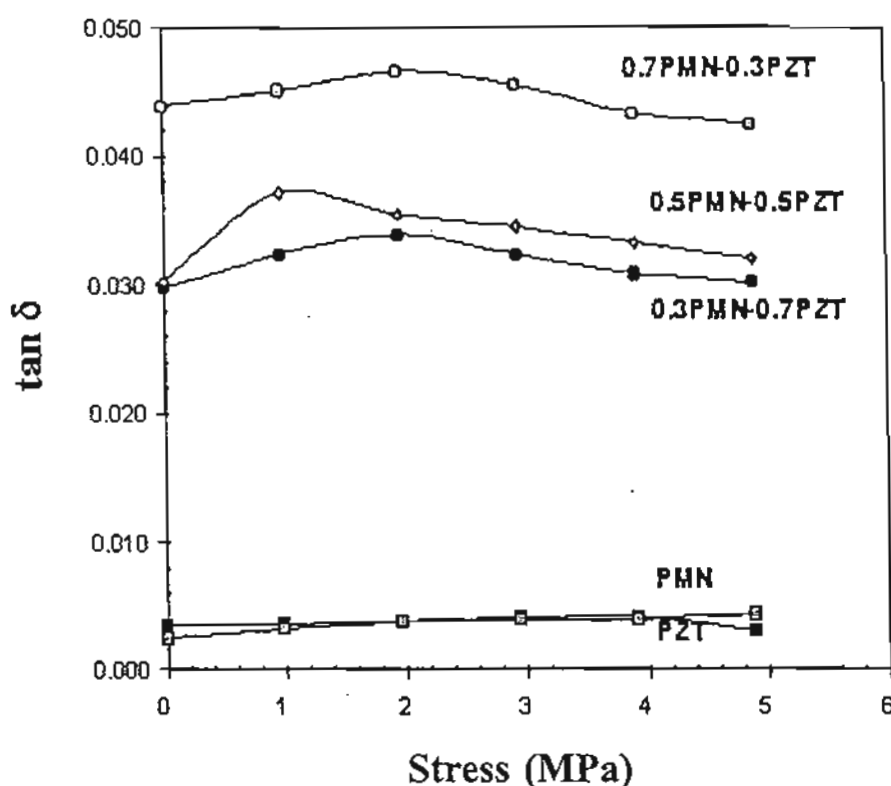


Figure 2. Uniaxial stress-dependence of dielectric loss tangent of unpoled PMN-PZT ceramics (δ).

4. CONCLUSION

In this study, effects of uniaxial stress on the dielectric properties of unpoled ceramics in PMN-PZT system are investigated. The ceramics with a formula $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ or $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PZT}$ when $x = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7$, and 1.0 are prepared by a conventional mixed-oxide method. The dielectric properties under the uniaxial stress of the unpoled PMN-PZT ceramics are observed at stress levels up to 5 MPa using a uniaxial compressometer. It is found that the dielectric constant increases with increasing stress between 0-1 MPa and becomes relatively constant when the applied stress is further increased. On the other hand, the dielectric loss tangent first rises and then drops with increasing applied stress. Furthermore, the changes of the dielectric constant of these unpoled PMN-PZT ceramics are independent of the ceramic compositions. It is very of interest to find that these results for the unpoled PMN-PZT ceramics are significantly different from those for the poled PMN-PZT

ceramics in which noticeable changes of the dielectric properties under the uniaxial stress are observed.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to express their gratitude for financial support from the Thailand Research Fund (TRF).

REFERENCES

- [1] Haertling G.H., *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999; 82(4): 797-818.
- [2] Las W.C., Spagnol, P. D., Zaghete, M. A., and Cilense, M. *Electrical Characterization of Lead Zirconate Titanate Prepared by Organic Solution Route*, *Ceram. Int.*, 2001; 27: 367-372.
- [3] Cross L.E., *Review: Ferroelectric Materials for Electromechanical Transducer Applications*, *Mater. Chem. Phys.*, 1996; 43: 108-115.
- [4] Bonner V.A., Dearbon E.F., Geusie J.E., Marcos H.M. and Van Uitert L.G.,

- Dielectric and Electro-Optic Properties of Lead Magnesium Niobate, *Appl. Phys. Lett.*, 1967; 10: 163-165.
- [5] Gupta S.M. and Kulkarni A.R., Synthesis and Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate: A Review, *Mater. Chem. Phys.*, 1994; 39: 98-109.
- [6] Park S.E. and Shrout T.R., Relaxor - Based Ferroelectric Single Crystals for Electromechanical Actuators, *Mater. Res. Innovations*, 1997; 1: 20-25.
- [7] Cross L.E., Relaxor Ferroelectrics, *Ferroelectrics*, 1987; 76: 241-267.
- [8] Xu Y.H., *Ferroelectric Materials and Their Applications*, 1st Edn., University of California Los Angeles, North Holland, 1991.
- [9] Ouchi H., Nagano K., and Hayakawa S.J., Piezoelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 Solid Solution Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1965; 48(12): 630-635.
- [10] Ouchi H., Piezoelectric Properties and Phase Relation of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 Ceramics with Barium or Strontium Substitutions, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1968; 51(3): 169-176.
- [11] Abe Y., Yanagisawa Y., Kakagawa K. and Sasaki Y., Piezoelectric and Dielectric Properties of Solid Solution of PbZrO_3 - PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ System Prepared by Wet-Dry Combination Method, *Solid State Comm.*, 2000; 113: 331-334.
- [12] Murty K.V.R., Murty S.N., Mouli K.C. and Bhanumathi A., Domain Orientation and Piezoelectric Properties of Ag Doped PMN-PZT Ceramics, *Proceeding of the IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 1992; 1: 144-147.
- [13] Yoo J. H., Yoon H.S., Jeong Y.H. and Park C.Y., Piezoelectric Characteristics of PMN-PZT Ceramics for Piezoelectric Transformer, *Proceeding of the IEEE Ultrasonic Symposium*, 1998: 981-984.
- [14] Wongsanmai S., Ananta S., Meechoowas E. and Yimnirun R., Uniaxial Stress Dependence of Dielectric Properties of Poled Ceramics in Lead Magnesium Niobate-Lead Zirconate Titanate System, *Chiang Mai J. Science*, 2003; 30(2): 81-93.
- [15] Swartz S.L. and Shrout T.R., Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate, *Mater. Res. Bull.*, 1982; 17: 1245-1250.
- [16] Zhang Q.M., Zhao J., Uchino K. and Zheng J., Change of the Weak-Field Properties of $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ Piezoceramics with Compressive Uniaxial Stresses and its Links to the Effect of Dopants on the Stability of the Polarizations in the Materials, *J. Mater. Res.*, 1997; 12(1): 226-234.
- [17] Turik A.V. and Sidorenko E.N., Changing Dielectric Properties of Ferroelectric Ceramics by Mechanical Stresses, *Proceeding of the IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 1998; 2: 533-536.
- [18] Yang G., Ren W., Liu S.F., Masys A.J. and Mukherjee B.K., Effects of Uniaxial Stress and DC Bias Field on the Piezoelectric, Dielectric, and Elastic Properties of Piezoelectric Ceramics, *Proceeding of the IEEE Ultrasonic Symposium*, 2000: 1005-1008.

ภาคผนวก ข

Accepted Manuscript

Yimnirun R, Ananta S, Loaratanakul P. Dielectric properties of ceramics in lead zirconate titanate-lead magnesium niobate system, *Songklanakarin Journal of Science and Technology* in press

Dielectric properties of ceramics in lead zirconate titanate - lead magnesium niobate system

Rattikorn Yimnirun¹, Supon Ananta² and Pitak Laoratakul³

Abstract

Yimnirun, R.¹, Ananta, S.² and Laoratakul, P.³

Dielectric properties of ceramics in lead zirconate titanate - lead magnesium niobate system

Songklanakarin J. Sci. Technol., 2004, 26(4) :

In this study, the $x\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (when $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$, and 1.0) ceramic composites are prepared from PZT and PMN powders by a conventional mixed-oxide method. The dielectric properties of the ceramics are measured as functions of both temperature ($-150 - 400^\circ\text{C}$) and frequency ($100 \text{ Hz} - 1 \text{ MHz}$). The results indicate that the dielectric properties of the pure phase PZT and PMN are of normal and relaxor ferroelectric behaviors, respectively. The dielectric behaviors of the $0.9\text{PZT} - 0.1\text{PMN}$ and $0.7\text{PZT} - 0.3\text{PMN}$ ceramics are more of normal ferroelectrics, while the other compositions are obviously of relaxor ferroelectrics. In addition, the transition temperature decreases and the maximum dielectric constant increases with increasing PMN content in the system. These results clearly show the significance of PMN in controlling the dielectric behavior of the PZT-PMN system.

Key words : PZT, PMN, PZT-PMN, dielectric properties

¹Ph.D.(Materials Science and Engineering), ²Ph.D.(Materials Science), Asst. Prof., Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200 Thailand, ³Ph.D.(Materials), National Metal and Materials Technology Center, Pathum Thani 12120 Thailand

Corresponding e-mail: rattikorn@science.cmu.ac.th

Received, 21 January 2004 Accepted, 23 March 2004

บทคัดย่อ

รัตติกร ยิมนิรันดร์¹, สุพล อนันตคำ¹ และ พัทธกัมม์ เหล่ารัตนกุล¹

สมบัติไดอิเล็กตริกของสารเซรามิกในระบบเลคเซอร์โคเนตไทเทเนต-
เลดแมกนีเซียมไนโอเบต

ว. สงขลานครินทร์ วทท. 2547 26(4) :

ในการวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมสารผสมเซรามิกในระบบ $(x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ - $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ และ 1.0 ด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบคั้งเค็ม และได้ทำการวัดสมบัติไดอิเล็กตริกของสารเซรามิกที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ (ในช่วง -150 ถึง 400°C) และความถี่ (ในช่วง 100 เฮิรตซ์ ถึง 1 เมกะเฮิรตซ์) ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าสมบัติไดอิเล็กตริกของสารเซรามิก PZT และ PMN บริสุทธิ์ จะมีพฤติกรรมแบบสารเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปกติและแบบรีแลกเซอร์ตามลำดับ พฤติกรรมไดอิเล็กตริกของสารเซรามิก $0.9\text{PZT} - 0.1\text{PMN}$ และ $0.7\text{PZT} - 0.3\text{PMN}$ จะเป็นแบบสารเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปกติมากกว่า ในขณะที่สารเซรามิกที่มีส่วนผสมอื่นๆ จะมีพฤติกรรมไดอิเล็กตริกที่เป็นแบบสารเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ที่ชัดเจน นอกจากนี้ ยังพบว่าเมื่อมีปริมาณสาร PMN เพิ่มขึ้นในระบบ จะทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสลดลง ในขณะที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงสุดจะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นถึงความสำคัญของสาร PMN ในการควบคุมสมบัติไดอิเล็กตริกของสารเซรามิกในระบบ PZT-PMN

¹ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ อำเภอเมือง จังหวัดเชียงใหม่ 50200 ²ศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ จังหวัดปทุมธานี 12120

Lead-based perovskite-type solid solutions consisting of the ferroelectric and relaxor materials have attracted a growing fundamental and practical interest because of their excellent dielectric, piezoelectric and electrostrictive properties which are useful in actuating and sensing applications (Koval *et al.*, 2003). Among the lead-based complex perovskites, lead zirconate titanate ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ or PZT) and lead magnesium niobate ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ or PMN) ceramics have been investigated extensively, from both academic and commercial viewpoints (Haertling, 1999). These two types of ceramics possess distinct characteristics that in turn make each ceramic suitable for different applications. Piezoelectric transducers with compositions near the tetragonal-rhombohedral morphotropic phase boundary (MPB) have been among the primary applications of PZT ceramics. The closer the composition is to the MPB, the better the piezoelectric properties (Shaw *et al.*, 1993). The component closest to the MPB then becomes the main research focus for PZT ceramics. However, PZT ceramics are fairly lossy

as a result of their highly hysteretic behavior. This makes them unsuited for applications that require high delicacy and reliability. Furthermore, PZT ceramics normally have very high Curie temperature (T_c) in the vicinity of 400°C (Las *et al.*, 2001). Usually many applications require that T_c is close to ambient temperature. Therefore, there is a general interest to reduce the T_c of PZT ceramics to optimize their uses. Alternative materials that also offer some the same desirable features as in PZT ceramics are electrostrictive materials that possess a very interesting combination of large electrostrictive strains and a minimal or negligible hysteresis in the strain-field dependence (Koval *et al.*, 2003). PMN is nowadays acknowledged as the representative of relaxor electrostrictive materials. PMN exhibits high dielectric constant (~ 18000 for ceramics and ~ 20000 for single crystals) and a broad range transition of dielectric constant, with temperature as a function of frequency (Park and Shrout, 1997). This makes PMN a good candidate for a large number of applications in electronics and microelectronics, such as

multilayer capacitors, sensors and actuators. However, PMN ceramics have relatively low electro-mechanical coupling coefficients, as compared to PZT. With the complementary features of PZT and PMN, the solid solutions between PZT and PMN are expected to combine the properties of both normal ferroelectric PZT and relaxor ferroelectric PMN, which could exhibit better piezoelectric and dielectric properties than those of the single-phase PZT and PMN. In addition, the properties can also be changed over a wider range by changing the compositions to meet the stringent requirements for specific applications (He *et al.*, 2001). Therefore, the overall purpose of this study is to investigate the PZT-PMN binary system in hope of gaining some insights for possible applications of the ceramics in this system. This article is particularly aimed to present the dielectric properties of ceramics in PZT-PMN system as functions of both temperature and frequency.

Materials and Methods

The $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramic composites are prepared from PZT and PMN powders by a mixed-oxide method. PZT powders are prepared by a more conventional mixed-oxide method, while perovskite-phase PMN powders are obtained via a well-known columbite method (Swartz and Shrout, 1982). PZT powders are prepared from reagent-grade PbO (99%), ZrO_2 (99%), and TiO_2 (98.5%) starting powders (Fluka, Switzerland). These powders are ball-milled for 24 hours and later calcined at 850°C for 2 hours. For PMN powders, the magnesium niobate powders are first prepared by mixing starting MgO (>98%) (Fluka, Switzerland) and Nb_2O_5 (99.9%) (Aldrich, Germany) powders and then calcining the mixed powders at 1050°C for 2.5 hours. This yields a so-called columbite powder (MgNb_2O_6). The columbite powders are subsequently ball-milled with PbO (99%) for 24 hours. The mixed powders are calcined at 800°C for 2.5 hours. The analysis of the X-ray diffraction pattern confirms the perovskite phase of PMN.

The $(x) \text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ - $(1-x) \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (when $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$, and 1.0) ceramic composites are prepared from the starting PZT and PMN powders by a mixed-oxide method at various processing conditions. Initially, the PZT and PMN powders for a given composition are weighed and then ball-milled in ethanol for 24 hours. After drying process, the mixed powders are pressed hydraulically to form disc-shaped pellets 15 mm in diameter and 2 mm thick, with 5 wt.% polyvinyl alcohol (PVA) as a binder. The pellets are stacked in a covered alumina crucible filled with PZ powders to prevent lead loss. Finally, the sintering is carried out at a sintering temperature for 2 hours with 5 min/°C heating and cooling rates. The firing profile includes a 1-hour dwell time at 500°C for binder burn-out process to complete. For optimization purpose, the sintering temperature is varied between 1000°C and 1300°C depending upon the compositions. The ceramics are characterized thoroughly with the same techniques described in an earlier publication (Yimnirun *et al.*, 2003).

The dielectric properties of the sintered ceramics are studied as functions of both temperature and frequency with an automated dielectric measurement system. The computer-controlled dielectric measurement system consists of an LCR-meter (Hewlett-Packard Precision LCR-Meter HP 4284A), a temperature chamber (Delta Design 9023), and a computer system. The detailed description of this system is explained elsewhere (Jiang, 1992). For dielectric property characterizations, the sintered samples are lapped to obtain parallel faces, and the faces are then coated with silver paint as electrodes. The samples are heat-treated at 750°C for 12 min to ensure the contact between the electrodes and the ceramic surfaces. The capacitance and the dielectric loss tangent are determined over the temperature of -150 and 400°C with the frequency ranging from 100 Hz to 1 MHz. The measurements are carried out on cooling continuously. Before each cooling run, the samples are first heated up to 400°C and then cooling run is performed at the rate of 3°C/min.

Table 1. Characteristics of PMN-PZT ceramics with optimized processing conditions

Ceramic	Density (g/cm ³)	Grain Size Range (μm)	Average Grain Size (μm)
PZT	7.59±0.11	2-7	5.23
0.1PMN - 0.9PZT	6.09±0.11	0.5-2	0.80
0.3PMN - 0.7PZT	7.45±0.10	0.5-3	1.65
0.5PMN - 0.5PZT	7.86±0.05	0.5-5	1.90
0.7PMN - 0.3PZT	7.87±0.07	1-4	1.40
0.9PMN - 0.1PZT	7.90±0.09	1-4	1.50
PMN	7.82±0.06	2-4	3.25

The dielectric constant is then calculated from $\epsilon_r = Cd / \epsilon_0 A$, where C is the capacitance of the sample, d and A are the thickness and the area of the electrode, respectively, and ϵ_0 is the dielectric permittivity of vacuum (8.854×10^{-12} F/m).

Results and Discussion

The experimental results on physical properties, the phase formation behavior, and microstructure features of all the sintered ceramics are presented and discussed thoroughly elsewhere (Yimnirun *et al.*, 2003). Hence, these results will not be shown here. However, it should be stated here that the sintered ceramics are mainly in perovskite phase with tetragonal, cubic and pseudo-cubic crystal structure for PZT, PMN and all PZT-PMN ceramic composites, respectively. Table 1 summarizes the density and averaged grain-size for all ceramic compositions.

The dielectric properties, e.g. dielectric constant (ϵ_r) and $\tan \delta$, are measured as functions of both temperature and frequency, as shown in Figure 1 (a-d). The dielectric properties of PZT ceramic, as plotted in Figure 1 (a), change significantly with temperature, but are nearly independent of frequency, except in the vicinity of the phase transformation temperature. This is a typical characteristic of ferroelectric ceramics with a long-range ordered structure (Koval *et al.*, 2003). The Curie temperature (T_c) for PZT ceramic is not determinable in this study as a result of

limited range of the measuring set-up, though is widely known to be close to 400°C (Las *et al.*, 2001). While PZT exhibit a normal ferroelectric behavior, PMN is a well-known relaxor ferroelectric material as a result of a short-range ordered structure with a nanometer scale heterogeneity in composition (Koval *et al.*, 2003). In typical relaxor ferroelectrics, both dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss tangent ($\tan \delta$) exhibit strong temperature-frequency dependence below the transition temperature, as shown in Figure 1 (d) for PMN ceramic. In this case, the temperatures of maximum dielectric constant and dielectric loss tangent are shifted to higher temperature with increasing frequency. The maximum value of the dielectric constant decreases with increasing frequency, while that of the dielectric loss tangent increases. The dielectric properties become independent of frequency above the transition temperature (Koval *et al.*, 2003). When PMN is added to form the binary system with PZT, the dielectric behavior is shifted towards the relaxor behavior, in which the dielectric properties vary significantly with frequency below the phase transition temperature. The results shown in Figure 1 (a-d) clearly indicate such a trend. However, with smaller amount of PMN added, such as in 0.9PZT-0.1PMN and 0.7PZT-0.3PMN ceramics, the dielectric properties exhibit a mixture of both normal and relaxor characteristics, for instance as shown in Figure 1 (b) in which the transition temperature is not shifted as much as for other

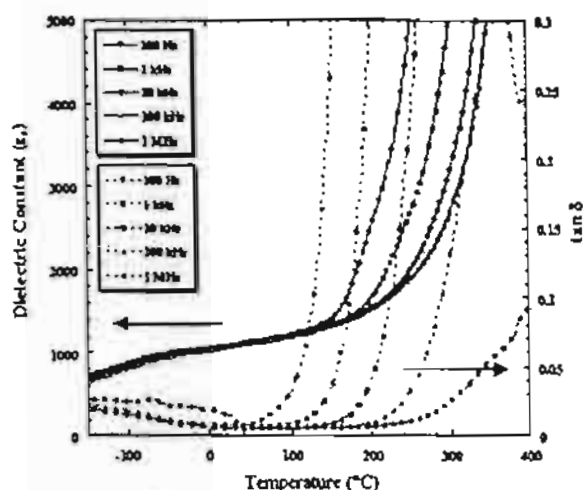


Figure 1. (a) Temperature and frequency dependences of dielectric properties of PZT ceramic (dotted lines indicate data for the dielectric loss tangent ($\tan \delta$) at the same frequency)

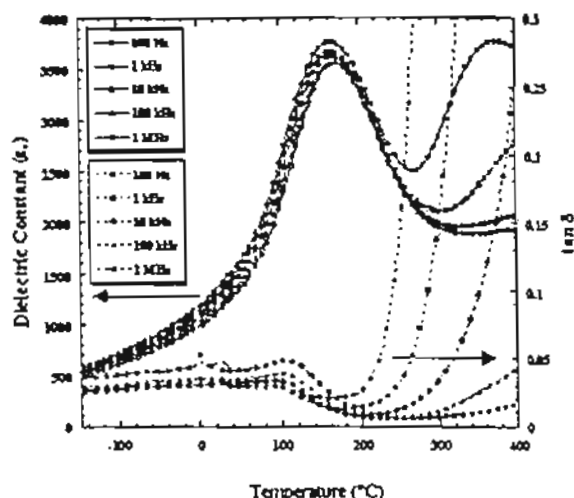


Figure 1. (b) Temperature and frequency dependences of dielectric properties of 0.7PZT - 0.3PMN ceramic (dotted lines indicate data for the dielectric loss tangent ($\tan \delta$) at the same frequency)

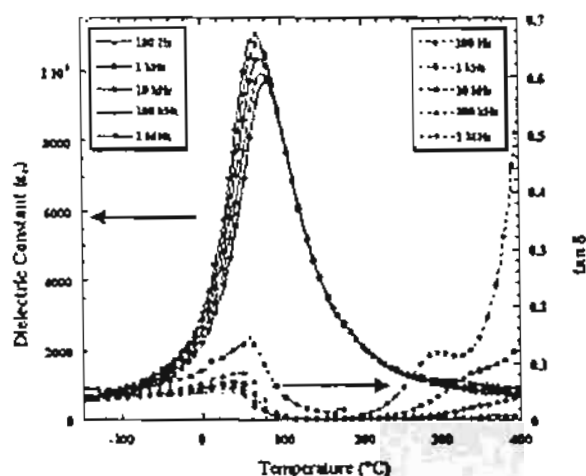


Figure 1. (c) Temperature and frequency dependences of dielectric properties of 0.3PZT - 0.7PMN ceramic (dotted lines indicate data for the dielectric loss tangent ($\tan \delta$) at the same frequency)

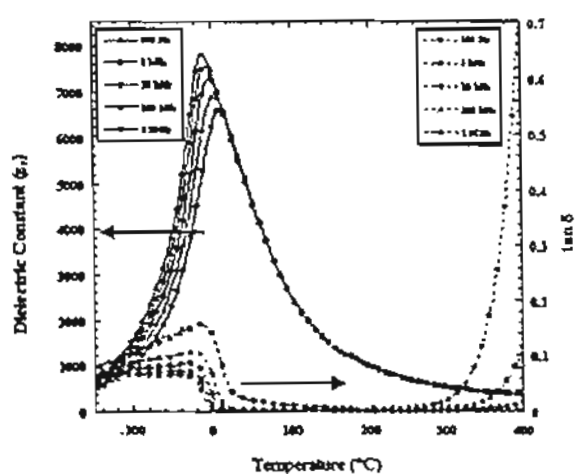


Figure 1. (d) Temperature and frequency dependences of dielectric properties of PMN ceramic (dotted lines indicate data for the dielectric loss tangent ($\tan \delta$) at the same frequency)

predominantly relaxor-like ceramics. It should also be noted here that the dielectric properties in all ceramics increase significantly at high temperature as a result of thermally activated space charge conduction.

More importantly, as shown in Table 2 since the transition temperature of PMN is very low (-8°C at 1 kHz) and its maximum dielectric constant is very high (~ 7600 at 1 kHz), it is also expected to observe that the transition temperature

Table 2. Curie temperature and dielectric properties of PZT-PMN ceramics (1 kHz).

Ceramic	T_c (°C)	Maximum Properties		Room Temp. Properties	
		ϵ_r	$\tan \delta$	ϵ_r	$\tan \delta$
PZT	*	> 29000	0.010	1100	0.006
0.1PMN - 0.9PZT	*	~ 3700	0.020	700	0.020
0.3PMN - 0.7PZT	160	3800	0.030	1400	0.030
0.5PMN - 0.5PZT	115	6600	0.045	2200	0.040
0.7PMN - 0.3PZT	71	11000	0.057	5600	0.057
0.9PMN - 0.1PZT	16	10700	0.077	10300	0.001
PMN	-8	7600	0.073	6000	0.001

* Not determinable as a result of measuring set-up.

decreases and the maximum dielectric constant increases with increasing amount of PMN in the system. This is clearly evident in Figure 2. Figure 3 shows that the transition temperature (at 1 kHz for this case) moves towards lower temperature almost linearly with the average rate of $\sim -2.4^\circ\text{C}/\text{mol}\%$ as the molar fraction of PMN in the composition increases. However, it is noted that this relationship does not cover the compositions 0.9 PZT - 0.1PMN and pure-phase PZT, which are expected to have the transition temperature near

400°C , shown in Figure 3 as open circles. The reason is not clearly known, but could be attributed to the pseudo-binary nature of this system, as described in the earlier publication (Yimnirun *et al.*, 2003), in which PZT and PMN do not form a solid solution, but rather a composite. Figure 4 shows an example of SEM micrographs demonstrating separated PZT (large) and PMN (small) grains. In this case, depending upon the composition, the properties of PZT or those of PMN strongly control the properties of the system.

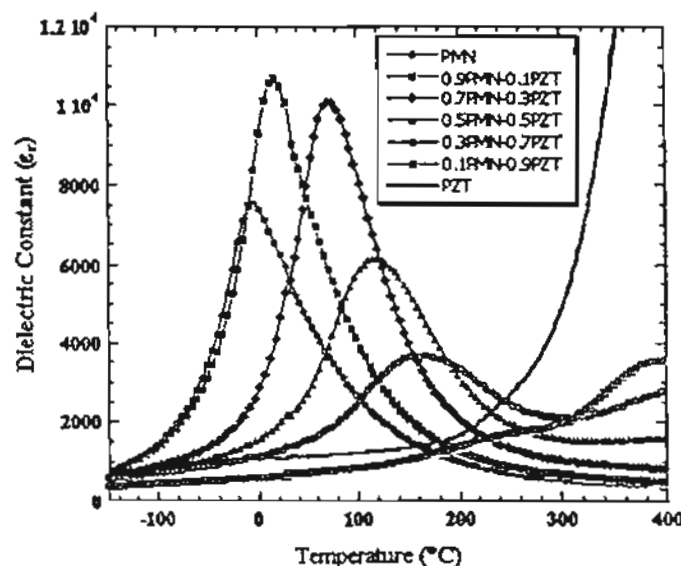


Figure 2. Temperature dependence of dielectric constant of $x\text{PZT}-(1-x)\text{PMN}$ ceramics (measured at 1 kHz)

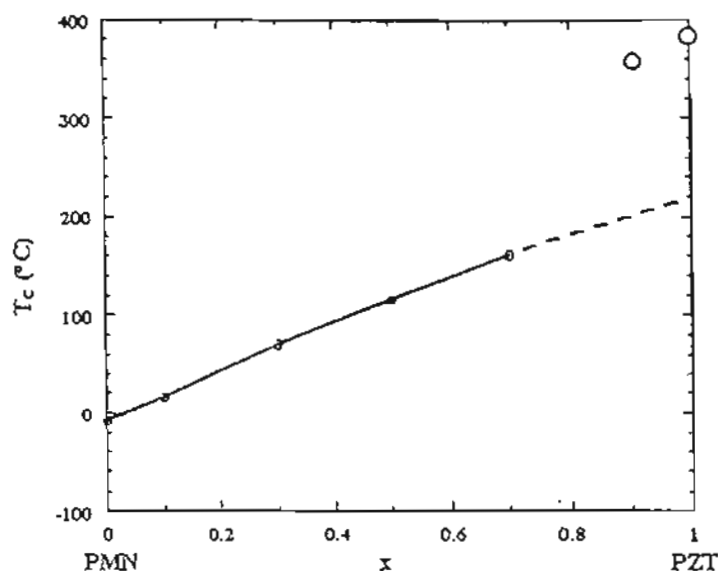


Figure 3. Curie temperature of x PZT - $(1-x)$ PMN ceramics (measured at 1 kHz) (Data for PZT and 0.1PMN - 0.9PZT (open circles) are estimated from references by Las *et al.* (2001) and Koval *et al.* (2003), respectively)

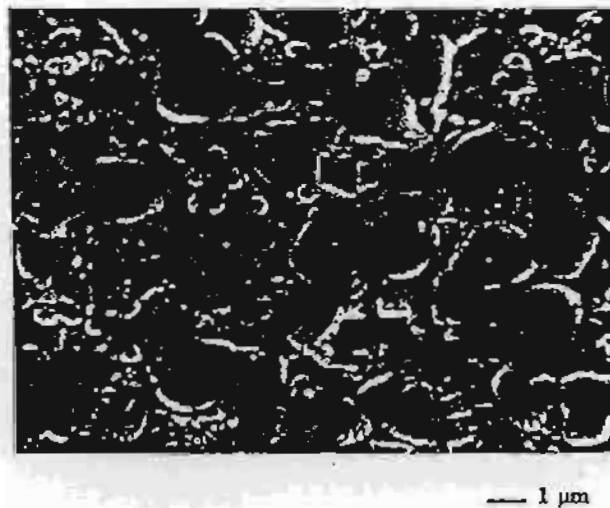


Figure 4. SEM micrograph of 0.5PZT - 0.5PMN ceramic

However, it should still be noted that the reasons for such behavior require further investigation.

Conclusion

The $x\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{10}\text{Nb}_{90})\text{O}_3$ (when $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$, and 1.0) ceramic composites are prepared from PZT and

PMN powders by a mixed-oxide method. The dielectric properties of the ceramics are determined as functions of both temperature and frequency with an automated dielectric measurement system. The measurement takes place over the temperature range of -150°C and 400°C with measuring frequency between 100 Hz and 1 MHz. The results indicate that the dielectric properties of the pure

Phase PZT and PMN follow that of normal and relaxor ferroelectric behaviors, respectively. The dielectric behaviors of the 0.9PZT - 0.1PMN and 0.7PZT - 0.3PMN ceramics are more those of normal ferroelectrics, while the other compositions are obviously those of relaxor ferroelectrics. It is also observed that the transition temperature decreases and the maximum dielectric constant increases with increasing amount of PMN in the system. Most importantly, this study shows that the dielectric properties of the PZT-PMN ceramics are not linearly dependent of the amount of the end members over the whole compositional range of PZT-PMN as a result of the composite nature of the materials.

Acknowledgements

The authors would like to express their gratitude for financial supports from Professor Dr. Nath Bhamornprawat Foundation, Faculty of Science, Chiang Mai University and the Thailand Research Fund (TRF).

References

- Baertling, G.H. 1999. Ferroelectric ceramics: history and technology. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(4): 797-818.
- He, L.X., Gao, M., Li, C.E., Zhu, W.M., and Yan, H.X. 2001. Effects of Cr_2O_3 addition on the piezoelectric properties and microstructure of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_y(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x-y}\text{O}_3$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21: 703-709.
- Jiang, Q. 1992. Electrically induced fatigue effects and reliability in piezoelectric and electrostrictive ceramics. Ph.D. Thesis. The Pennsylvania State University, USA.
- Koval, V., Alemany, C., Briancin, J., and Brunckova, H. 2003. Dielectric properties and phase transition behavior of $x\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ ceramic systems. *J. Electroceramics*, 10: 19-29.
- Koval, V., Alemany, C., Briancin, J., Brunckova, H. and Saks, K. 2003. Effect of PMN modification on structure and electrical response of $x\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ ceramic systems. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23: 1157-1166.
- Las, W. C., Spagnol, P. D., Zaghet, M. A., and Cilense, M. 2001. Electrical characterization of lead zirconate titanate prepared by organic solution route. *Ceram. Int.*, 27: 367-372.
- Park, S.E. and Shrout, T.R. 1997. Relaxor-based ferroelectric single crystals for electromechanical actuators. *Mater. Res. Innovations*, 1: 20-25.
- Shaw, J.C., Liu, K.S., and Lin, L.N. 1993. Dielectric behavior at morphotropic phase boundary for PMN-PZT ceramics. *Scripta Mater.*, 29(7): 981-986.
- Swartz, S.L. and Shrout, T.R. 1982. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. *Mater. Res. Bull.*, 17: 1245-1250.
- Yimnirun, R., Ananta, S., Meechoowas, E., and Wonsaenmai, S. 2003. Effect of uniaxial stress on dielectric properties of lead magnesium niobate-lead zirconate titanate ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36: 1615-1619.

ภาคผนวก ฅ

Accepted Manuscript

Yimnirun R, Meechoowas E, Ananta S, Tunkasiri T. Mechanical properties of xPMN-(1-x)PZT ceramic systems, *Chiang Mai University Journal* in press

Mechanical Properties of x PMN-(1- x)PZT Ceramic Systems

Rattikorn Yimnirun*, Ekarat Meechoowas, Supon Ananta and Tawee Tunkasiri

Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University,

Chiang Mai, 50200, Thailand

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

ABSTRACT

Most of earlier work on PMN-PZT ceramic systems has been mainly focused on processing and electrical properties, while knowledge on mechanical properties is scarce. This article describes for the first time mechanical properties of the PMN-PZT ceramic systems. The (x) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1-x)$ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (when $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$, and 1.0) ceramics are prepared from respective starting materials by a conventional mixed-oxide method. A combination of the Knoop and Vickers indentation techniques is employed to determine the mechanical properties of the ceramics. It is found that the Vickers hardness of the ceramics varies between 5.28 and 7.75 GPa while the Young's modulus values range from 65.9 to 99.6 GPa. The fracture toughness of 2.03 to 3.42 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ is obtained from the ceramics tested. In general, it is observed that the mechanical properties of the ceramic systems are largely controlled by those of PMN ceramics.

Key words: PMN-PZT ceramics, mixed-oxide method, mechanical properties.

INTRODUCTION

With distinct characteristics, lead magnesium niobate ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ or PMN) and lead zirconate titanate ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ or PZT) ceramics have been employed extensively in different types of actuator and transducer applications (Cross, 1987; Xu, 1991). As a prototypic relaxor ferroelectric, PMN has advantages of having very high dielectric constant and broader operating temperature range, especially over the room temperature range, as a consequence of the diffuse paraelectric-ferroelectric phase transition which takes place in the vicinity of room temperature. In addition, as a result of their unique microstructural features, PMN ceramics exhibit low loss and non-hysteretic characteristics. However, the PMN ceramics have relatively low electromechanical coupling coefficients as compared to PZT. On the contrary to PMN, PZT ceramics have been utilized more in actuator and transducer applications due to their high electromechanical coupling coefficients near the morphotropic phase boundary (MPB) (Cross, 1987; Xu, 1991; Abe et al., 2000). However, PZT ceramics are fairly lossy as a result of their hysteretic behavior. This makes them unsuitable for applications that require high delicacy and reliability. Furthermore, PZT ceramics normally have very high Curie temperature (T_C) in the vicinity of 400 °C. Usually, many applications require that T_C is close to ambient temperature. Therefore, there is a general interest to reduce the T_C of PZT ceramics to optimize their uses. Forming a solid-solution of PZT and relaxor ferroelectrics has been one of the techniques employed to improve the properties of ferroelectric ceramics. With the complementary features of PMN and PZT, it is of special interest to investigate a solid-solution of PMN-PZT ceramics which are expected to possess more desirable features than single-phase PMN and PZT (Ouchi et al., 1965; Ouchi, 1968; Xu, 1991).

However, most of earlier studies on PMN-PZT ceramics have been focused on processing, dielectric and electrical properties of the system. It is then of interest to examine the mechanical properties of the ceramic systems (Shilnikov et al., 1999; He et al., 2001; Stringfellow et al., 2002). The mechanical properties of the PMN-PZT systems require a special attention because these ceramics are usually used under an influence of stress in most of the actuator and transducer applications (Murty et al., 1992; Yoo et al., 1998). Thus, this study is undertaken to investigate for the first time the mechanical properties of the PMN-PZT ceramic systems.

MATERIALS AND METHODS

The $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramics are prepared from PMN and PZT powders by a mixed-oxide method. Detailed procedures of each preparation step are described elsewhere (Yimnirun et al., 2003). Perovskite-phase PMN powders are obtained via a well-known columbite method (Swartz and Shrout, 1982). In this method, the magnesium niobate powders are first prepared by mixing starting MgO and Nb_2O_5 powders and then calcined to form a so-called columbite powder (MgNb_2O_6). The columbite powders are subsequently ball-milled with PbO . After another calcination process, a perovskite-phase PMN is formed. PZT powders, on the other hand, are prepared by a more conventional mixed-oxide method. With a more conventional oxide-mixing route, PZT powders are prepared from PbO , ZrO_2 , and TiO_2 starting powders. These powders are ball-milled and later calcined to yield the PZT powders. The (x) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1-x) \text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (when $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$, and 1.0) ceramic systems are prepared from the starting PMN and PZT powders by a mixed-oxide method at various calcining conditions. The mixed powders are pressed hydraulically to

form disc-shaped pellets, 15 mm in diameter and 2 mm thick. The pellets are sintered in a covered alumina crucible filled with PZ powders to prevent lead loss. For optimization purpose, the sintering temperature is varied between 1000 °C - 1300 °C, depending upon the compositions.

The densities of the sintered ceramics are measured by Archimedes method from the specimens weighed in air, in water and the density of water. The phase formations of the sintered specimens are studied by XRD technique. The microstructure analyses are undertaken by a scanning electron microscopy (SEM: JEOL Model JSM 840A). Grain size is determined from SEM micrographs by a linear intercept method. A combination of the Knoop and the Vickers indentation techniques (Microhardness Testers: Model Matsuzawa MXT- α and Model Galileo Microscan-2) is used to determine various mechanical properties of the ceramics, such as the Vickers hardness (HV), the Young's modulus (E) and the fracture toughness (K_{Ic}).

With the indentation techniques used, the Vickers hardness (HV) is calculated from $(1.18185 \times 10^{10} \times P)/d^2$ relation, where P is the weight of the indenter used and d is the average length of the indented surface. Using the Knoop indentation technique, the Young's modulus (E) is determined from $\alpha \cdot HK \cdot (0.1407 - (b/a))$ relation, where α is the constant (0.45), HK is the Knoop hardness in GPa unit, and (b/a) is the ratio of the diagonal lengths of the indented surface. Finally, the fracture toughness (K_{Ic}) is determined from the microhardness tester (model Galileo Microscan-2) experiment and the K_{Ic} is then calculated from $0.016(E/HV)^{1/2}(P/C^{3/2})$ relation, where E and HV are the values obtained earlier, P is the indenter weight (in a unit of MPa), and C is the length of the fracture (in a unit of meter) (Meechoowas, 2002).

RESULTS AND DISCUSSION

The phase formation behavior of the sintered ceramics is revealed by an XRD method. The XRD patterns, shown in Figure 1, indicate that PZT ceramic is identified as a material with a perovskite structure having tetragonal symmetry (JCPDS card no.33-784) while PMN ceramic is a perovskite material with a cubic symmetry (JCPDS card no. 81-0861). All PMN-PZT ceramic composites exhibit pseudocubic crystal structure, as reported in previous investigations (Ouchi et al., 1965; Ouchi, 1968). However, some impurity phases ($\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and MgO) are also observed in the ceramics with $x > 0.1$. These impurities phases are believed to precipitate mostly on the surface areas of the specimens (Park et al., 2001). Further XRD investigation at different depths of the specimens reveals that the impurities diminish in the interior areas of the specimens.

The SEM micrographs of $x\text{-PMN} - (1-x)\text{-PZT}$ ceramics, sintered at 1150°C , are shown in Figure 2. Clearly, the morphology of the grains is composition-dependent and shows mixed features of the two end-members. PZT and PMN ceramics exhibit more uniform microstructure than those of the PMN-PZT ceramics. It should be noted that some of the grains are observed to be in irregular shapes with some open pores. This is a result of a Pb-loss during the sintering process. Grains of the PMN ceramics are mostly in spherical-like shape, while those of the secondary pyrochlore phase ($\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) exhibit a pyramidal morphology. The SEM micrographs also reveal that the PMN-PZT ceramics with $x = 0.1$ and $x = 0.3$ contain very small and loosely-bonded grains. This clearly suggests that the two compositions are not well sintered.

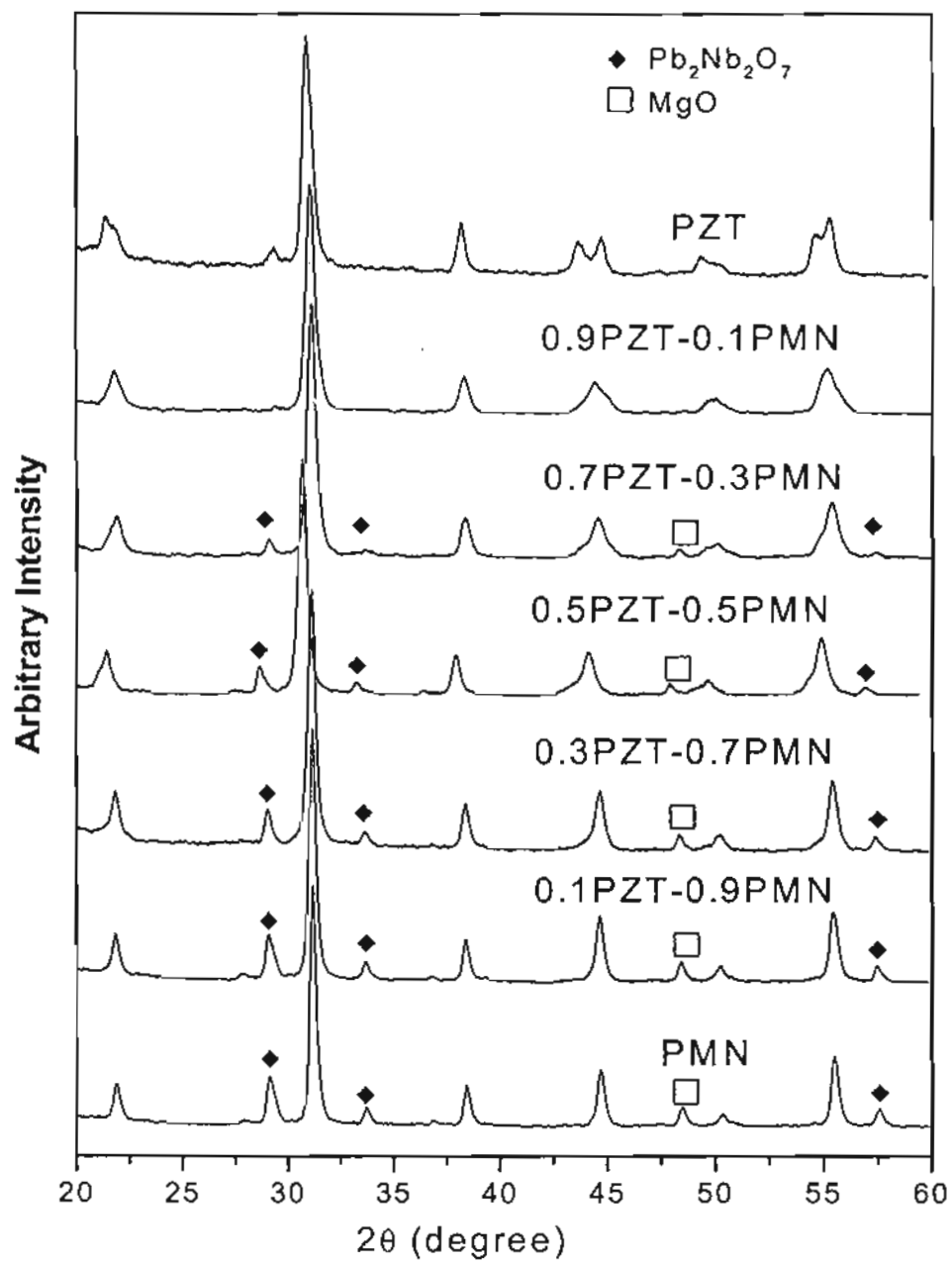
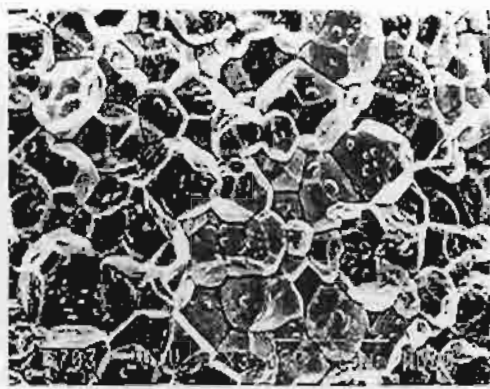
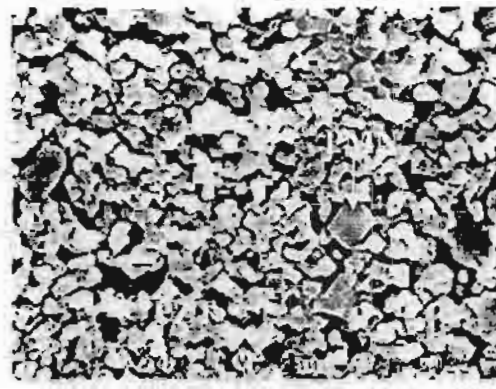


Figure 1. XRD patterns of x -PMN - $(1-x)$ -PZT ceramics.



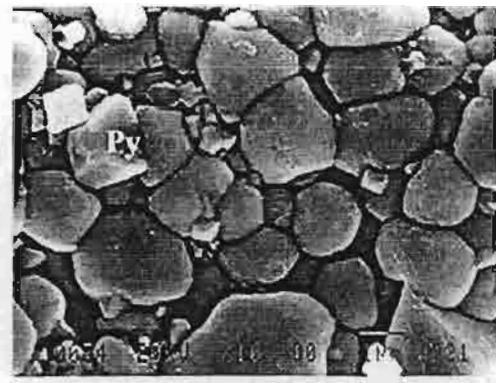
(a)



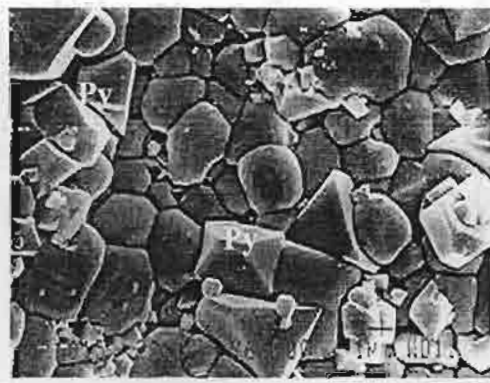
(b)



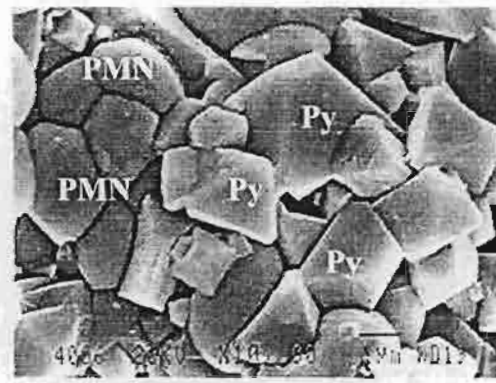
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 2. SEM micrographs of ceramics sintered at 1150 °C: (a) PZT; (b) 0.1PMN-0.9PZT; (c) 0.3PMN-0.7PZT; (d) 0.7PMN-0.3PZT; (e) 0.9PMN-0.1PZT; and (f) PMN (Py indicates Pyrochlore Phase).

As listed in Table 1, the average grain size varies considerably from 1.40 μm to 5.23 μm . It should also be noted that the average grain size of all mixed compositions is much smaller than that of the end members. The reason for the smaller grain sizes is not clearly understood, but this may be a result of PMN's role as a grain-growth inhibitor in the PMN-PZT systems.

Table 1. Summary of physical data and optimum mechanical properties for a given composition of $x\cdot\text{PMN} - (1-x)\cdot\text{PZT}$ ceramics.

Composition	Density	Average Grain Size	Vickers Hardness	Young's Modulus	Fracture Toughness
	(g/cm^3)	(μm)	(HV) (GPa)	(E) (GPa)	(K_{Ic}) ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
PZT	7.59 ± 0.11	5.23	5.28 ± 0.49	65.9 ± 2.6	2.48 ± 0.12
0.5PZT-0.5PMN	7.86 ± 0.05	1.90	7.16 ± 0.28	82.4 ± 9.4	3.42 ± 0.26
0.3PZT-0.7PMN	7.87 ± 0.07	1.40	7.28 ± 0.33	99.6 ± 6.1	3.03 ± 0.29
0.1PZT-0.9PMN	7.90 ± 0.09	1.50	7.13 ± 0.37	89.3 ± 9.4	2.03 ± 0.24
PMN	7.82 ± 0.06	3.25	7.75 ± 0.18	84.3 ± 5.6	2.84 ± 0.10

Table 1 also summarizes the optimum mechanical properties for a given composition of $x\cdot\text{PMN} - (1-x)\cdot\text{PZT}$ ceramics, evaluated by the Knoop and the Vickers indentation techniques. It should be mentioned that the mechanical properties of 0.1PMN- 0.9PZT and 0.3PMN- 0.7PZT ceramics are not available. As a result of their low densities, the mechanical properties of the 0.1PMN- 0.9PZT and 0.3PMN- 0.7PZT ceramics are not quantifiable. The Vickers hardness (HV) of PMN is found to be highest (7.75 GPa) among the ceramics tested. It is also of interest to observe that all the mixed compositions

exhibit much larger hardness value (7.13-7.16 GPa) than that of pure PZT (5.28 GPa). This clearly indicates that PMN addition enhances the hardness of ceramics in PMN-PZT system, as the Vickers hardness value increases from 5.28 GPa in PZT ceramic to 7.28 GPa in 0.7PMN-0.3PZT ceramic. This could be attributed to the facts that hardness is a material's surface property and that there are some mechanically-hard materials (MgO and $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) precipitating on the surfaces of the mixed compositions, as described in earlier discussions.

Similarly, the Young's modulus (E) of the PMN and PMN-PZT ceramics (varying between 82.4 GPa and 99.6 GPa) is significantly higher than that of PZT ceramic, which is measured to be 65.9 GPa. However, an addition of PZT into PMN-PZT system results in an increase in the Young's modulus of the mixed compositions until the trace off is observed in 0.5PZT-0.5PMN ceramic when the density begins to drop due to loss of PbO during the sintering process. The reason for this observation is somewhat linked to the density of these ceramics. As seen in Table 1, ceramics with higher density possess comparatively higher value of the Young's modulus.

The fracture toughness (K_{Ic}) of these ceramics is more difficult to understand because it depends on many factors, for instance grain size and morphology, crystal structure and phase and pore size and distribution. However, it is generally observed that except for the 0.9PMN-0.1PZT composition, the fracture toughness of the mixed compositions (3.42 and 3.03 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ for 0.5PMN-0.5PZT and 0.7PMN-0.3PZT, respectively) is higher than that of PMN and PZT ceramics, reported as 2.84 and 2.48 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). This could very well be a result of a fracture-inhibition effect by the mechanically- and physically-different components in the mixtures.

Generally, it can be stated that the mechanical properties of the ceramic systems are largely controlled by those of PMN ceramics. It is also noticeable that PMN ceramics are mechanically-superior to PZT ceramics. Finally, it is of interest to observe that some of the ceramic systems exhibit better mechanical properties than those of the single-phase PMN or PZT. Intuitively, this can be attributed to a composite nature of the mixtures, in which some of the properties are enhanced by the presence of inclusions.

CONCLUSIONS

In this study, the $(x) \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1-x) \text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (when $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$, and 1.0) ceramic systems are prepared by a conventional mixed-oxide method at various processing conditions. Perovskite-phase PMN and PZT powders, prepared by a columbite route and a mixed-oxide route, respectively, are used as starting powders for the PMN-PZT ceramic systems preparation. Density measurements, XRD and SEM studies and mechanical properties tests indicate that PMN phase show very important roles in controlling the properties of the ceramic systems. Finally, it is clearly shown that the mechanical properties, e.g., Vickers hardness, Young's modulus and fracture toughness of the ceramics with mixed compositions are generally better than those of the end members.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to express their gratitude for financial supports from the Thailand Research Fund (TRF) and Professor Dr. Nuth Bhamornpravate's Foundation, Faculty of Science, Chiang Mai University.

REFERENCES

- Abe, Y., T. Yanagisawa, K. Kakegawa, and Y. Sasaki. 2000. Piezoelectric and dielectric properties of solid solution of PbZrO_3 - PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ system prepared by wet-dry combination method. *Solid State Commun.* 113 : 331-334.
- Cross, L.E. 1987. Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics.* 76 : 241-267.
- He, L.X., M. Gao, C.E. Li, W.M. Zhu, and H.X. Yan. 2001. Effects of Cr_2O_3 addition on the piezoelectric properties and microstructure of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_y(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x-y}\text{O}_3$ ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.* 21 : 703-709.
- Meechoowas, E. 2002. Compositions and mechanical property relationships in lead zirconate titanate/lead magnesium niobate ceramics. M.S. Thesis. Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand.
- Murty, K.V.R., S.N. Murty, K.C. Mouli, and A. Bhanumathi. 1992. Domain orientation and piezoelectric properties of Ag doped PMN-PZT ceramics. *Proceeding of the IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics.* 1 : 144-147.
- Ouchi, H. 1968. Piezoelectric properties and phase relation of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 ceramics with barium or strontium substitutions. *J. Am. Ceram. Soc.* 51(3) : 169-176.
- Ouchi, H., K. Nagano, and S.J. Hayakawa. 1965. Piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 solid solution ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 48(12) : 630-635.

- Park, J.H., K.H. Yoon, and D.H. Kang. 2001. Dielectric and electrical properties of preferentially (111) oriented Zr-rich $0.1\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.9\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films by chemical solution deposition, *Thin Solid Films*. 396 : 84-89.
- Shilnikov, A.V., A.V. Sopit, A.I. Burkhanov, and A.G. Luchaninov. 1999. Dielectric response of electrostrictive $(1-x)\text{PMN}$ - $x\text{PZT}$ ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.* 19 : 1295-1297.
- Stringfellow, S.B., S. Gupta, C. Shaw, J.R. Alcock, and R.W. Whatmore. 2002. Electrical conductivity control in uranium doped PbZrO_3 - PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ pyroelectric ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.* 22 : 573-578.
- Swartz, S.L. and T.R. Shrout. 1982. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. *Mater. Res. Bull.* 17 : 1245-1250.
- Xu, Y.H. 1991. Ferroelectric materials and their applications, University of California Los Angeles, North Holland.
- Yimnirun, R., S. Ananta, E. Meechoowas, and S. Wongsanmai. 2003. Effect of uniaxial stress on dielectric properties of lead magnesium niobate-lead zirconate titanate ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 : 1615-1619.
- Yoo, J. H., H.S. Yoon, Y.H. Jeong, and C.Y. Park. 1998. Piezoelectric characteristics of PMN-PZT ceramics for piezoelectric transformer. *Proceeding of the IEEE Ultrasonic Symposium*. 981-984.

ภาคผนวก ญ

Accepted Manuscript

Yimnirun R, Ananta S, Laoratanakul P. Ferroelectric properties of ceramics in lead zirconate titanate - lead magnesium niobate systems, *Chiang Mai University Journal* in press

Ferroelectric Properties of Ceramics in Lead Zirconate Titanate - Lead Magnesium Niobate System

Rattikorn Yimnirun^{1*}, Supon Ananta¹, and Pitak Laoratakul²

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

²National Metal and Materials Technology Center, Pathumtani 12010 Thailand

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

ABSTRACT

The ferroelectric and piezoelectric properties of $x\text{PZT}-(1-x)\text{PMN}$ were measured by means of a modified Sawyer-Tower circuit and LVDT strain gage, and d_{33} -meter, respectively. The P - E hysteresis loop measurements demonstrated that the ferroelectric properties of the ceramics in PZT-PMN system changed gradually from the normal ferroelectric behavior in PZT ceramic to the relaxor ferroelectric behavior in PMN ceramic. The s - E relations showed a so-called "butterfly" curve in some compositions, while the relation was of a quadratic electrostrictive nature in the PMN ceramic. Finally, the piezoelectric constant (d_{33}) decreased from, in the units of pm/V , 280 in piezoelectric PZT ceramic to less than 5 in electrostrictive PMN ceramic.

Key words: PZT-PMN , ferroelectric properties, hysteresis loops

INTRODUCTION

Lead-based perovskite-type solid solutions consisting of the ferroelectric and relaxor materials have attracted a growing fundamental and practical interest because of their excellent dielectric, piezoelectric and electrostrictive properties which are useful in actuating and sensing applications (Koval et al., 2003). Among the lead-based complex perovskites, lead zirconate titanate ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ or PZT) and lead magnesium niobate ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ or PMN) ceramics have been investigated extensively, both from academic and commercial viewpoints (Cross, 1996; Haertling, 1999). These two types of ceramics possess distinct characteristics that in turn makes each of them suitable for different applications. With the complementary features of PZT and PMN described in many publications (Wongsaenmai et al., 2003; Yimnirun et al., 2003), the solid solutions between PZT and PMN are expected to combine the properties of both normal ferroelectric PZT and relaxor ferroelectric PMN, which could exhibit better piezoelectric and dielectric properties than those of the single-phase PZT and PMN. Furthermore, the properties can also be tailored over a wider range by changing the compositions to meet the strict requirements for specific applications (Cross, 1987; He et al., 2001). In recent years, there have been several investigations on PZT-PMN system (Shilnikov et al., 1999; Burkhanov et al., 2000; Koval et al., 2003-a). However, these previous works have focused only on a few compositions in the vicinity of the morphotropic phase boundary and of the end members. Therefore, the overall purpose of this study was to determine the dielectric and ferroelectric properties of ceramics in the $x\text{PZT}-(1-x)\text{PMN}$ (when $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$, and 1) binary system in the hope to gain some insights for possible applications. This article presents the ferroelectric properties of ceramics in this binary system.

MATERIALS AND METHODS

The $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramic composites were prepared from PZT and PMN powders by a mixed-oxide method. PZT powders were prepared by a more conventional mixed-oxide method, while perovskite-phase PMN powders were obtained via a well-known columbite method. The $(x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (when $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$, and 1.0) ceramic composites were then prepared from the starting PZT and PMN powders by a mixed-oxide method at various processing conditions. The detailed descriptions of ceramics processing and characterizations were presented thoroughly in the earlier publications (Wongsaenmai et al., 2003; Yimmirun et al., 2003).

For ferroelectric properties characterizations, the sintered samples were lapped to obtain parallel faces, and the faces were then coated with silver paint as electrodes. The samples were heat-treated at $750\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 min to ensure the contact between the electrodes and the ceramic surfaces. The samples were subsequently poled in a silicone oil bath at a temperature of $120\text{ }^\circ\text{C}$ by applying a dc field of 25 kV/cm for 30 min and field-cooled to room temperature.

The ferroelectric hysteresis (P-E) loops were characterized by using a computer controlled modified Sawyer-Tower circuit. The high voltage was applied to samples by a bipolar amplifier (Kepco BOP 1000M) and a high voltage AC amplifier (Trek 610C) with the input signals with a frequency of 0.1 Hz from a lock-in amplifier (Stanford Research System SRS 830). In addition, the strain-field (s-E) loops were also determined simultaneously by the same system, in which the strain was measured

with a linear variation differential transformer (LVDT) strain gage (Radiant Technologies). The detailed description of this system has been described elsewhere (Jiang, 1992). Furthermore, the piezoelectric d_{33} constant of the poled ceramics (after 24 h aging at room temperature) was measured at 100 Hz by a piezoelectric d_{33} -meter (Channel Berlincourt d_{33} -meter).

RESULTS AND DISCUSSION

The experimental results on physical properties, the phase formation behavior and microstructure features of all the sintered ceramics have been discussed extensively in earlier publications (Wongsaenmai et al., 2003; Yimnirun et al., 2003). Hence, these results will not be shown here. However, it should be mentioned that the sintered ceramics were mainly in perovskite phase with tetragonal, cubic and pseudo-cubic crystal structure for PZT, PMN and all PZT-PMN ceramic composites, respectively. Table 1 summarizes the density, average grain-size and dielectric properties for all ceramic compositions.

Table 1. Characteristics of PZT-PMN ceramics with optimized processing conditions.

Ceramic	Density (g/cm ³)	Grain Size Range (μ m)	Average Grain Size (μ m)	Maximum ϵ_r (1 kHz)	T_c (°C)
PZT	7.59 \pm 0.11	2-7	5.23	>29,000	> 400
0.1PMN-0.9PZT	6.09 \pm 0.11	0.5-2	0.80	3,700	~ 390
0.3PMN-0.7PZT	7.45 \pm 0.10	0.5-3	1.65	3,800	160
0.5PMN-0.5PZT	7.86 \pm 0.05	0.5-5	1.90	6,600	115
0.7PMN-0.3PZT	7.87 \pm 0.07	1-4	1.40	11,000	71
0.9PMN-0.1PZT	7.90 \pm 0.09	1-4	1.50	10,700	16
PMN	7.82 \pm 0.06	2-4	3.25	7,600	-8

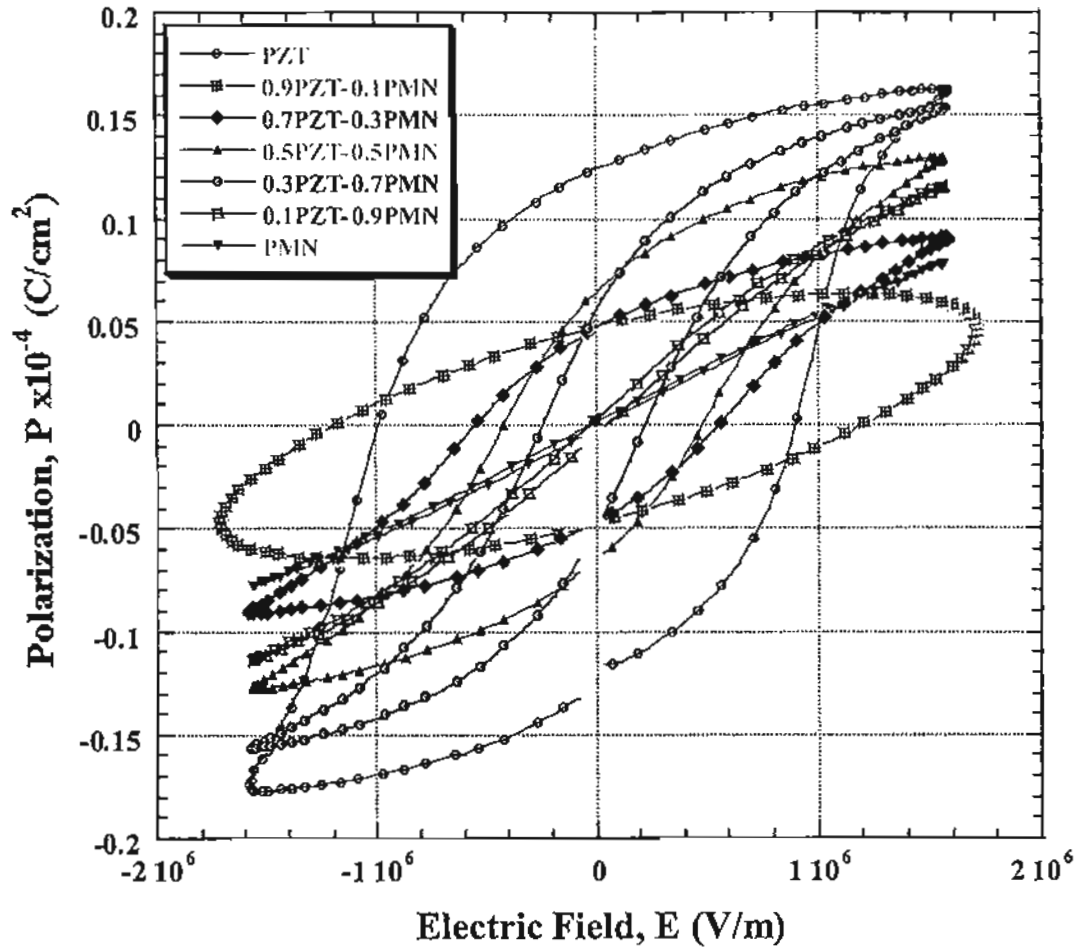


Figure 1. P-E hysteresis loops of xPZT-(1-x)PMN ceramics.

Figure 1 illustrates a series of polarization (P-E) hysteresis loops for the xPZT-(1-x)PMN ceramics. It is clearly evident that the shapes of P-E loops vary greatly with the ceramic compositions. The polarization loop of PZT is well-developed, showing large remnant polarization (P_r : remaining polarization when electric field is decreased to zero). The hysteresis loop is of a typical “square” form as a result of domain switching in an applied field. This is a typical characteristic of a phase that contains long-range interaction between dipoles in the ferroelectric micro-domain state (Koval et al., 2003-a). This confirms that PZT is of a normal ferroelectric phase. From the loop, the remnant polarization P_r and the coercive field E_C (indicating an electric field required to zero the polarization) are determined to be $12.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $10 \text{ kV}/\text{cm}$,

respectively, as listed in Table 2. When more PMN content is added to the system, the hysteresis curves become more of “slim” hysteresis loops, a characteristic of the suppressed ferroelectric interaction (Koval et al., 2003-a). This is typically found in the relaxor ferroelectrics with polar nano-regions. These results clearly indicate that an addition of PMN induces the relaxor behaviors of PMN into the PZT-PMN ceramic system. This also has resulted in the decrease in the values of both P_r and E_C , as seen in Table 2. Furthermore, the piezoelectric constant (d_{33}) also significantly decreases with increasing PMN content in the system. This is intuitively understandable from the decrease of the polarization in the ceramics and also from the fact that PMN is electrostrictive (the second harmonic property, in contrast to the first harmonic nature of piezoelectric ceramics, such as PZT). Therefore, it can be concluded that the ferroelectric properties of the ceramics in PZT-PMN system move gradually from the normal ferroelectric state in PZT to the relaxor ferroelectric state in PMN. It is also of interest to observe that the hysteresis loop of 0.9PZT-0.1PMN ceramic is not fully saturated. This is probably due to the limited capability of the measuring set-up used. However, it is expected that this composition should possess better ferroelectric properties, as reported in recent publication (Koval et al., 2003).

Table 2. Ferroelectric and piezoelectric properties of PZT-PMN ceramics.

Ceramic	P_r	E_C	d_{33}
	($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	(kV/cm)	(pm/V)
PZT	12.5	10	280
0.1PMN-0.9PZT	5	12	40
0.3PMN-0.7PZT	4.5	5.5	63
0.5PMN-0.5PZT	6.5	4.5	41
0.7PMN-0.3PZT	5.2	2.3	12
0.9PMN-0.1PZT	-	-	1
PMN	-	-	4

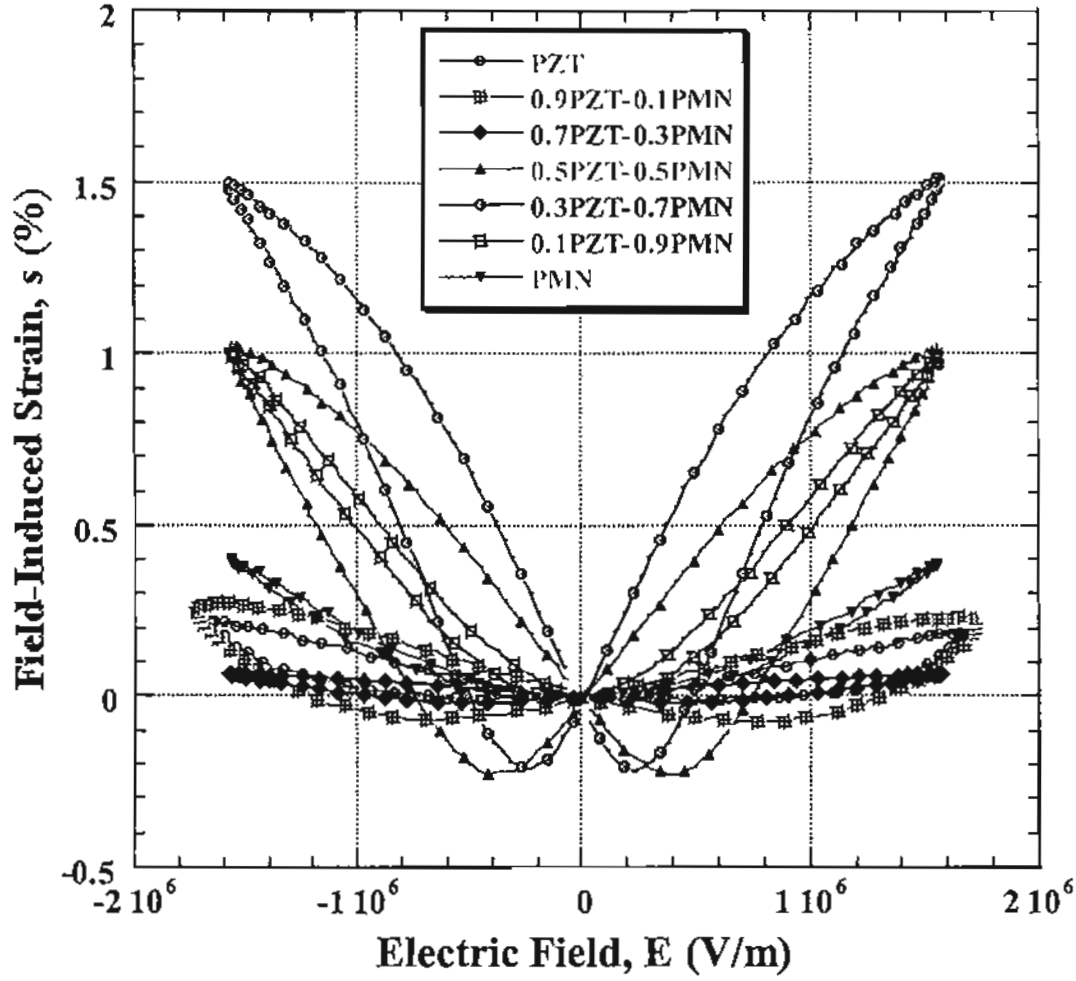


Figure 2. s-E relations of xPZT-(1-x)PMN ceramics.

The relationships between the field-induced strain (s) and the applied electric field (E) for the xPZT-(1-x)PMN ceramics are shown in Figure 2. The results show so-called “butterfly” curves, which are characteristics of ferroelectric materials in which an external field causes a domain switching mechanism that in turn creates strain in the material. In Figure 2, there are three distinct groups of s-E relationship. The first group is PMN and 0.1PZT-0.9PMN ceramics with slim loops, which follow quadratic relation at low field. This group signifies the electrostrictive relaxors. The second group consists of 0.3PZT-0.7PMN and 0.5PZT-0.5PMN ceramics with the large butterfly curves, a sign of more piezoelectric behavior. PZT-riched ceramics make up

the last group, in which more open and larger butterfly curves are expected. However, the results obtained indicate that these ceramics are not fully poled due to limited capability of the set-up used.

CONCLUSIONS

The ferroelectric and piezoelectric properties of $x\text{PZT}-(1-x)\text{PMN}$ (when $x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$, and 1.0) ceramics prepared by a conventional mixed-oxide method were measured by means of a modified Sawyer-Tower circuit and LVDT strain gage, and d_{33} -meter, respectively. From the P-E hysteresis loop, it was shown that the ferroelectric properties of the ceramics in PZT-PMN system moved gradually from the normal ferroelectric state in PZT ceramic, with large P_r and E_C values, to the relaxor ferroelectric state in PMN ceramic. The s-E relations showed a so-called “butterfly” curve in some compositions, while the relation was of a quadratic electrostrictive nature in the PMN ceramic. Finally, the piezoelectric constant (d_{33}) decreased from, in the units of pm/V, 280 in piezoelectric PZT ceramic to less than 5 in electrostrictive PMN ceramic.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to express their gratitude for financial supports from Professor Dr. Nuth Bhamornprawat Foundation, Faculty of Science, Chiang Mai University and the Thailand Research Fund (TRF).

REFERENCES

- Burkhanov, A.I., A.V. Shilnikov, A.V. Sopit, and A.G. Luchaninov. 2000. Dielectric and electromechanical properties of (1-x)PMN-xPZT ferroelectric ceramics. *Phys. Solid State*. 42(5) : 936-943.
- Cross, L.E. 1987. Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*. 76 : 241-267.
- Cross, L. E. 1996. Review: ferroelectric materials for electromechanical transducer applications. *Mater. Chem. Phys.* 43 : 108-115.
- Haertling, G. H. 1999. Ferroelectric ceramics: history and technology. *J. Am. Ceram. Soc.* 82(4) : 797-818.
- He, L.X., M. Gao, C.E. Li, W.M. Zhu, and H.X. Yan. 2001. Effects of Cr_2O_3 addition on the piezoelectric properties and microstructure of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_y(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x-y}\text{O}_3$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 : 703-709.
- Jiang, Q. 1992. Electrically induced fatigue effects and reliability in piezoelectric and electrostrictive ceramics. Ph.D. Thesis. The Pennsylvania State University, USA.
- Koval, V., C. Alemany, J. Briancin, and H. Brunckova. 2003. Dielectric properties and phase transition behavior of xPMN-(1-x)PZT ceramic systems. *J. Electroceramics*. 10 : 19-29.
- Koval, V., C. Alemany, J. Briancin, H. Brunckova, and K. Saksl. 2003-a. Effect of PMN modification on structure and electrical response of xPMN-(1-x)PZT ceramic systems. *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 : 1157-1166.
- Shilnikov, A.V., A.V. Sopit, A.I. Burkhanov, and A.G. Luchaninov. 1999. The dielectric response of electrostrictive (1-x)PMN-xPZT ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 : 1295-1297.
- Wongsaenmai, S., S. Ananta, E. Meechoowas, and R. Yimnirun. 2003. Uniaxial stress dependence of dielectric properties of poled ceramics in lead magnesium niobate-lead zirconate titanate system. *Chiang Mai J. Science*. 30(2) : 81-93.
- Yimnirun, R., S. Ananta, E. Meechoowas, and S. Wonsaenmai. 2003. Effect of uniaxial stress on dielectric properties of lead magnesium niobate-lead zirconate titanate ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 : 1615-1619.

ภาคผนวก ก

Reprint

สุพัตรา วงศ์แสนใหม่, สุพล อนันดา และ รัตติกร ยิ้มนิรัญ, "อิทธิพลของความเค้นแบบ
แกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของสารเซรามิกในระบบ PMN-PZT ที่ผ่านการทำซ้ำ"
วารสารสงขลานครินทร์ วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ปีที่ 25 ฉบับที่ 5 (กันยายน-ตุลาคม
2546) หน้า 629-636



วารสาร

สงขลานครินทร์

วารสารวิชาการทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

ISSN 0125-3395

สำเนาพิมพ์จากวารสารสงขลานครินทร์ ฉบับวทท.
Reprint from Songklanakarin J. Sci. Technol.

กองบรรณาธิการวารสารสงขลานครินทร์ สำนักงานอธิการบดี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ตู้ ปณ. 102 อ.หาดใหญ่
จ.สงขลา 90110 โทร. (074) 211-030 ต่อ 2983 โทรสาร (074) 212837 E-mail : ksasiton@ratree.psu.ac.th
Editorial Board Songklanakarin J. Sci. Technol., President's Office, Prince of Songkla University,
P.O. Box 102, Hat Yai, Songkhla 90110 Thailand Tel. (66-74) 211-030 Ext. 2983, Fax. (66-74) 212837
E-mail : ksasiton@ratree.psu.ac.th

อิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กตริก ของสารเซรามิกในระบบ PMN-PZT

สุพัตรา วงศ์แสนใหม่¹ สุพล อนันตา² และ รัตติกร ยิ้มนิรันดร์³

Abstract

Wongsaenmai, S., Ananta, S. and Yimniran, R.

Effects of uniaxial stress on dielectric properties of ceramics
in PMN-PZT system

Songklanakarin J. Sci. Technol., 2003, 25(5) : 629-636

In this study, effects of uniaxial stress on the dielectric properties of ceramics in PMN-PZT system were investigated. The ceramics with a formula $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 \cdot (x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ or $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PZT}$ when $x = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7$ and 1.0 were prepared by a conventional mixed-oxide method. Phase formation behavior of these ceramics was studied by an X-ray diffraction (XRD) method. In addition, other physical properties, e.g. firing shrinkage and density, were measured. The dielectric properties under the uniaxial stress of the poled PMN-PZT ceramics were observed at low and high-stress levels using a uniaxial compressometer. It was found that at low stress level (0-800 kPa) there was no significant change in the dielectric constant and the dielectric loss tangent with the applied stress. As the stress level was raised higher (0-5 MPa), changes of the dielectric constant with the applied stress were dependent on the ceramic compositions. On the other hand, changes of the dielectric loss tangent with the applied stress were independent of the ceramic compositions.

Key words : uniaxial stress, dielectric properties, PMN-PZT

Advanced Ceramics Research Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200 Thailand.

¹นักศึกษาระดับปริญญาโทสาขาวัดศาสตร์ ²Ph.D.(Materials Science), ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ³Ph.D.(Materials Science & Engineering)
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ อำเภอเมือง จังหวัดเชียงใหม่ 50200

Corresponding e-mail: spnuy@hotmail.com

รับต้นฉบับ 25 มีนาคม 2546 รับลงพิมพ์ 22 พฤษภาคม 2546

บทคัดย่อ

สุพัตรา วงศ์แสนใหม่ สุพล อนันตา และ รัตติกร ยัมนิรัญ
อิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของสารเซรามิก
ในระบบ PMN-PZT

ว. สงขลานครินทร์ วทท. 2546 25(5) : 629-636

ในการวิจัยนี้กล่าวถึงอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของสารเซรามิกในระบบ PMN-PZT ที่มีสูตรเป็น $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -(x) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7$ และ 1.0 ซึ่งเตรียมได้จากวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม โดยได้ทำการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสด้วยเทคนิค XRD และตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ เช่น ค่าการหดตัวหลังการเผาและความหนาแน่น และได้ศึกษาอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของสารเซรามิกที่ถูกทำขึ้นแล้ว โดยแบ่งเป็นความเค้นต่ำและความเค้นสูง พบว่าในช่วงความเค้นต่ำ (0-800 kPa) ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (dielectric loss tangent) กับความเค้นอย่างชัดเจน ในช่วงความเค้นสูงขึ้น (0-5 MPa) จะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับความเค้นขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของสารเซรามิก ในทางตรงกันข้ามค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกกับความเค้นมีการเปลี่ยนแปลงที่ไม่ขึ้นกับองค์ประกอบหลัก

ในปัจจุบันมีการประยุกต์ใช้งานสารเซรามิกเพโรอิเล็กตริกอย่างมาก โดยเฉพาะสารเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PMN) และสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ หรือ PZT) การสร้างตัวขับเคลื่อน (actuator) และตัวแปลง (transducer) โดยที่สารเซรามิก PMN และ PZT ต่างมีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกัน สารเซรามิก PMN มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง มีการสูญเสียพลังงานต่ำ (Zhao et al., 1999) แต่มีข้อเสียคือ มีอุณหภูมิคูรีต่ำ (Curie Temperature : T_c) (Ouchi, 1968) ในขณะที่สารเซรามิก PZT มีค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคู่ความสูงกว่าสารเซรามิก PMN (Abe et al., 2000) แต่มีการสูญเสียพลังงานค่อนข้างสูง (มีสมบัติฮิสเทอรีซิส) จากข้อดีและข้อเสียของสารเซรามิกทั้งสองประเภท จึงเป็นที่น่าสนใจว่าระบบรวมของสารทั้งสอง (PMN-PZT) จะสามารถรวมข้อดีและลดข้อเสียของสารในระบบเพื่อให้ได้สารเซรามิกที่มีสมบัติเหมาะสมที่จะนำไปใช้งานได้ดียิ่งขึ้น แต่ในการประยุกต์ใช้ใช้งานจริงโดยเฉพาะในการสร้างตัวขับเคลื่อนและตัวแปลงนั้น สารเซรามิกมักถูกนำไปใช้ภายใต้สภาวะความเค้น ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึงในการออกแบบอุปกรณ์และเลือกวัสดุให้เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งานนั้นๆ แต่โดยทั่วไปแล้วสมบัติต่างๆ มักถูกวัดในสภาวะที่ไม่มีความเค้น ซึ่งไม่ตรง

กับสภาพการใช้งานจริงจึงทำให้การคำนวณและออกแบบอุปกรณ์ผิดพลาดได้ ซึ่งได้มีงานวิจัยที่ให้ความสนใจถึงอิทธิพลของความเค้นต่อสมบัติต่างๆ ของสารเซรามิกในระบบอื่น ๆ เช่น PZT และ PMN-PT เป็นต้น (Zhao and Zhang, 1996) แต่งานวิจัยเกี่ยวกับ PMN-PZT ยังไม่เป็นที่ปรากฏ

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาถึงอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของสารเซรามิกในระบบ PMN-PZT เพื่อให้เกิดประโยชน์ต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานและเพิ่มประสิทธิภาพของอุปกรณ์

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการ

1. สารตัวอย่าง

การเตรียมสารเซรามิก PMN-PZT เริ่มจากการเตรียมผงด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม (conventional mixed-oxide method) ผง PZT มีสารตั้งต้นคือ เลดออกไซด์ (PbO) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) ด้วยอัตราส่วนของ $\text{Zr}:\text{Ti}$ เป็น 0.52:0.48 โดยเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850°C นาน 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการขึ้น/ลง 5°C /นาที ส่วนผง PMN เตรียมด้วยวิธีโคลัมไบต์ (columbite method) (Tandon, 1991) ซึ่งเป็น

วิธีการเตรียมแบบสองขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกเป็นการเตรียมผงแมกนีเซียมไนโอเบต (MgNb_2O_6) โดยใช้สารตั้งต้น MgO และ Nb_2O_5 เมาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลง $5^\circ\text{C}/\text{นาท}$ จากนั้นนำผงแมกนีเซียมไนโอเบตที่เตรียมได้รวมกับเลดออกไซด์แล้ว เมาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลง $5^\circ\text{C}/\text{นาท}$ เช่นกัน จะได้ผง PMN จากนั้นนำผง PMN และผง PZT มาผสมกันด้วยอัตราส่วนโดยโมลต่างๆ กัน จะได้ผง PMN-PZT แล้วทำการอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิก (Riken Seiki CO., LTD 137609) เพื่อให้ได้สารตัวอย่างเป็นรูปแผ่นกลม (disk) แล้วจึงนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิซินเตอร์นาน 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการขึ้น/ลง $5^\circ\text{C}/\text{นาท}$ อุณหภูมิซินเตอร์จะแตกต่างกันไป แล้วแต่ชนิดของสารคือ สาร PZT ใช้อุณหภูมิ 1250°C สาร PMN ใช้อุณหภูมิ 1150°C และสาร PMN-PZT ใช้อุณหภูมิ 1200°C ซึ่งสารเซรามิกที่เตรียมได้จะถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ซึ่งพบว่าสารเซรามิก PZT มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 33-0784 โดยมีโครงสร้างผลึกเป็น

แบบเตตระกอนอล ส่วนสารเซรามิก PMN มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สอดคล้องกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 81-0861 เป็นโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก และรูปแบบการเลี้ยวเบนของเซรามิก PMN-PZT นั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับองค์ประกอบของเซรามิก ดังแสดงใน Figure 1.

จากนั้นนำเซรามิกที่ได้มาตรวจสอบสมบัติทางกายภาพโดยคำนวณค่าร้อยละการหดตัวหลังการเผาและค่าความหนาแน่น ซึ่งแสดงใน Table 1 จะเห็นได้ว่าค่าความหนาแน่นและร้อยละการหดตัวหลังการเผาของสารเซรามิก PMN-PZT มีการเปลี่ยนแปลงที่ไม่ขึ้นกับอัตราส่วนโดยโมล

2. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

ในการศึกษาอิทธิพลของความดันแบบแกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของเลดเซอร์โคเนต โทเทเนต-เลดแมกนีเซียมไนโอเบต ได้ออกแบบและสร้างเครื่องมืออัดแรงเค้นแบบแกนเดียว (uniaxial compressometer) ดังแสดงใน Figure 2 ซึ่งสมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิกจะถูก

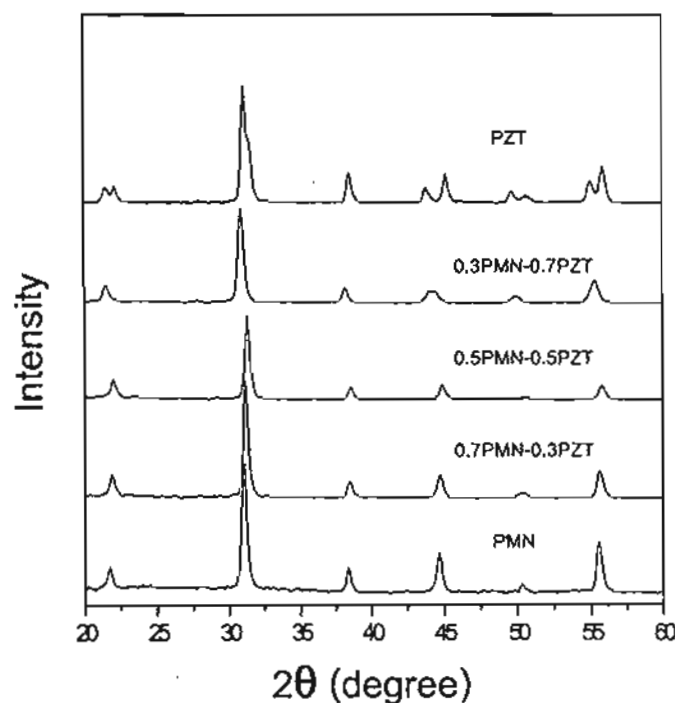


Figure 1. XRD diffraction patterns of PMN-PZT ceramics.

Table 1. Physics properties of PMN-PZT ceramics

สารเซรามิก	ค่าความหนาแน่น (กรัม/ซม ³)	ร้อยละของค่าความหนาแน่น เชิงทฤษฎี	ร้อยละการหดตัว โดยปริมาตร
PZT	7.66±0.05	95.67±0.62	39.58±0.04
0.3PMN-0.7PZT	7.56±0.12	93.87±1.48	39.06±0.11
0.5PMN-0.5PZT	7.18±0.05	88.79±0.61	38.83±0.12
0.7PMN-0.3PZT	6.10±0.17	75.14±2.09	35.97±0.35
PMN	6.54±0.07	80.09±0.86	37.60±0.20

วัดจากหัววัด (spring-loaded cell) ซึ่งถูกต่อกับ LCZ-meter (Hewlett Packard 4276A) และสามารถวัดค่าความจุของตัวเก็บประจุ (capacitance) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (dielectric loss tangent) ได้แล้วนำค่าความจุของตัวเก็บประจุมาคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) ดังสมการต่อไปนี้

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (1)$$

เมื่อ C คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุ, d และ A คือ ความหนาและพื้นที่หน้าตัดของสารเซรามิก ตามลำดับ

และ ϵ_0 คือ สภาพยอมของสุญญากาศมีค่า 8.854×10^{-12} F/m

ในการทดลองจะถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วน กล่าวคือ สภาวะความเค้นต่ำและสภาวะความเค้นสูงซึ่งในการทดลองภายใต้สภาวะความเค้นต่ำจะใช้อุปกรณ์ในการทดลองดังแสดงใน Figure 3 โดยใช้มวลอยู่ในช่วง 0-3500 กรัม ในการให้แรงอัดกับระบบโดยสามารถให้ความเค้นในช่วง 0-800 กิโลปาสกาล (kPa) และในการทดลองภายใต้สภาวะความเค้นสูงจะมีการใช้เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก (Riken Seiki CO., LTD 137609) ซึ่งต่อกับอุปกรณ์ดังแสดงใน Figure 4 ซึ่งให้ความเค้นในช่วง 0-5 เมกะปาสกาล (Mpa)

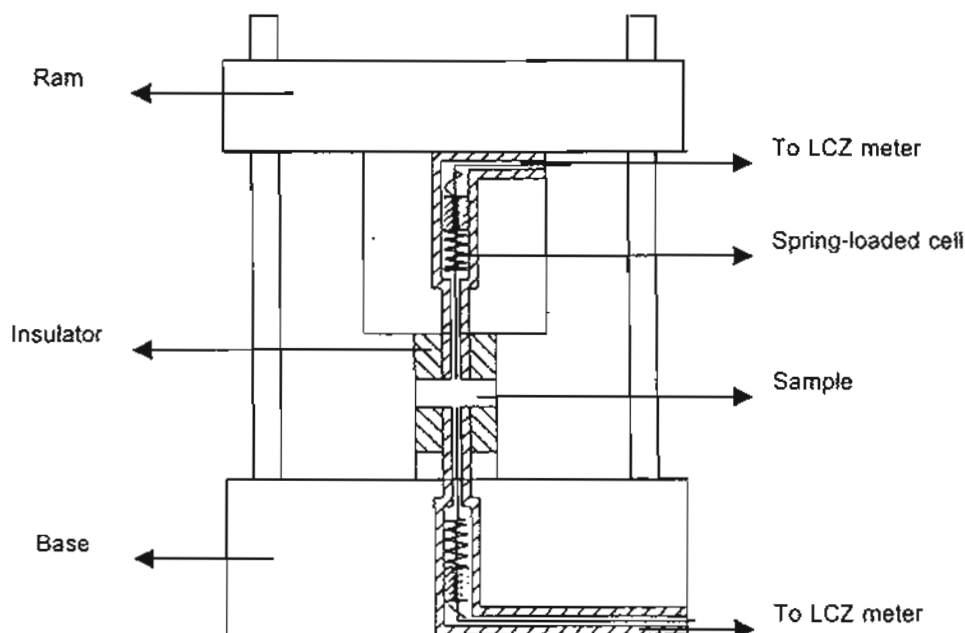


Figure 2. Schematic drawing of uniaxial compressometer.

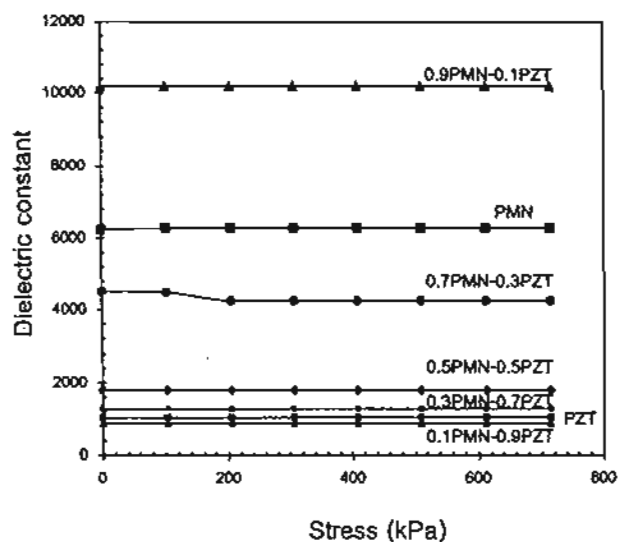


Figure 5. The stress dependence of dielectric constant on low stress (0-800 kPa).

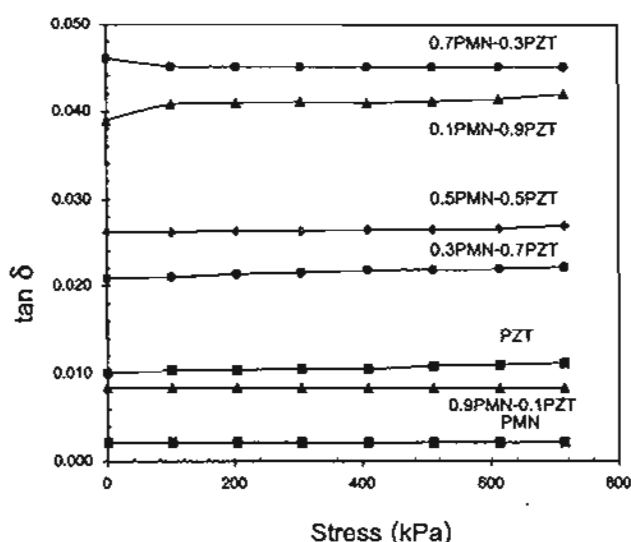


Figure 6. The stress dependence of dielectric loss tangent on low stress (0-800 kPa).

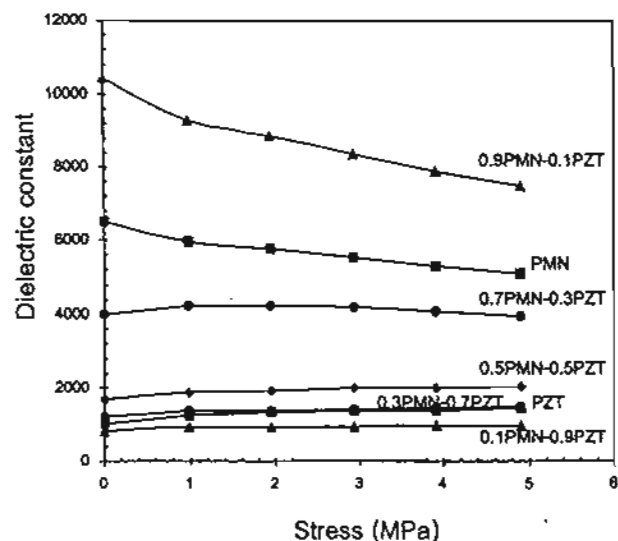


Figure 7. The stress dependence of dielectric constant on high stress (0-5 MPa).

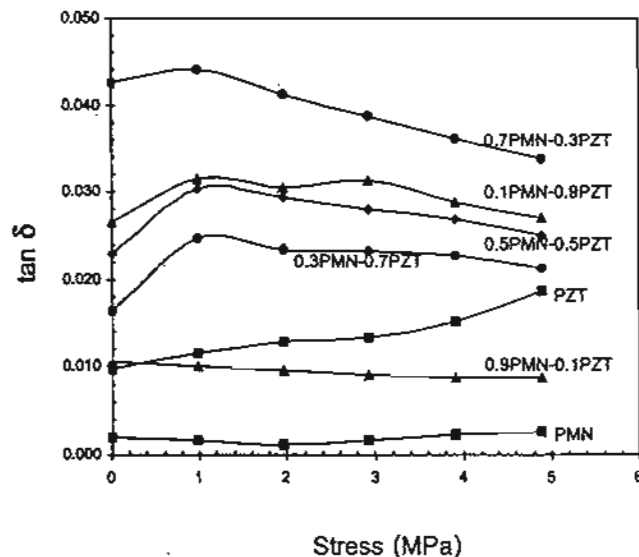


Figure 8. The stress dependence of dielectric loss tangent on high stress (0-5 MPa).

จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกลดลงเมื่อความเค้นสูงขึ้น และในกรณีสารเซรามิก PMN-PZT ที่มีสาร PZT เป็นองค์ประกอบหลัก (0.3PMN-0.7PZT 0.5PMN-0.5PZT และ 0.1PMN-0.9PZT) พบว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเพิ่มขึ้นเมื่อความเค้นเพิ่มขึ้น จะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสอดคล้องกับผลการทดลองที่ผ่านมา ซึ่งพบว่าสาร PZT มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกลดลงเมื่อความเค้น

เพิ่มขึ้น ขณะที่สาร PMN มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเพิ่มขึ้น (Zhao and Zhang, 1996) แต่สำหรับการเปลี่ยนแปลงของค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกกับความเค้นมีการเปลี่ยนแปลงไม่แน่นอน

ในการที่จะอธิบายการเปลี่ยนแปลงของสมบัติไดอิเล็กตริกกับความเค้นนั้น จะต้องเข้าใจถึงการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างของโดเมนภายใต้ความเค้น ซึ่งอาจจะ

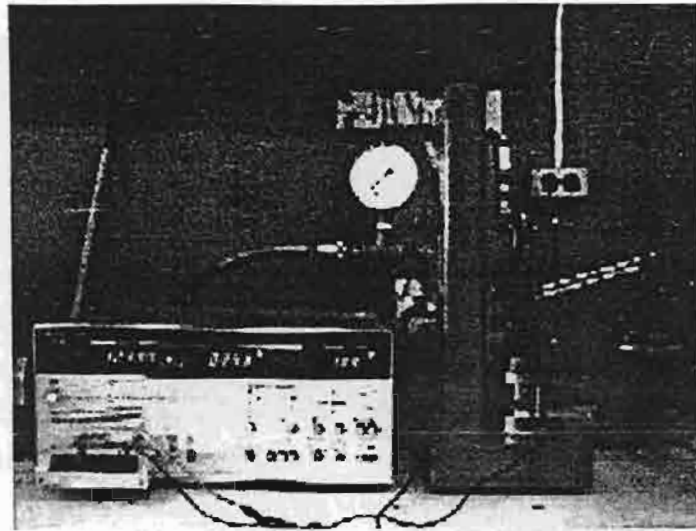


Figure 3. Experimental set up for studying the effect of low stress on dielectric properties of PMN-PZT.

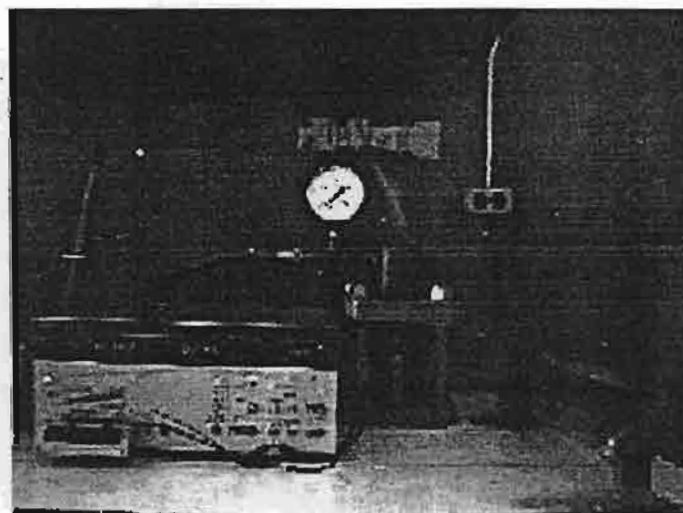


Figure 4. Experimental set up for studying the effect of high stress on dielectric properties of PMN-PZT.

ผลการทดลองและวิจารณ์

จากการทดลองภายใต้สภาวะความเค้นต่ำดังแสดงใน Figure 5 และ Figure 6 นั้น จะเห็นว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกตามความเค้นที่เพิ่มขึ้น ซึ่งในความเค้นระดับนี้ยังไม่มากพอที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงใดๆ

ในระดับจุลภาคในขณะที่ผลการทดลองภายใต้สภาวะความเค้นสูงแสดงใน Figure 7 และ Figure 8 พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกกับความเค้นอย่างเห็นได้ชัด โดยการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสามารถแบ่งเป็น 2 กรณี คือ กรณีสารเซรามิก PMN-PZT ที่มีสาร PMN เป็นองค์ประกอบหลัก (0.9PMN-0.1PZT และ 0.7PMN-0.3PZT)

เกิดในรูปการสลับทิศทางของโดเมน (domain switching) และการย้อนกลับของการเสื่อมอายุของโดเมน (de-aging) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์สำคัญที่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกภายใต้ความเค้นในสารเซรามิก PMN-PZT ที่มี PZT เป็นองค์ประกอบหลัก (Zhang *et al.*, 1997 และ Yang *et al.*, 2000-a) ส่วนในกรณีของสารที่มี PMN เป็นองค์ประกอบหลักนั้น ในการอธิบายจะมีความแตกต่างกันออกไป เนื่องจาก PMN เป็นสารที่มีสมบัติเป็นรีแลกเซอร์ (relaxor) ซึ่งภายในสารจะประกอบด้วยบริเวณที่เป็นสารไม่มีขั้ว (non-polar region) และบริเวณที่เป็นสารมีขั้วในระดับไมโคร (micro-polar region) ซึ่งในกรณีที่ทำการทดลองที่อุณหภูมิห้องทำให้บริเวณที่เป็นสารมีขั้วในระดับไมโครมีบทบาทมากกว่า ทำให้สามารถสังเกตได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของความเค้นในสารที่มี PMN เป็นองค์ประกอบหลัก (Yang *et al.*, 2000-b และ Zhao *et al.*, 1998) ส่วนในกรณีของการเปลี่ยนแปลงของค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกกับความเค้นนั้น สามารถอธิบายได้ง่ายกว่า โดยที่การเพิ่มขึ้นของค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกกับความเค้นในบางสารนั้นเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของการเคลื่อนที่ของผนังโดเมน (domain wall mobility) ในทางตรงกันข้ามกระบวนการย้อนกลับของการเสื่อมอายุ (de-aging) จะทำให้ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกลดลงเมื่อความเค้นเพิ่มขึ้นบางสาร (Yang *et al.*, 2000 และ Zhao *et al.*, 1998)

อย่างไรก็ตาม เป็นที่น่าสังเกตว่าสารเซรามิก 0.1 PMN-0.9PZT มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกกับความเค้นที่แตกต่างจากสารเซรามิก PMN-PZT อัตราส่วนอื่น ทั้งนี้เป็นเพราะว่าสารเซรามิกอัตราส่วนนี้ถูกเผาขึ้นเตอรีในช่วงอุณหภูมิไม่เหมาะสมจึงทำให้สามารถแน่นตัวได้น้อยกว่าสารเซรามิกอัตราส่วนอื่นหรือมีรูพรุนมาก จึงส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกภายใต้ความเค้นที่แตกต่างไป

สรุปผลการทดลอง

สารเซรามิก PMN-PZT ที่เตรียมได้มีสมบัติทางกายภาพที่เปลี่ยนแปลงไปตามสัดส่วนองค์ประกอบระหว่างเฟส PMN และ PZT ซึ่งเมื่อนำมาศึกษาอิทธิพลของความ

เค้นแบบแกนเดี่ยวต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของสารเซรามิก PMN-PZT ที่ถูกทำขึ้นแล้วพบว่าภายใต้สภาวะความเค้นต่ำจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกตามความเค้นที่เพิ่มขึ้น แต่ภายใต้สภาวะความเค้นสูงสำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกพบว่าสารเซรามิก PMN-PZT ที่มีสาร PMN เป็นองค์ประกอบหลักพบว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกลดลงเมื่อมีความเค้นเพิ่มขึ้น ในขณะที่สารเซรามิก PMN-PZT ที่มีสาร PZT เป็นองค์ประกอบหลักจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเพิ่มขึ้นเมื่อความเค้นเพิ่มขึ้น แต่ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกจะมีการเปลี่ยนแปลงที่ไม่ขึ้นกับองค์ประกอบหลัก ซึ่งการศึกษานี้ชี้ให้เห็นว่าความเค้นมีบทบาทต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของสารเซรามิก PMN-PZT อย่างชัดเจน

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ประจำปี 2544 และทุนส่งเสริมนักวิจัยรุ่นใหม่ ปี 2545 จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สวก.)

เอกสารอ้างอิง

- Abe, Y., Yanagisawa, Y., Kakagawa, K. and Sasaki, Y. 2000. Piezoelectric and Dielectric Properties of Solid Solution of PbZrO_3 - PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ System Prepared by Wet-Dry Combination Method, *Solid State Comm.*, 113: 331-334.
- Ouchi, H. 1968. Piezoelectric Properties and Phase Relation of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 Ceramics with Barium or Strontium Substitutions. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 51: 169-176.
- Tandon, R.P., and Phar, A. 1991. Influence of the Processing Parameters on Dielectric Properties of PMN Relaxor Ceramics, *Proc. IEEE 7th Int'l Symp. Applications of Ferroelectrics*, 573-576.
- Yang, G., Liu, S-F., Ren, W. and Mukherjee, B.K. 2000. Uniaxial Stress Dependence of the Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics, *Proc. of SPIE Symposium on Smart Structure and Material* 3992, 103

ภาคผนวก ก

Reprint

สุพัตรา วงศ์แสนใหม่, สุพล อนันตา และ รัตติกร ยิ้มนิรัญ, "อิทธิพลของความเค้นแบบ
แกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของสารเซรามิกในระบบ PMN-PZT ที่ไม่ผ่านการทำซ้ำ"
วารสารวิทยาศาสตร์ มช ปีที่ 31 ฉบับที่ 2 (เมษายน-มิถุนายน 2546) หน้า 73-84

อิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กตริก ของวัสดุเซรามิกในระบบ PMN-PZT ที่ไม่ผ่านการทำขั้ว

สุพัตรา วงศ์แสนใหม่¹, สุพล อนันต¹ และรัตติกร ยิ้มนิริญ¹

บทคัดย่อ

ในการวิจัยนี้กล่าวถึงอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกในระบบ PMN-PZT ที่มีสูตรเป็น $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7$ และ 1.0 ซึ่งเตรียมได้จากวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม โดยได้ทำการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสด้วยเทคนิค XRD และศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รวมทั้งตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ เช่น ค่าการหดตัวหลังการเผา (firing shrinkage) และความหนาแน่น (density) และได้ศึกษาอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกที่ไม่ผ่านการทำขั้วแล้ว โดยแบ่งเป็นความเค้นต่ำและความเค้นสูง พบว่าในช่วงความเค้นต่ำ (0-1200 kPa) ไม่พบการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (dielectric loss tangent) กับความเค้น ในช่วงความเค้นสูงขึ้น (0-5 MPa) จะเห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเพิ่มขึ้นในช่วงความเค้น 0-1 MPa แล้วคงที่เมื่อความเค้นเพิ่มขึ้นต่อไป ในขณะที่ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามความเค้นในช่วงความเค้น 0-1 MPa แล้วเริ่มลดลงเมื่อความเค้นเพิ่มสูงขึ้น และนอกจากนี้พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับความเค้นของวัสดุเซรามิก PMN-PZT ที่ไม่ผ่านการทำขั้วไม่ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบหลักของเซรามิก

Abstract

In this study, effects of uniaxial stress on the dielectric properties of ceramics in PMN-PZT system were investigated. The ceramics with a formula $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ or $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PZT}$ when $x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7$ and 1.0 were prepared by a conventional mixed-oxide method. Phase formation behavior and microstructural features of these ceramics were studied by an X-rays diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). In addition, other physical properties, e.g. firing shrinkage and density were measured. The dielectric properties under the uniaxial stress of the unpoled PMN-PZT ceramics were observed at low and high-stress levels using a uniaxial compressometer. It was found that at low stress level (0-1200 kPa), there was no significant change in the dielectric constant and the dielectric loss tangent with the applied stress. As the stress level was raised to a higher level (0-5 MPa), the dielectric constant increased with increasing stress (from 0 to 1 MPa) and became constant when the applied stress was further increased. On the other hand, the dielectric loss tangent first rose and then dropped with increasing applied stress. Moreover, the changes of the dielectric constant of these unpoled PMN-PZT ceramics were independent of the ceramic compositions.

¹ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ อ.เมือง จ.เชียงใหม่ 50200

บทนำ

ในปัจจุบันมีการประยุกต์ใช้งานวัสดุเซรามิกเพอร์โรอิเล็กทริกอย่างมาก โดยเฉพาะวัสดุเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PMN) และวัสดุเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ หรือ PZT) ในการสร้างตัวขับเคลื่อน (actuator) และตัวแปลง (transducer) โดยที่วัสดุเซรามิก PMN และ PZT ต่างมีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกัน วัสดุเซรามิก PMN มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง มีการสูญเสียพลังงานต่ำ (Zhao et al., 1999) แต่มีข้อเสียคือ มีอุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_c) ต่ำ (Ouchi, 1968) ในขณะที่วัสดุเซรามิก PZT มีค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคู่ควบ (electromechanical coupling coefficient) สูงกว่าวัสดุเซรามิก PMN (Abe et al., 2000) แต่มีการสูญเสียพลังงานก่อนข้างสูง (มีสมบัติฮิสเทอรีซิส) จากข้อดีและข้อเสียของวัสดุเซรามิกทั้งสองประเภท จึงเป็นที่น่าสนใจว่าระบบรวมของสารทั้งสอง (PMN-PZT) จะสามารถรวมข้อดีและลดข้อเสียของสารในระบบเพื่อให้ได้สารเซรามิกที่มีสมบัติเหมาะสมที่จะนำไปใช้งานได้ดียิ่งขึ้น แต่อย่างไรก็ตามในการประยุกต์ใช้งานจริงโดยเฉพาะในตัวขับเคลื่อนและตัวแปลงนั้น วัสดุเซรามิกถูกนำไปใช้ภายใต้สภาวะความเค้น นั้น ๆ แต่โดยทั่วไปแล้วสมบัติต่าง ๆ มักถูกวัดในสภาวะที่ไม่มีความเค้นซึ่งไม่ตรงกับสภาพการใช้งานจริง จึงทำให้การคำนวณและออกแบบอุปกรณ์ผลิตผลได้ ดังนั้นสมบัติของวัสดุภายใต้สภาวะความเค้นจึงเป็นสิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึงในการออกแบบอุปกรณ์และเลือกใช้วัสดุให้เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งานนั้น ๆ ซึ่งได้มีงานวิจัยที่ได้ให้ความสนใจถึงอิทธิพลของความเค้นต่อสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุเซรามิกในระบบอื่น ๆ เช่น PZT และ PMN-PT (Zhao and Zhang, 1996) เป็นต้น แต่งานวิจัยเกี่ยวกับ PMN-PZT ยังไม่เป็นที่ปรากฏ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาถึงอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกในระบบ PMN-PZT ที่ยังไม่ผ่านการ

ทำซ้ำเพื่อให้เกิดประโยชน์ต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานและเพิ่มประสิทธิภาพของอุปกรณ์ต่อไป

วิธีดำเนินงาน

การเตรียมวัสดุเซรามิก PMN-PZT เริ่มจากการเตรียมผงด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม (conventional mixed-oxide method) โดยที่ผง PZT มีสารตั้งต้นคือ เลดออกไซด์ (PbO) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) ด้วยอัตราส่วนของ $\text{Zr}:\text{Ti}$ เป็น 0.52:0.48 โดยเผาแคลไซน์ (calcination) ที่อุณหภูมิ 850 °C นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °C/นาทีก่อนนำผงแมกนีเซียมไนโอเบตที่เตรียมได้รวมกับเลดออกไซด์แล้วเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °C/นาทีก่อนนำผง PMN จากนั้นนำผง PMN และผง PZT มาผสมกันด้วยอัตราส่วนโดยโมลต่าง ๆ กัน จะได้ผง PMN-PZT แล้วทำการอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิก (Riken Seiki Co., Ltd. 137609) เพื่อให้ได้สารตัวอย่างเป็นรูปแผ่นกลม (disk) แล้วจึงนำไปเผาซินเตอร์ (sintering) ที่อุณหภูมิซินเตอร์ (sintering temperature) นาน 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °C/นาทีก่อนอุณหภูมิซินเตอร์แตกต่างกันไปแล้วแต่ชนิดของวัสดุคือ วัสดุ PZT ใช้อุณหภูมิ 1,250 °C วัสดุ PMN ใช้อุณหภูมิ 1,150 °C และวัสดุ PMN-PZT ใช้อุณหภูมิ 1,200 °C ซึ่งวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้ถูกตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสด้วยเทคนิค XRD และตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากนั้นนำวัสดุเซรามิกที่ได้มาตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ

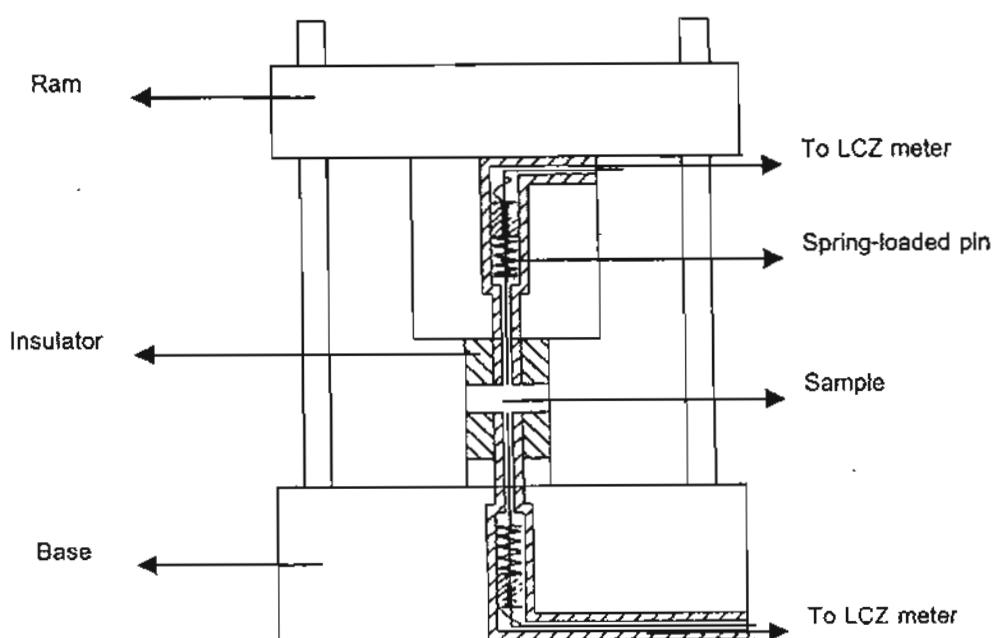
โดยคำนวณค่าร้อยละการหดตัวหลังการเผา (firing shrinkage) และค่าความหนาแน่น (density)

ในส่วนของการศึกษาอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกในระบบ PMN-PZT ได้ออกแบบและสร้างเครื่องมืออัดแรงเค้นแบบแกนเดียว (uniaxial compressometer) ดังแสดงในรูปที่ 1 ซึ่งสมบัติไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้จะถูกวัดจากหัววัด (spring-loaded pin) ซึ่งถูกต่อกับมิเตอร์แบบ LCZ (LCZ-meter, Hewlett Packard 4276A) ซึ่งสามารถวัดค่าความจุของตัวเก็บประจุ (capacitance) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (dielectric loss tangent) ได้แล้วนำค่าความจุของตัวเก็บประจุมาคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) ดังสมการ

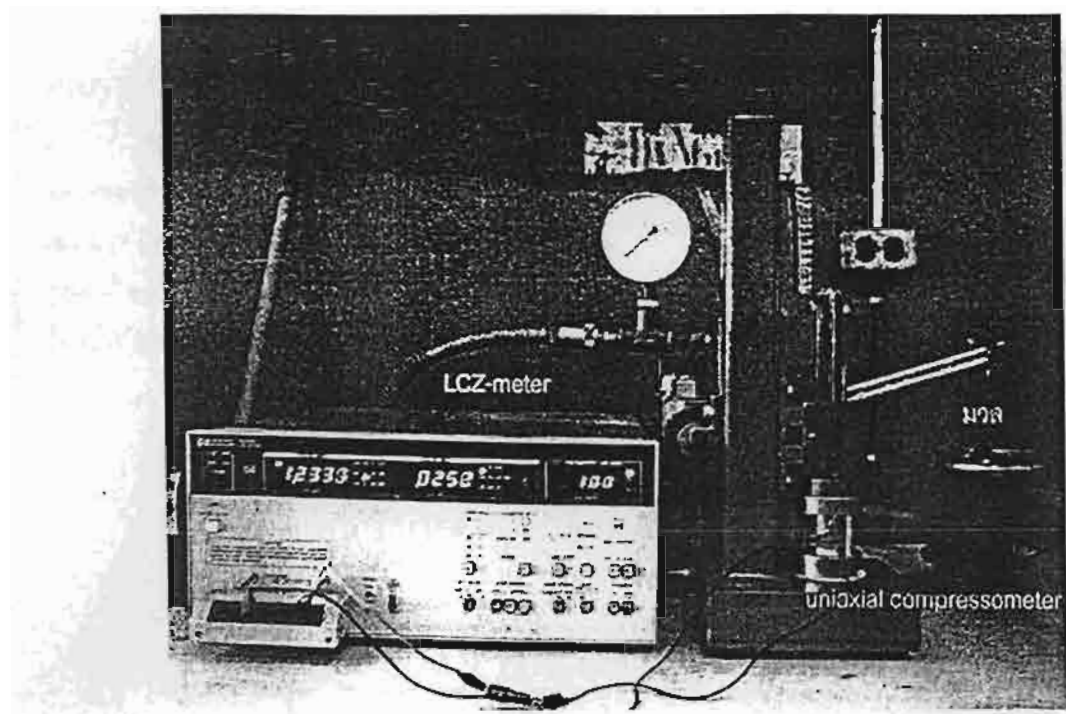
$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (1)$$

เมื่อ C คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุ, d และ A คือ ความหนาและพื้นที่หน้าตัดของวัสดุเซรามิกตามลำดับ และ ϵ_0 คือ สภาพยอมของสุญญากาศ (permittivity of free space) มีค่า 8.854×10^{-12} F/m

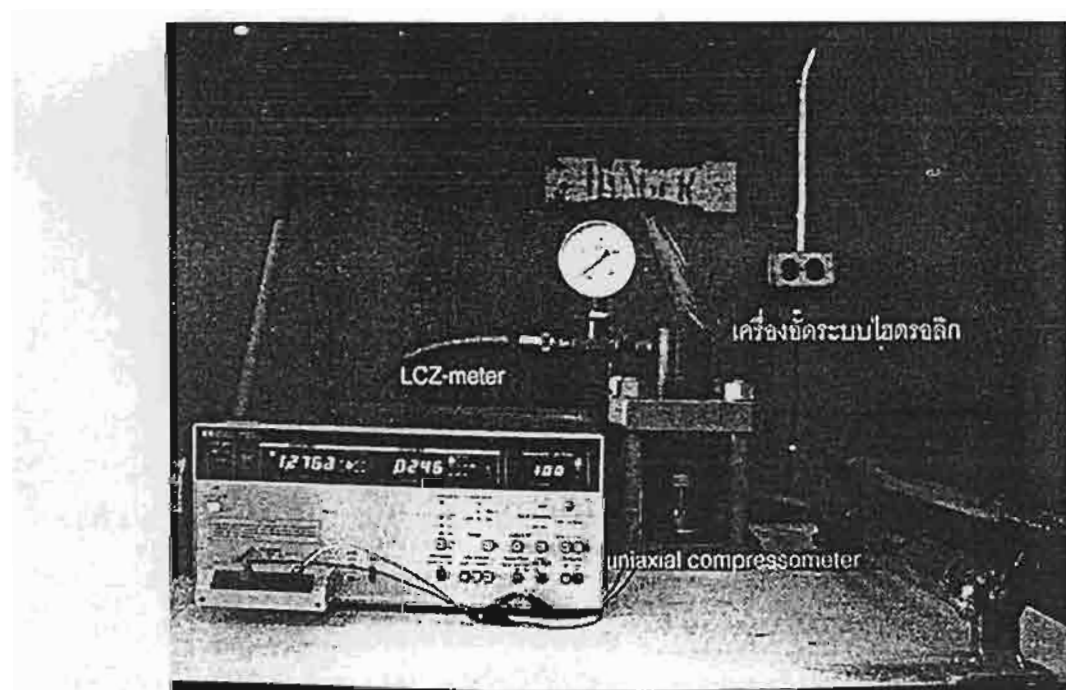
ทำการทดลองภายใต้ 2 สภาวะความเค้น คือ ที่สภาวะความเค้นต่ำและสภาวะความเค้นสูง ซึ่งในการทดลองภายใต้สภาวะความเค้นต่ำใช้อุปกรณ์ในการทดลองดังแสดงในรูปที่ 2 โดยใช้มวลอยู่ในช่วง 0-3,500 กรัม เพื่อให้แรงอัดกับระบบซึ่งสามารถให้ความเค้นในช่วง 0-1, 200 กิโลปาสกาล (kPa) และสำหรับการทดลองภายใต้สภาวะความเค้นสูงมีการใช้เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก (Riken Seiki Co., Ltd. 137609) ซึ่งต่อกับอุปกรณ์ดังแสดงในรูปที่ 3 โดยให้ความเค้นในช่วง 0-5 เมกะปาสกาล (MPa)



รูปที่ 1 แผนภาพของเครื่องมืออัดแรงเค้นแบบแกนเดียว (uniaxial compressometer)



รูปที่ 2 อุปกรณ์ที่ใช้วัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกภายใต้สภาวะความเค้นต่ำ (0-1,200 kPa)

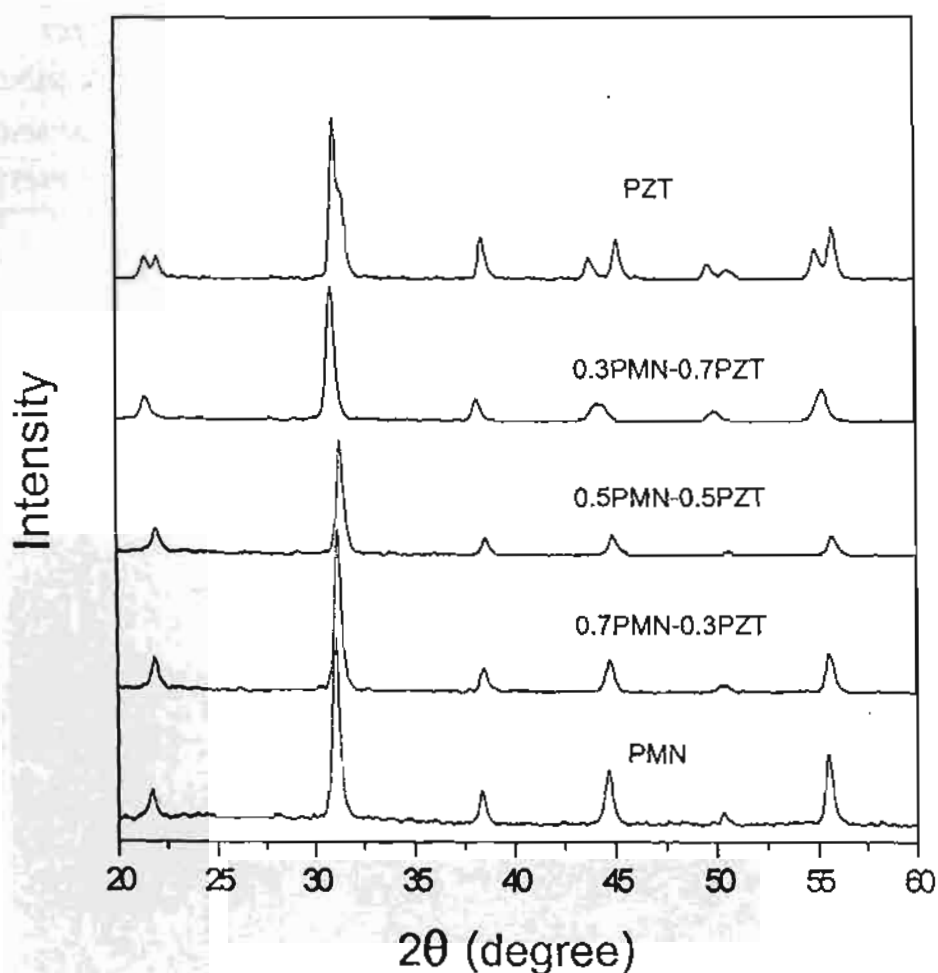


รูปที่ 3- อุปกรณ์ที่ใช้วัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกภายใต้สภาวะความเค้นสูง (0-5 MPa)

ผลการวิเคราะห์

จากการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสของวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRD พบว่าวัสดุเซรามิก PZT มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 33-0784 โดยมีเฟสเป็นแบบเตตระกอนอล (tetragonal) ส่วน

วัสดุเซรามิก PMN มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 81-0861 เป็นเฟสแบบคิวบิก (cubic) และรูปแบบการเลี้ยวเบนของวัสดุเซรามิก PMN-PZT นั้นมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับองค์ประกอบของวัสดุเซรามิก ดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 การเปลี่ยนแปลงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PMN-PZT อัตราส่วนโดยโมลต่าง ๆ กัน

เมื่อนำวัสดุเซรามิกเหล่านั้นมาทำการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วย SEM จะเห็นได้ว่าวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้มีขนาดเกรน (grain size) ดังแสดงในตารางที่ 1 และเกรนมีรูปร่างหลายเหลี่ยม โดยลักษณะเกรนของวัสดุเซรามิก PZT (แสดงดังรูปที่ 5) มีบางส่วนที่มีลักษณะผิดปกติ (abnormal grain)

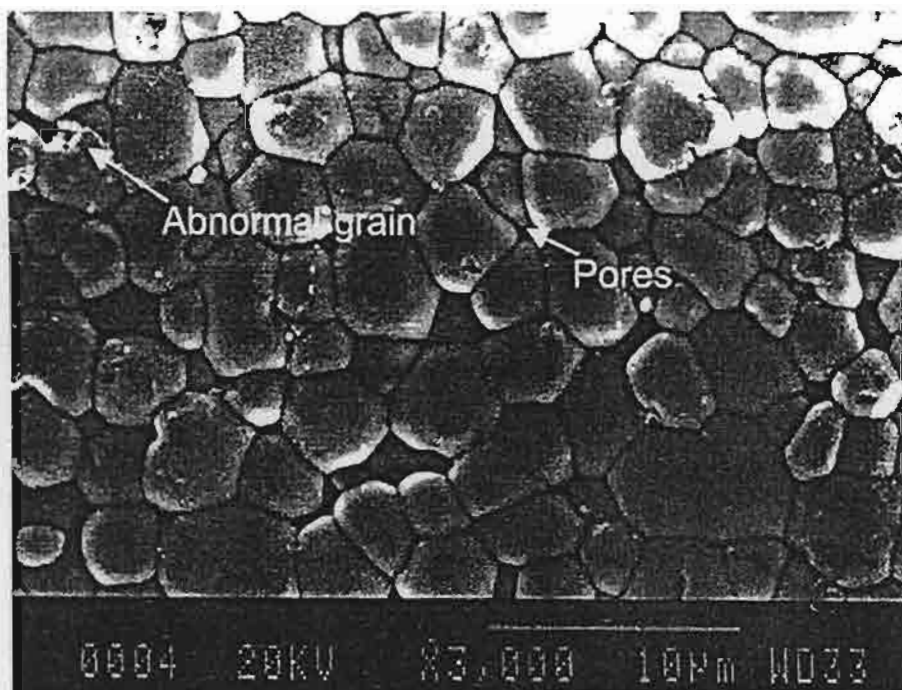
เนื่องจากการสูญเสียตะกั่ว รูปที่ 6 แสดงลักษณะเกรนของวัสดุเซรามิก PMN ซึ่งมีรูปร่างกลมและยังไม่เกิดการแน่นตัวเต็มที่ (fully dense) สำหรับวัสดุเซรามิก PMN-PZT มีลักษณะและขนาดเกรนแตกต่างกันตามอัตราส่วนโดยโมล โดย 0.7PMN-0.3PZT แสดงในรูปที่ 7 , 0.5PMN-0.5PZT แสดงใน รูปที่ 8

และ 0.3PMN-0.7PZT แสดงในรูปที่ 9 ทั้งนี้วัสดุ PMN มีขนาดเกรนเล็กกว่าวัสดุเซรามิก PZT และยังเป็นที่น่าสนใจถึงบทบาทของ PMN ในเชิงการเป็นตัวยับ

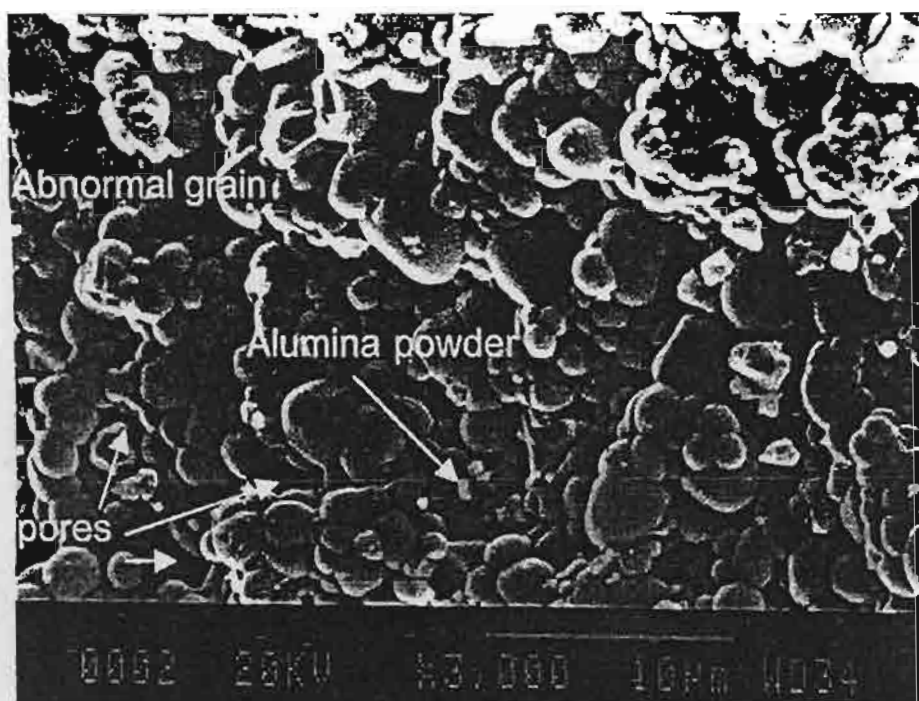
ยั้งการเติบโตของเกรน (grain growth inhibitor) ซึ่งสังเกตเห็นได้จากขนาดเกรนที่เล็กลงเมื่อมีการผสมวัสดุเซรามิก PMN เข้าไปในวัสดุเซรามิก PZT

ตารางที่ 1 ขนาดเกรนเฉลี่ย (average grain size) ของวัสดุเซรามิก PMN-PZT ที่เตรียมได้

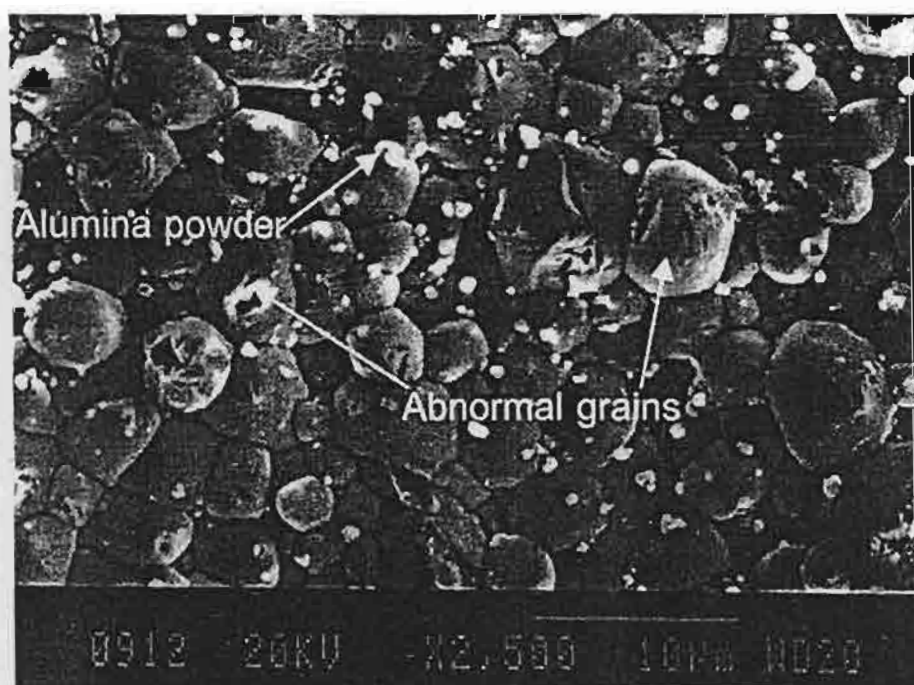
วัสดุเซรามิก	ช่วงของขนาดเกรน (μm)	ขนาดเฉลี่ยของเกรน (μm)
PMN	1-2	1.48 ± 0.22
PZT	1-7	2.72 ± 0.53
0.3PMN-0.7PZT	1-5	1.02 ± 0.16
0.5PMN-0.5PZT	0.5 -3	0.92 ± 0.16
0.7PMN-0.3PZT	1-7	3.11 ± 0.46



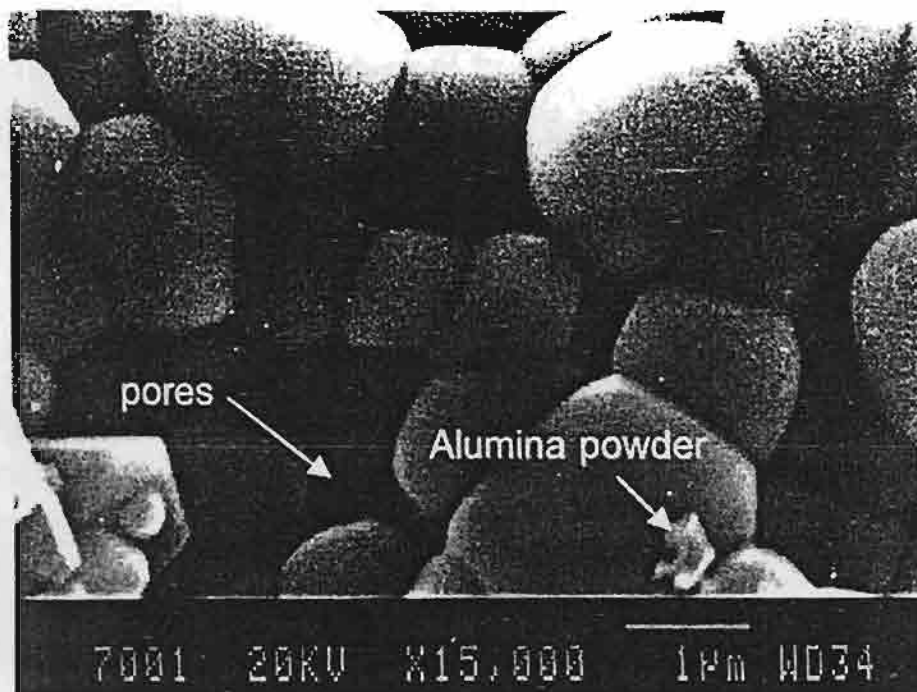
รูปที่ 5 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารเซรามิก PZT (ขนาดเฉลี่ยของเกรน $2.72 \pm 0.53 \mu\text{m}$)



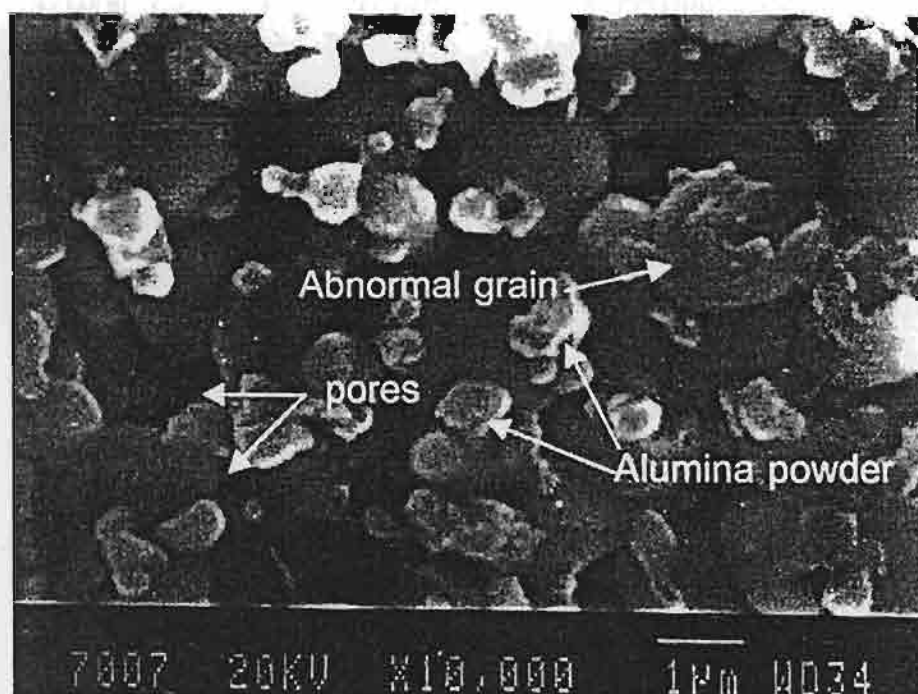
รูปที่ 6 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารเซรามิก PMN (ขนาดเฉลี่ยของเกรน $1.48 \pm 0.22 \mu\text{m}$)



รูปที่ 7 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารเซรามิก 0.7PMN-0.3PZT (ขนาดเฉลี่ยของเกรน $3.11 \pm 0.46 \mu\text{m}$)



รูปที่ 8 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารเซรามิก 0.5PMN-0.5PZT (ขนาดเฉลี่ยของเกรน $0.92 \pm 0.16 \mu\text{m}$)



รูปที่ 9 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารเซรามิก 0.3PMN-0.7PZT (ขนาดเฉลี่ยของเกรน $1.02 \pm 0.16 \mu\text{m}$)

โดยเมื่อทำการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของวัสดุเซรามิก PMN-PZT ที่เตรียมได้นั้น จะเห็นได้ว่าค่าความหนาแน่นและร้อยละการหดตัวหลังการเผา

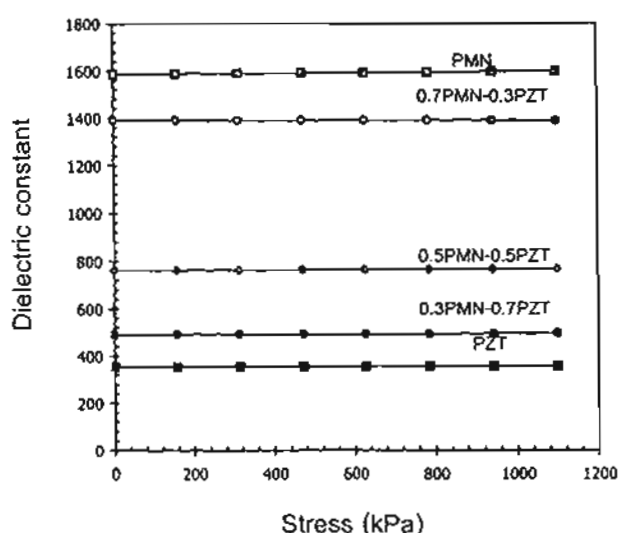
ของวัสดุเซรามิก PMN-PZT มีการเปลี่ยนแปลงที่ไม่ขึ้นกับอัตราส่วนโดยโมล ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 สมบัติทางกายภาพของวัสดุเซรามิก PMN-PZT ที่เตรียมได้

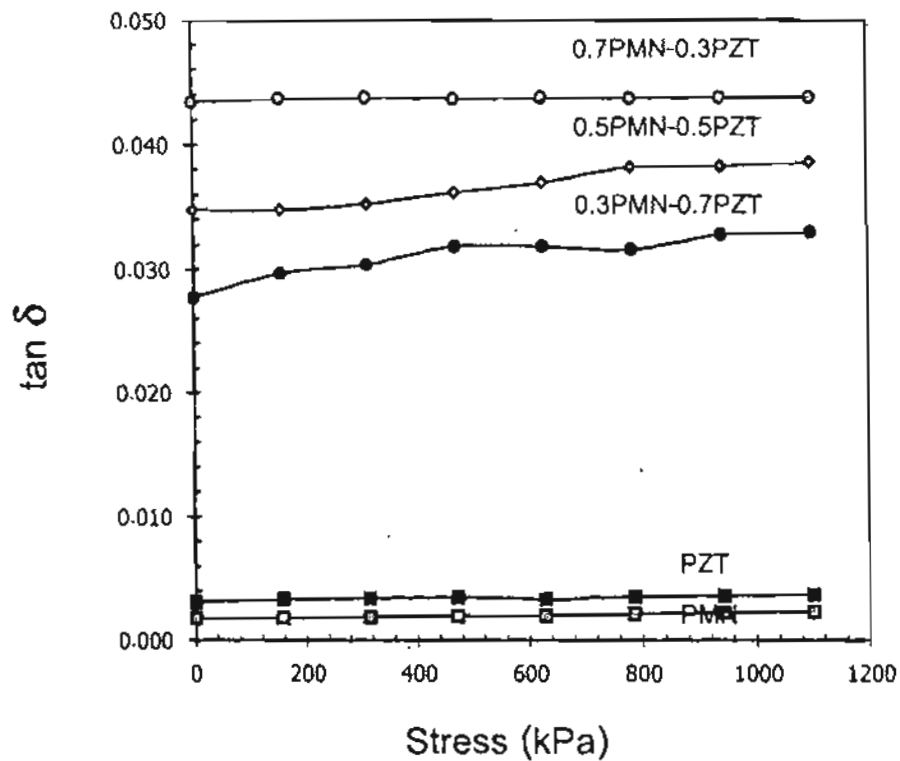
วัสดุเซรามิก	ค่าความหนาแน่น (กรัม/ซม ³)	ร้อยละของค่าความหนาแน่น เชิงทฤษฎี	ร้อยละการหดตัวโดย ปริมาตร
PMN	6.54 ± 0.07	80.09 ± 0.86	37.60 ± 0.20
PZT	7.66 ± 0.05	95.67 ± 0.62	39.58 ± 0.04
0.3PMN-0.7PZT	7.56 ± 0.12	93.87 ± 1.48	39.06 ± 0.11
0.5PMN-0.5PZT	7.18 ± 0.05	88.79 ± 0.61	38.83 ± 0.12
0.7PMN-0.3PZT	6.10 ± 0.17	75.14 ± 2.09	35.97 ± 0.35

เมื่อทำการศึกษาดังอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้ ซึ่งยังไม่ผ่านการทำขั้ว โดยใช้อุปกรณ์ดังแสดงในรูปที่ 1 ถึงรูปที่ 3 นั้น พบว่าจากการทดลองภายใต้สภาวะความเค้นต่ำดังแสดงในรูปที่ 10 และรูปที่ 11 นั้นจะเห็นว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกตามความเค้นที่เพิ่มขึ้น ซึ่งคาดว่าในความเค้นระดับนี้นั้นยังไม่มีอิทธิพลมากพอที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงใด ๆ ในระดับจุลภาค ในขณะที่ผลการทดลองภายใต้

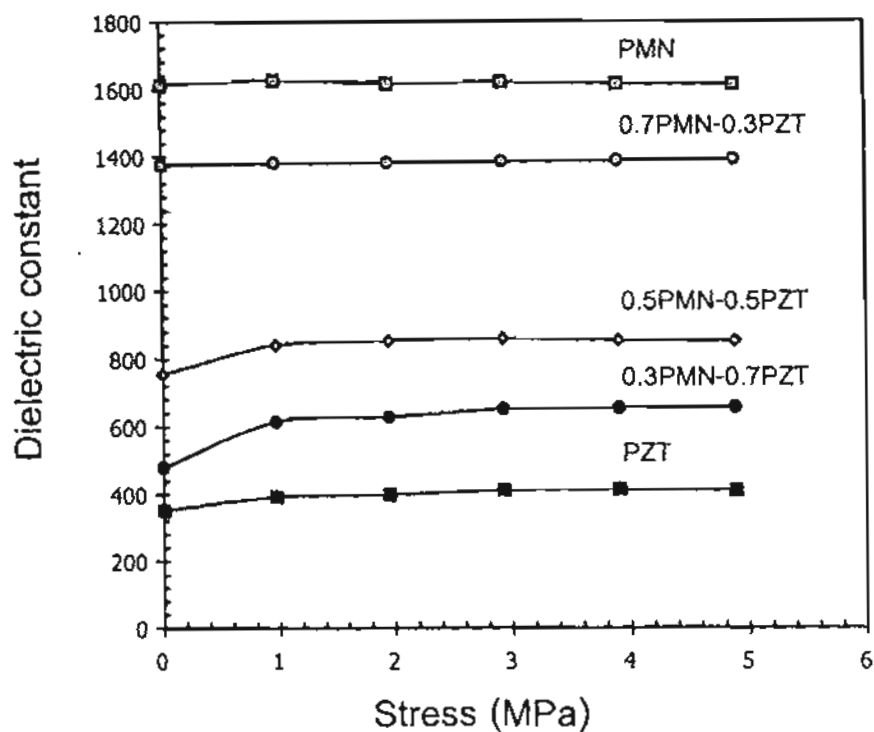
สภาวะความเค้นสูงแสดงในรูปที่ 12 และรูปที่ 13 พบว่ามีการเปลี่ยนแปลง ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกกับความเค้นอย่างเห็นได้ชัด โดยค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเพิ่มขึ้นในช่วง 0-1 MPa และมีค่าคงที่เมื่อความเค้นสูงขึ้น แต่ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกมีการเพิ่มขึ้นในช่วงแรกเช่นกันแล้วลดลงเมื่อความเค้นเพิ่มสูงขึ้น จากการทดลองยังพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก PMN-PZT ที่ไม่ถูกทำขั้วมีการเปลี่ยนแปลงที่ไม่ขึ้นกับองค์ประกอบหลัก



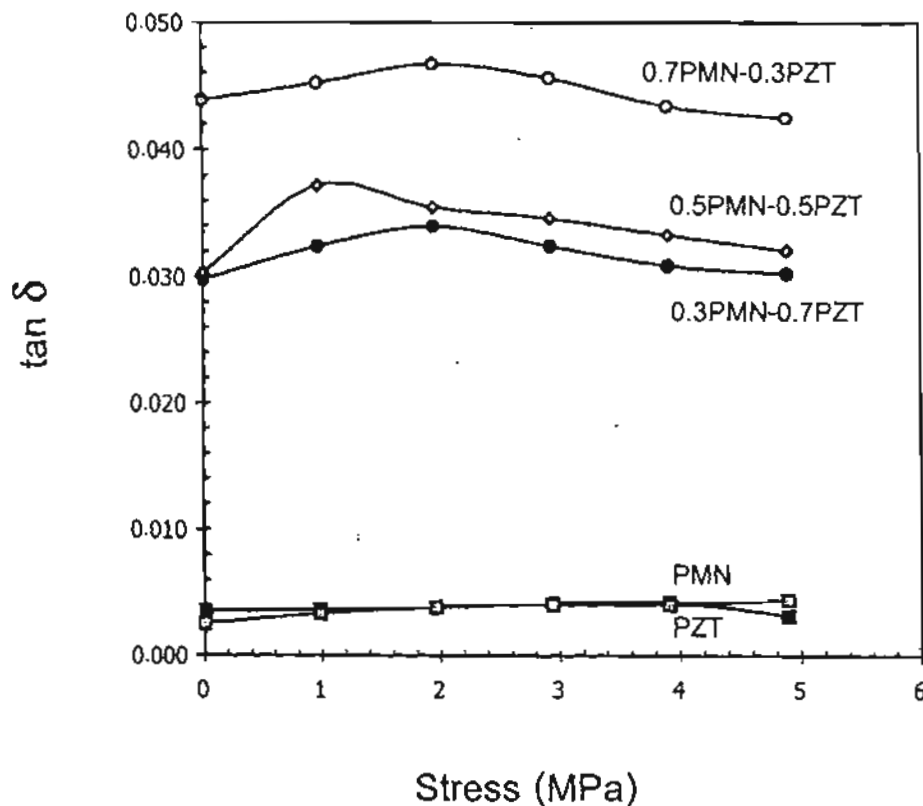
รูปที่ 10 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับความเค้นของสารเซรามิก PMN-PZT ที่ไม่ถูกทำขั้ว ภายใต้สภาวะความเค้นต่ำ (0-1,200 kPa)



รูปที่ 11 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกกับความเค้นของสารเซรามิก PMN-PZT ที่ไม่ถูกทำซ้ำ ภายใต้สภาวะความเค้นต่ำ (0-1,200 kPa)



รูปที่ 12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับความเค้นของสารเซรามิก PMN-PZT ที่ไม่ถูกทำซ้ำ ภายใต้สภาวะความเค้นสูง (0-5 MPa)



รูปที่ 19 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกกับความเค้นของสารเซรามิก PMN-PZT ที่ไม่ถูกทำซ้ำ ภายใต้สภาวะความเค้นสูง (0-5 MPa)

บทสรุปและวิจารณ์

วัสดุเซรามิก PMN-PZT ที่เตรียมได้มีสมบัติทางกายภาพที่เปลี่ยนแปลงไปตามสัดส่วนองค์ประกอบระหว่างเฟส PMN และ PZT ซึ่งเมื่อนำมาศึกษาถึงอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกดังกล่าวพบว่า วัสดุเซรามิก PMN-PZT ที่ไม่ถูกทำซ้ำภายใต้สภาวะความเค้นต่ำจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกตามความเค้น แต่ภายใต้สภาวะความเค้นสูงจะสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงที่ไม่ขึ้นกับองค์ประกอบหลักซึ่งอาจเนื่องมาจากวัสดุเซรามิกที่ไม่ถูกทำซ้ำมีโครงสร้างของโดเมนที่สมมาตรเมื่อให้แรงเค้นจะมีผลเหมือนกันทุกทิศทาง แต่อย่างไรก็ตามการศึกษานี้ชี้ให้เห็นว่าความเค้นมีบทบาทต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของวัสดุ

เซรามิก PMN-PZT ที่อัตราส่วนโดยโมลแตกต่างกันอย่างชัดเจน

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ประจำปี 2545 และทุนส่งเสริมนักวิจัยรุ่นใหม่ ปี 2545 จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

เอกสารอ้างอิง

- Abe, Y., Yanagisawa, Y., Kakagawa, K. and Sasaki, Y. (2000). Piezoelectric and dielectric properties of solid solution of PbZrO_3 - PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ system prepared by wet-dry combination method. *Solid State Comm.* 113:331-334.
- Ouchi, H. (1968). Piezoelectric properties and phase relation of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 ceramics with barium or strontium substitutions. *J. Amer. Ceram. Soc.* 51:169-176.
- Tandon, R.P. and Phar, A. (1991). Influence of the processing parameters on dielectric properties of PMN relaxor ceramics. In: *Proc. IEEE 7th Int'l Symp. Applications of Ferroelectrics*. 1:573-576.
- Zhao, J., and Zhang, Q.M. (1996). Effect of mechanical stress on the electromechanical performance of PZT and PMN-PT ceramics. In: *Proc. IEEE 10th Int'l Symp. Applications of Ferroelectrics*. 2:971-974.
- Zhao, J., Glazounov, A.E., and Zhang, Q.M. (1999). Change in electromechanical properties of 0.9PMN-0.1PZT relaxor ferroelectrics induced by uniaxial compressive stress director perpendicular to the electric field. *Appl. Phys. Lett.* 74:436-438.



ภาคผนวก ฐ

Reprint

สุพัตรา วงศ์แสนใหม่, สุพล อนันตา และ รัตติกร ยิ้มนิรัญ, "อิทธิพลของความดันแบบ
แกนเดี่ยวต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต" วารสาร
เทคโนโลยีสุรนารี ปีที่ 10 ฉบับที่ 3 (กรกฎาคม-กันยายน 2546) หน้า 206-209

อิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กตริก ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต

สุพัตรา วงศ์แสนใหม่^{1*}, สุพล อนันตา² และ รัตติกร ยิ้มนิรันดร์³

Wongsanmai, S.^{1*}, Ananta, S.² and Yimnirun, R.³. (2003). Effects of Uniaxial Stress on Dielectric Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics. *Suranaree J. Sci. Technol.* 10:206-209.

Abstract

The dielectric properties of hard PZT and soft PZT ceramics under uniaxial stresses were investigated. Ceramics were tested at low and high-stress levels using a uniaxial compressometer. It was found that at low stress level (0-200 kPa) there was no significant change in the dielectric constant but dielectric loss tangent was found to increase with increasing applied stress. As the stress level was raised higher (0-5 MPa), noticeable increase of the dielectric constant and dielectric loss tangent were observed. The uniaxial stress was found to have more influence on the dielectric properties of soft PZT ceramic than hard PZT ceramic because of their domain structure differences.

Keywords: Uniaxial stress, dielectric properties, PZT

บทคัดย่อ

การทดลองศึกษาถึงอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กตริก ของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต hard PZT และ soft PZT โดยแบ่งเป็นความเค้นต่ำและความเค้นสูง พบว่าในช่วงความเค้นต่ำ (0-200 kPa) ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก แต่ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเพิ่มขึ้นตามความเค้น เมื่อทดลองในช่วงความเค้นที่สูงขึ้น (0-5 MPa) พบว่า มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด โดยที่ทั้งค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกมีค่าเพิ่มขึ้นตามความเค้นที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า ความเค้นแบบแกนเดียวมีอิทธิพลต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของ soft PZT มากกว่า hard PZT อันเนื่องจากโครงสร้างของโดเมนที่แตกต่างกัน

^{1*} นักศึกษาปริญญาโท (วิทยาศาสตร์) ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ อ. เมือง จ. เชียงใหม่ 50200 E-mail: spnuy@hotmail.com

² Ph.D., (Materials Science) ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ อ. เมือง จ. เชียงใหม่ 50200

³ Ph.D. (Materials Science & Engineering) ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ อ. เมือง จ. เชียงใหม่ 50200

* ผู้เขียนที่ให้การติดต่อ

คำนำ

สารเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก (Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ หรือ PZT) เป็นสารเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งถูกนำมาประยุกต์ใช้งานกันอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะในการสร้างตัวขับเคลื่อน (actuator) และ ตัวแปลง (transducer) ซึ่งในการใช้งานจริงสาร เซรามิกมักอยู่ภายใต้สภาวะความเค้น และจากที่ ทราบว่าสมบัติของวัสดุจะเปลี่ยนแปลงตามสภาวะ ความเค้นที่แตกต่างกัน (Zhao and Zhang, 1996) ดังนั้น สิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึงในการออกแบบ และเลือกใช้วัสดุที่เหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ ใช้งาน คือ สมบัติของวัสดุภายใต้สภาวะความเค้น แต่โดยทั่วไปแล้ว ค่าคงที่ต่าง ๆ ที่วัดได้มักอยู่ ในสภาวะที่ไม่มีแรงเค้น ซึ่งไม่ตรงกับค่าที่วัดได้ จากการใช้งานจริง จึงอาจส่งผลให้การคำนวณ และ การออกแบบอุปกรณ์ผิดพลาดได้ ดังนั้น การศึกษา ถึงสภาวะความเค้น ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลง สมบัติต่าง ๆ ของสารเซรามิกจึงน่าจะเป็นประโยชน์ ในการประยุกต์ใช้งานต่อไป ในการทดลองนี้จึงได้ มุ่งเน้นศึกษาถึงอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียว ต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของสารเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก โคนดไทเทเนต ซึ่งความเค้นแบบแกนเดียวเป็น แรงด้านทานภายในของวัสดุที่พยายามต้านแรง ภายนอกที่กระทำในทิศทางแกนเดียว เพื่อไม่ให้ วัสดุเปลี่ยนแปลงขนาดและรูปร่าง

วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการ

ในการทดลองได้ใช้ชิ้นสารตัวอย่างทางการค้า (commercial specimen) ซึ่งผ่านการทำขึ้นแล้ว คือ PKI-406 หรือ hard PZT และ PKI-552 หรือ soft PZT ซึ่งผลิตโดยบริษัท Piezo Kinetics Incorporated (Pennsylvania, USA.) โดยมีลักษณะ เป็นแผ่นกลม (disk) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25.30 มิลลิเมตร และมีความหนา 1 มิลลิเมตร

ในการศึกษาถึงอิทธิพลของความเค้นแบบ แกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของสารตัวอย่างนั้น

ต้องใช้เครื่องอัดแรงเค้นแบบแกนเดียว (uniaxial compressometer) ซึ่งได้ถูกออกแบบและจัดสร้าง โดยมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 1 สมบัติไดอิเล็กตริก ของสารเซรามิก จะถูกวัดจากหัววัด (spring-loaded pin) ซึ่งสัมผัสกับผิวของเซรามิกทั้ง สองด้าน และถูกต่อกับ LCZ-meter (Hewlett Packard 4276A) โดยค่าที่วัดได้ คือ ค่าความจุของตัวเก็บ ประจุ (capacitance) และค่าการสูญเสียทาง ไดอิเล็กตริก (dielectric loss tangent: $\tan \delta$) และ นำค่าความจุของตัวเก็บประจุมาคำนวณหาค่าคงที่ ไดอิเล็กตริก (dielectric constant: ϵ_r) ดังสมการ

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (1)$$

เมื่อ C คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุ d และ

A คือ ความหนาและพื้นที่หน้าตัดของสาร เซรามิก ตามลำดับ และ

ϵ_0 คือ สภาพยอมของสุญญากาศมีค่าเป็น 8.854×10^{-12} F/m

ตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กตริก เมื่อให้ กระแสไฟฟ้ากระแสสลับในตัวเก็บประจุที่สมบูรณ์ กระแสที่ไหลผ่านตัวเก็บประจุ (I_C) จะมีเฟสหน้า ความต่างศักย์ 90 องศา แต่ในทางปฏิบัติมันจะมีการสูญเสีย เนื่องจากการที่สารไดอิเล็กตริกมีความ ด้านทานไม่เป็นอนันต์จึงทำให้เสมือนมีกระแสไฟฟ้า ไหลผ่านตัวด้านทาน (I_P) จึงทำให้กระแสไฟฟ้า ผลรวมมีเฟสหน้าความต่างศักย์น้อยกว่า 90 องศา จึงใช้ $\tan \delta$ แทนแฟคเตอร์ที่แสดงการสูญเสียทาง ไดอิเล็กตริกซึ่งแสดงอัตราส่วนของกระแสไฟฟ้า ที่ไหลผ่านตัวเก็บประจุกับกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่าน ตัวด้านทาน

ในการทดลองจะถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วน กล่าวคือ สภาวะความเค้นต่ำและสภาวะความเค้นสูง ซึ่งในการทดลองภายใต้สภาวะความเค้นต่ำ จะใช้ อุปกรณ์ในการทดลองดังแสดงในรูปที่ 2 โดยใช้ มวลในช่วง 0-3,500 กรัม ในการให้แรงอัดกับ ระบบโดยสามารถให้ความเค้นในช่วง 0-200 กิโล- ปาสคาล (kPa) และในการทดลองภายใต้สภาวะ

ความเค้นสูงด้วยการใช้เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก (Riken Seiki Co., Ltd 137609) ซึ่งต่อกับอุปกรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 3 ซึ่งให้ความเค้นในช่วง 0-5 เมกะ ปาสคาล (MPa)

ผลการทดลองและวิจารณ์

อิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติ ไดอิเล็กตริกของสารเซรามิก hard PZT และ soft PZT ภายใต้สภาวะความเค้นต่ำ (0-200 kPa) แสดงใน รูปที่ 4 และรูปที่ 5 พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ไม่มีการเปลี่ยนแปลงตามความเค้นที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกมีการเพิ่มขึ้น แบบไม่เป็นเชิงเส้นกับความเค้นที่เพิ่มขึ้น สำหรับผลการทดลองภายใต้สภาวะความเค้น สูง (0-5 MPa) ดังแสดงในรูปที่ 6 และรูปที่ 7 พบว่า ในสารทั้งสองชนิดนั้น ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและ

ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเพิ่มขึ้นตามความเค้น ที่เพิ่มขึ้น โดยมีการเพิ่มขึ้นแบบไม่เป็นเชิงเส้น (non-linear behavior) และสอดคล้องกับงานวิจัย ที่ผ่านมา (Yang *et al.*, 2000) ซึ่งพบว่าสารเซรามิก hard PZT มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะเพิ่มขึ้นในช่วง แรกของความเค้นแล้วเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อ ความเค้นสูงมากขึ้น ในขณะที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ของสารเซรามิก soft PZT จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อให้ความเค้นมากขึ้นแล้วลดลงเมื่อความเค้นเพิ่ม ขึ้นอีก

จากการทดลองพบว่า สารเซรามิก soft PZT จะมีการเปลี่ยนแปลงตามความเค้นได้ง่ายกว่า สารเซรามิก hard PZT เนื่องจากการใช้สารเจือปน (dopants) ที่แตกต่างกัน ส่งผลให้เกิดความแตกต่าง กันของโครงสร้างของโดเมน (domain structure) ในสารเซรามิกที่แตกต่างกันด้วย สารเซรามิก hard PZT มีโครงสร้างของโดเมนที่เสถียรต่อแรงเค้น ภายนอกซึ่งตรงข้ามกับสารเซรามิก soft PZT ที่มี โครงสร้างของโดเมนที่ไม่เสถียรต่อแรงเค้นภายนอก จึงส่งผลให้สารเซรามิก hard PZT มีค่าคงที่ ไดอิเล็กตริกน้อยกว่าสารเซรามิก soft PZT และ ยังส่งผลให้การเปลี่ยนแปลงของสมบัติไดอิเล็กตริก ของสารเซรามิก hard PZT ภายใต้สภาวะความเค้น นี้น้อยกว่าในสารเซรามิก soft PZT (Zhang *et al.*, 1997)

โดยสรุปแล้วจะเห็นว่าความเค้นแบบแกน เดียวมีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติไดอิเล็กตริก

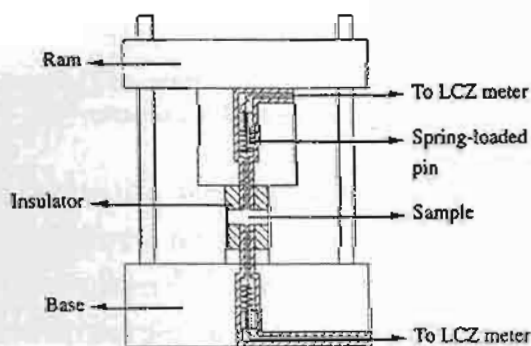


Figure 1. Schematic drawing of uniaxial compressometer.

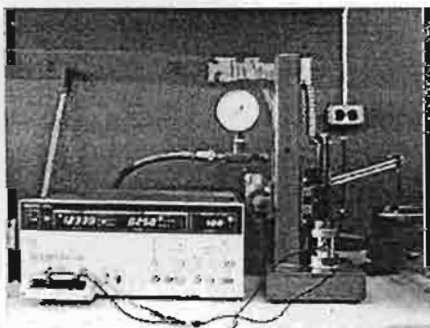


Figure 2. Experimental set up for studying the effect of low stress on dielectric properties of PZT.

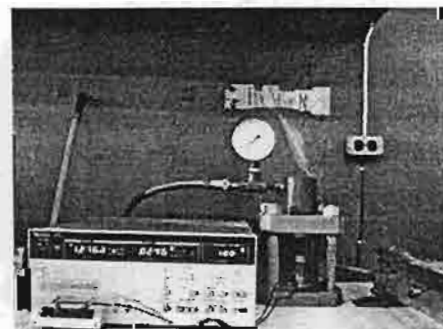


Figure 3. Experimental set up for studying the effect of high stress on dielectric properties of PZT.

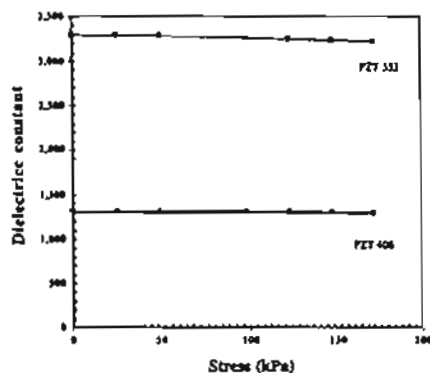


Figure 4. The stress dependence of dielectric constant at low stress (0-200 kPa).

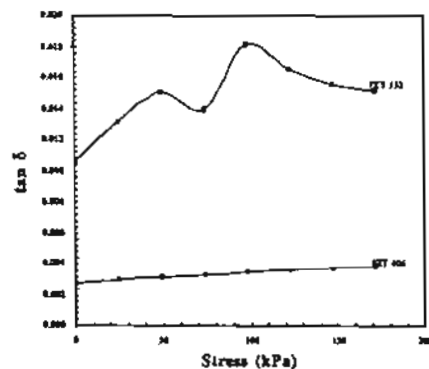


Figure 5. The stress dependence of dielectric loss tangent at low stress (0-200 kPa).

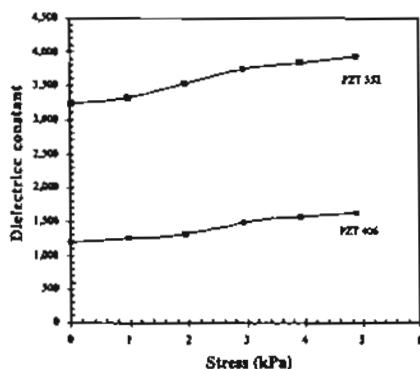


Figure 6. The stress dependence of dielectric constant at high stress (0-5 MPa).

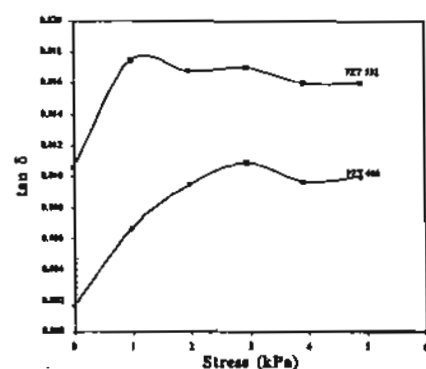


Figure 7. The stress dependence of dielectric loss tangent at high stress (0-5 MPa).

ของสารเซรามิก PZT โดยที่เมื่ออยู่ภายใต้สภาวะความเค้นในช่วง 0-5 MPa ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกมีค่าเพิ่มขึ้นตามความเค้นทั้งสารเซรามิก hard PZT และ soft PZT แต่สารเซรามิก soft PZT มีการเปลี่ยนแปลงตามความเค้นได้ง่ายกว่าสารเซรามิก hard PZT

ดังนั้นในการเลือกใช้งานสารเซรามิก hard PZT และ soft PZT ต้องคำนึงถึงสภาวะความเค้นที่นำไปใช้งาน เพื่อให้ได้สารเซรามิกที่มีสมบัติเหมาะสมในสภาวะการใช้งานนั้น และเพื่อให้ได้อุปกรณ์ที่มีประสิทธิภาพสูงสุด

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัย จากงบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ประจำปี 2544

เอกสารอ้างอิง

- Yang, G., Liu, S-F., Ren, W. and Mukherjee, B.K. (2000). Effects of uniaxial stress on the piezoelectric, dielectric, and mechanical properties of lead zirconate titanate piezoceramics. The Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF3), Hong Kong.
- Zhao, J. and Zhang, Q.M. (1996). Effect of mechanical stress on the electromechanical performance of PZT and PMN-PT ceramics. Proc. IEEE 7th International Symposium Applications of Ferroelectrics. p. 573-576.
- Zhang, Q.M., Zhao, J., Uchino, K. and Zheng, J. (1997). Change of the weak-field properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ piezoelectrics with compressive uniaxial stresses and its links to the effect of dopants on the stability of the polarizations in the materials. J. Mater. Res. 12:226-234.

ภาคผนวก ข

Reprint

สุพัตรา วงศ์แสนใหม่, พิศัลย์ มุลรัตน์, วีระพงษ์ ศิลาวงศ์สวัสดิ์, สุพล อนันดา และ รัตติกร ยิ้มนิรันดร์, "การศึกษาสมบัติฮีสเทอรีซิสในสารเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กตริกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต (พีแซดที) ด้วยวงจร Sawyer-Tower" วารสารมหาวิทยาลัยนเรศวร ปีที่ 11 ฉบับที่ 3 (กันยายน-ธันวาคม 2546) หน้า 21-28



การศึกษาสมบัติฮิสเทอรีซิสในสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT)

ด้วย วงจร Sawyer-Tower

สุพัตรา วงศ์แสนไหม*, พิศณีย์ มุลรัตน์, วีระพงษ์ ศิลาวงศ์สวัสดิ์, สุปน อนันตา
และ รัตติกกร ยิ้มนิรันดร์

Study of Hysteresis Properties of Lead Zirconate Titanate (PZT) Ceramic by Sawyer-Tower Circuit

Supatta Wongsanmai*, Pison Moonrat, Teerapong Silawongsawat, Supon Ananta,
and Rattikorn Yimnirun

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ จังหวัดเชียงใหม่ 50200.

Department of Physics, Faculty of science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand.

* Corresponding author. E-mail address: spnuy@hotmail.com (S. Wongsanmai)

Received 26 May 2003; accepted 23 September 2003

บทคัดย่อ

วงวนฮิสเทอรีซิสเป็นสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งทำให้แตกต่างไปจากวัสดุเพียโซอิเล็กทริกชนิดอื่น และแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้า ในงานวิจัยนี้ได้วัดวงวนฮิสเทอรีซิสของสารเซรามิก เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) ด้วยการใช่วงจร Sawyer-Tower เพื่อศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาไรเซชันตามค่าสนามไฟฟ้า ที่เปลี่ยนแปลงซึ่งพบว่า เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าโพลาไรเซชันมีค่าเพิ่มขึ้น และยังพบว่าค่าความจุของตัวเก็บประจุ ที่ใช้ในวงจร Sawyer-Tower มีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาไรเซชัน โดยค่าโพลาไรเซชันจะลดลงเมื่อค่าความจุ ของตัวเก็บประจุมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าค่าสนามไฟฟ้า และค่าความจุของตัวเก็บประจุต่างมีความสำคัญต่อสมบัติ ฮิสเทอรีซิสของสารเซรามิก (PZT)

คำสำคัญ: วงวนฮิสเทอรีซิส, วงจร Sawyer-Tower, PZT

Abstract

Hysteresis loop is an electric property that distinguishes ferroelectric materials from other piezoelectric materials. The loop relates a polarization with an electric field. In this study, a Sawyer-Tower circuit is used to measure hysteresis loop of lead zirconate titanate (PZT). Variations of the polarization with the applied electric field are observed. It is found that increasing applied electric field results in a polarization enhancement. Furthermore, effect of capacitance value of the capacitor used in the circuit on the polarization are investigated. The polarization is found to decrease with increasing capacitance values of the capacitor. In addition, the applied electric field and the capacitor used in the circuit demonstrated to play significant effect on the hysteresis properties.

Keywords: Hysteresis, Sawyer-Tower Circuit, PZT

บทนำ

สารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) ซึ่งเป็นสารเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกถูกนำมาประยุกต์ใช้งานกันอย่างมากมายโดยเฉพาะในด้านการสร้างตัวขับเคลื่อน (actuator) ตัวแปลง (transducer) และในเทคโนโลยีทางด้านอื่นๆ เช่น เครื่องฉายภาพกำลังสูง (high-power projector) ซึ่งในการประยุกต์ใช้เหล่านี้สารเซรามิกมักถูกใช้ในสภาวะที่มีค่าสนามไฟฟ้าสูง (Viehland *et al.*, 2001)

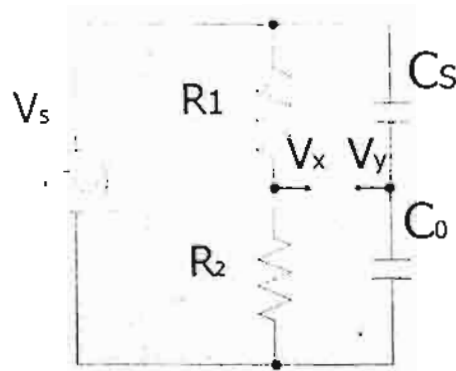
ในสารเพียโซอิเล็กทริกนั้นจะมีโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเอง (spontaneous polarization: P_s) ที่สามารถสลับทิศทางหรือจัดเรียงใหม่ได้ (switch หรือ reorient) ด้วยการให้สนามไฟฟ้า เป็นสภาวะสำคัญของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ทำให้แตกต่างไปจากวัสดุเพียโซอิเล็กทริกชนิดอื่น (Haertling, 1999) การสลับทิศทางของโพลาไรเซชันสามารถสังเกตเห็นได้ด้วยวงวนฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้า ซึ่งสามารถวัดได้ด้วยการใช้วงจร Sawyer-Tower (Sawyer and Tower, 1930) และวงจรอื่นๆ เป็นการพัฒนาต่อเนื่องมาจากวงจรดังกล่าว การวัดวงวนฮิสเทอรีซิสจะทำให้เข้าใจถึงกลไกของ การเกิดโพลาไรเซชันภายในสารเพียโซอิเล็กทริกได้มากขึ้น

ในการวิจัยนี้จึงได้ให้ความสนใจในการศึกษาสมบัติฮิสเทอรีซิสของสารเซรามิก เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) ด้วยการใช้อุปกรณ์ที่ถูกพัฒนามาจากวงจร Sawyer-Tower (Moralidhar and Phillai, 1987) โดยใช้การแสดงผลบนหน้าจอออสซิลโลสโคป ในขั้นต้นนี้จะได้ศึกษาถึงอิทธิพลของสนามไฟฟ้าต่อลักษณะ การเกิดโพลาไรเซชัน และศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงของตัวเก็บประจุที่ใช้ในวงจรต่อลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสที่เกิดขึ้น

วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการ

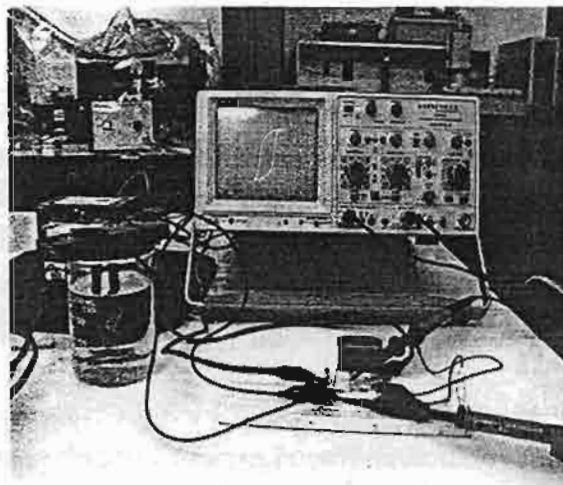
ในการวิจัยนี้ใช้ชิ้นสารตัวอย่างทางการค้า (commercial specimen) เลดเซอร์โคเนต ไทเทเนต (PZT) ซึ่งผ่านการทำขั้วแล้ว ผลิตโดยบริษัท Piezo Kinetics Incorporated (Pennsylvania, USA.) โดยมีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disk) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6.20 มิลลิเมตร และมีความหนา 1 มิลลิเมตร

วงวนฮิสเทอรีซิสของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตวัดโดยใช้อุปกรณ์ Sawyer-Tower ซึ่งแสดงดังในรูปที่ 1 ซึ่งต่อกับอุปกรณ์ต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2 โดยที่ V_x และ V_y คือ สัญญาณที่ป้อนเข้าออสซิลโลสโคปในแนวนอนและแนวตั้ง เพื่อที่จะแสดงผลที่ได้จากการวัดบนหน้าจอ ออสซิลโลสโคป ดังแสดงในรูปที่ 3 โดยที่แกนของวงวนฮิสเทอรีซิสบนหน้าจอแทนค่า ความต่างศักย์ที่ตกคร่อมตัวต้านทาน (R_1) และแกนตั้งของวงวนฮิสเทอรีซิสบนหน้าจอแทน ค่าความต่างศักย์ตกคร่อมตัวเก็บประจุ (C_0) ซึ่งแปรผันโดยตรงกับประจุที่เกิดขึ้นบนสารเซรามิก PZT ซึ่งสามารถนำไปคำนวณหาค่าโพลาไรเซชัน ที่เปลี่ยนแปลงไปบนสารเซรามิก PZT ได้จากสมการ $P = C_0 V/A$ เมื่อ A เป็นพื้นที่หน้าตัดของสารเซรามิก PZT (C_0)

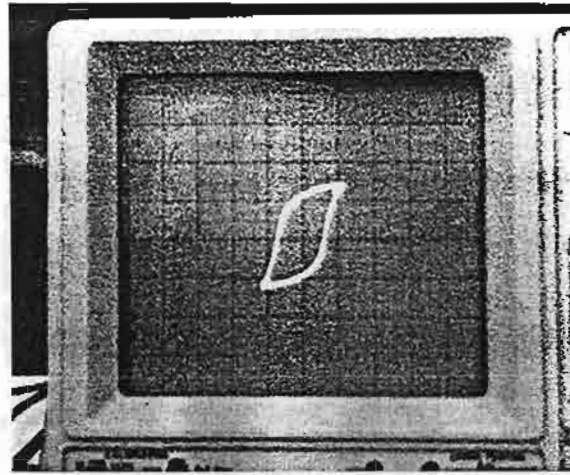


รูปที่ 1 แสดงวงจร Sawyer-Tower

($R_1 = 6.8 \text{ M}\Omega$, $R_2 = 10 \text{ k}\Omega$, $C_0 = 0.1 \mu\text{F}$, $C_s = \text{PZT}$, $C_0 \gg C_s$)



รูปที่ 2 แสดงการติดตั้งอุปกรณ์เพื่อวัดวงจรฮิสเทอรีซิส



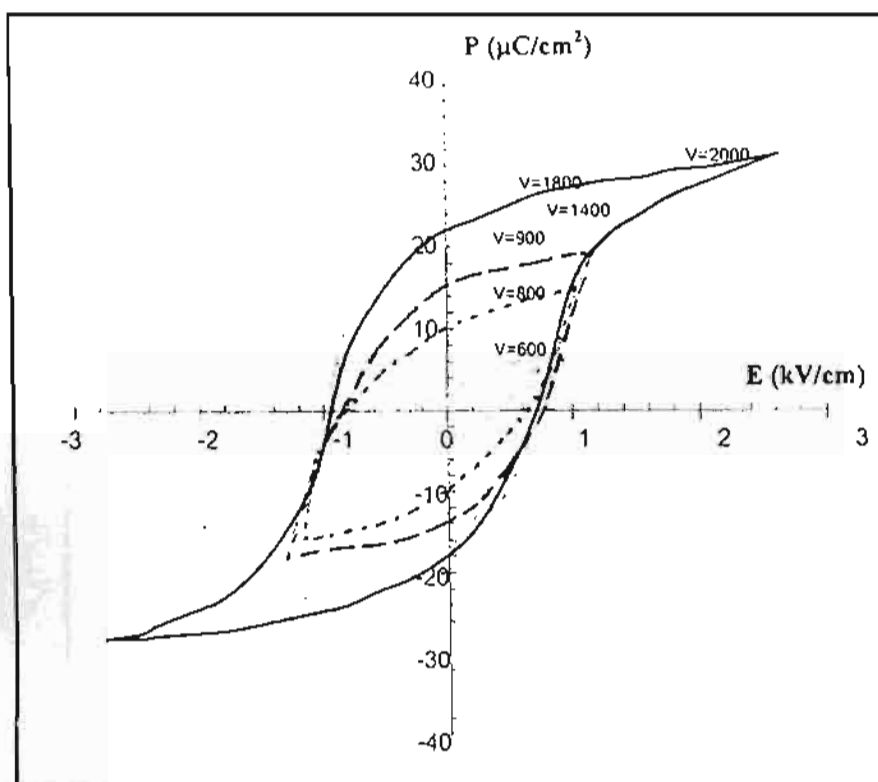
รูปที่ 3 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนด (PZT)

ในการทดลองนี้ได้แบ่งเป็น 2 ส่วน โดยส่วนแรกได้ศึกษาถึงผลของการเปลี่ยนแปลง ค่าความต่างศักย์ (V) ต่อลักษณะการเปลี่ยนแปลงไปของวงวนฮิสเทอรีซิส โดยให้ค่าความต่างศักย์ แกว่งจรในช่วง 600 ถึง 2000 V_{rms} โดยไม่เปลี่ยนแปลงค่า R_1 , R_2 , และ C_0 ในวงจรแสดงในรูปที่ 1 แล้วบันทึกวงวนฮิสเทอรีซิสที่ปรากฏ

ในส่วนที่ 2 ได้ศึกษาถึงผลของเปลี่ยนแปลงค่าความจุของตัวเก็บประจุ (C_0) ที่ใช้ในวงจรที่มีต่อลักษณะการเปลี่ยนแปลงไปของวงวนฮิสเทอรีซิส โดยให้ค่าความจุของตัวเก็บประจุในช่วง 0.1 ถึง 0.56 μF โดยไม่เปลี่ยนแปลงค่า R_1 , R_2 , และ V ในวงจรโดยใช้ V มีค่าคงที่เท่ากับ 1500 V_{rms} แล้วบันทึกวงวนฮิสเทอรีซิสที่ปรากฏ

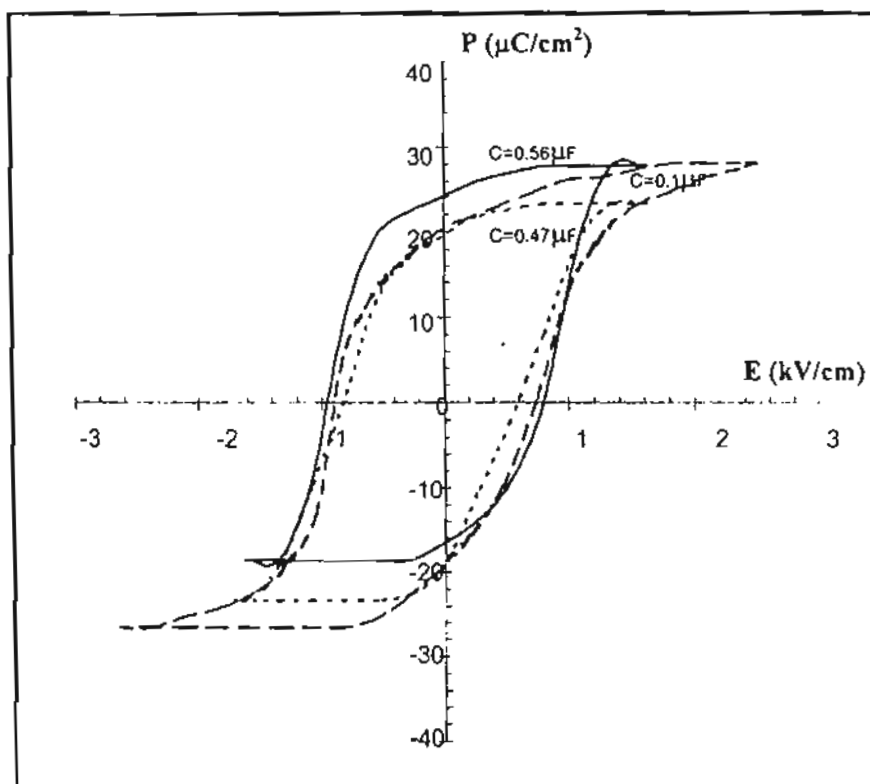
ผลการทดลองและวิจารณ์

ผลการทดลองส่วนแรก ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสที่เปลี่ยนแปลงตามค่าความต่างศักย์แสดงดังในรูปที่ 4 พบว่าเมื่อเพิ่มค่า V ปรากฏว่าค่าโพลาริเซชันเพิ่มขึ้นตามค่า V ที่เพิ่มขึ้นจนถึง ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัวของสารเซรามิก PZT (P_{max}) แล้ววงวนฮิสเทอรีซิสจะไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ถึงแม้ว่าจะมีการเพิ่มค่าสนามไฟฟ้ามากขึ้น เนื่องจากไดโพลของสารเซรามิก PZT มีการจัดทิศทาง (reorient) ตามสนามไฟฟ้าทั้งหมด ซึ่งทำให้ค่าโพลาริเซชันมีค่ามากที่สุดได้ค่าหนึ่งเท่านั้น



รูปที่ 4 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) ที่เปลี่ยนแปลงไปตามค่าสนามไฟฟ้า

ผลการทดลองส่วนที่ 2 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสที่เปลี่ยนแปลงตามค่าความจุของ ตัวเก็บประจุ (C_0) ที่ใช้ในวงจรแสดงดังในรูปที่ 5 พบว่าเมื่อเพิ่มค่าความจุของตัวเก็บประจุ ปรากฏว่าค่าโพลาริเซชันกลับลดลง เนื่องจากความต่างศักย์ตกคร่อมสารเซรามิก PZT ลดลง ส่งผลต่อการจัดทิศทางของไดโพลในสารเซรามิก PZT ให้ลดลง และพบว่าวงวนฮิสเทอรีซิส มีลักษณะเป็นเหลี่ยมมุมมากขึ้นเมื่อค่าความจุของตัวเก็บประจุเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่า สารเซรามิกสามารถเก็บกักพลังงานได้มากขึ้นเมื่อค่าความจุของตัวเก็บประจุ (C_0) ลดลง



รูปที่ 5 ลักษณะวงวนฮีสเทอรีซิสของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) ที่เปลี่ยนแปลงไปตามค่าความจุของตัวเก็บประจุ (C_0)

สรุปผลการทดลอง

ในการทดลองนี้ได้แสดงให้เห็นถึงการนำเอาวงจร Sawyer-Tower มาใช้ในการศึกษาสมบัติฮีสเทอรีซิสในสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนต (PZT) ซึ่งได้ผลเป็นที่น่าพอใจ โดยจากการทดลองนั้นแสดงให้เห็นว่าสนามไฟฟ้าที่ถูกให้กับสาร (PZT) ในระหว่างทำการทดลองจะมีผลอย่างชัดเจนต่อลักษณะของวงวนฮีสเทอรีซิสที่เกิดขึ้นและนอกจากนี้ การเลือกใช้อำนาจประกอบของวงจร Sawyer-Tower ก็มีบทบาทที่สำคัญต่อผลการทดลองที่ได้ ซึ่งในการทดลองนี้ได้ชี้ให้เห็นถึงผลของค่าตัวเก็บประจุที่เลือกใช้ในวงจรต่อลักษณะของวงวนฮีสเทอรีซิสที่ได้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการทุนอุดหนุนจากงบประมาณเงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ประจำปี 2545 และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว)

เอกสารอ้างอิง

- Heartling, G. H. 1999. Ferroelectric Ceramics: History and Technology, *J. Am. Ceram. Soc.* 82(4): 797-818.
- Moralidhar, C. and P. K. C. Phillai. 1987. Hysteresis Behavior of Barium Titanate (BaTiO_3)/Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Composite, *J. Mater. Sci Letts.* 6: 349-350.
- Sawyer, C. B., and C. H. Tower. 1930. Rochelle Salt as a Dielectric, *Phys. Rev.* 35: 269-275.
- Viehland, D., F. Tito, E. McLaughlin, H. Robinson, R. Janus, L. Ewart, and J. Power. 2001. Enhancement of Electromechanical Coupling Coefficient and Acoustic Power Density in Conventional "Hard" $\text{Pb}(\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Ceramics by Application of Uniaxial Stress, *J. Appl. Phys.* 90(3): 1496-1500.