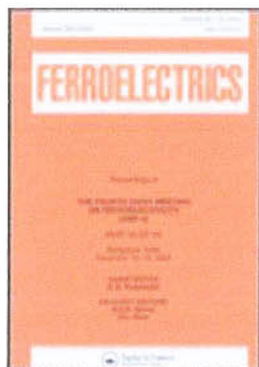


ภาคผนวก

This article was downloaded by: [Naresuan University], [Chompoonuch Puchmark]
 On: 28 June 2011, At: 07:20
 Publisher: Taylor & Francis
 Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered
 office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gfer20>

Effect of MgO Nanoparticles on Properties of PZT Ceramics

Kachaporn Sanjoom^a & Chompoonuch Puchmark^a

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

Available online: 27 Jun 2011

To cite this article: Kachaporn Sanjoom & Chompoonuch Puchmark (2011): Effect of MgO Nanoparticles on Properties of PZT Ceramics, *Ferroelectrics*, 416:1, 47-52

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2011.577665>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan, sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Effect of MgO Nanoparticles on Properties of PZT Ceramics

KACHAPORN SANJOOM
 AND CHOMPOONU CH PUCHMARK*

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok
 65000, Thailand

In this research, the effect of MgO nanoparticles doping on electrical and mechanical properties of PZT ceramics were studied. PZT/MgO doped (0–2 vol%) ceramics were prepared by conventional mixed oxide method and sintered at 1200 °C for 2 h. Phase formation and microstructure were examined by X-ray diffraction technique (XRD) and scanning electron microscope (SEM). An impedance analyzer was also used to measure the dielectric constant (ϵ_r) at room temperature. The microhardness was determined using a Vickers indentation technique. The results found that the average grain size decrease with the addition of MgO nanoparticles. The dielectric constant and microhardness is only improved at 0.1 vol% MgO doping.

Keywords: MgO nanoparticles; Lead Zirconate Titanate; Dielectric constant; Vickers hardness

Introduction

Lead zirconate titanate (PZT) ceramics have been extensively studied during the last few decades since they are used for a variety of applications such as piezoelectric transducers, pyroelectric sensors, and high dielectric constant capacitors [1–4]. The maximum properties in both of dielectric and piezoelectric can be found with almost near $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ composition which corresponding to the morphotropic rhombohedral-tetragonal phase transition [5]. $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) nanocomposites were prepared from high purity PZT powder and small amount (0.1 ± 1.0 vol%) of oxides such as Al_2O_3 . Effects of the additives on mechanical and piezoelectric properties of the nanocomposites were investigated. The mechanical properties of ceramics can be significantly improved by introducing nanosized ceramic particles into the ceramic matrix grains or grain boundaries. The most significant achievements with this approach have been reported by Niikura and Nakahira [6–8]. In this work, effect of magnesium oxide nanoparticles on microstructure, density and dielectric constant (various frequencies at room temperature) of PZT ceramics were studied. At room temperature, the solid solution between lead titanate, PbTiO_3 (PT), and lead zirconate, PbZrO_3 (PZ), presents two ferroelectric phases, a tetragonal phase in the titanium rich side of the pseudobinary system, and a rhombohedral one in the zirconium rich side [9].

Received June 20, 2010; in final form July 9, 2010.

*Corresponding author. E-mail: kungmic2002@yahoo.com

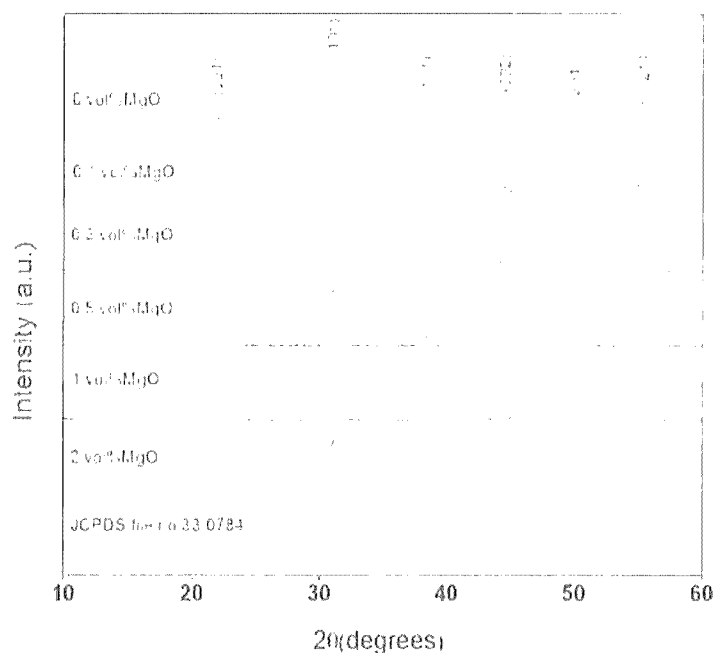


Figure 1. XRD patterns of PZT ceramics with 0–2 vol% MgO nanoparticles sintered at 1200°C.

Experimental

PZT/MgO nanoparticles ceramics in this research were prepared by mixed oxide method. The starting materials of PbO (99.0%, Riedel de Haën), ZrO_2 (99.0%, Riedel de Haën) and TiO_2 (99.0%, Riedel de Haën) were mixed in ethanol medium for 24 h and calcined at 800°C for 2 h. The MgO nanopowders (Aldrich USA, 50 nm) was blended with the calcined PZT powder in ratios of between 0–2 vol%. PZT/MgO mixture was ball milled for 12 h. Then, the slurry was dried, sieved and pressed into pellets. The sintering procedure was carried out at 1200°C for 2 h. Phases formation and microstructure were examined by X-ray diffractometer (XRD) and Scanning electron microscope (SEM). Average grain size was measurement by linear interception method. An impedance analyzer was also used to measure the dielectric constant (ϵ_r) at room temperature. Vickers microhardness of samples was investigated by Vickers microhardness tester.

Results and Discussion

The X-ray diffraction patterns of sintered PZT ceramics with the addition range of 0–2 vol% MgO nanoparticles were shown in Fig. 1. All the patterns correlated to JCPDS file number 33-0784 represented the tetragonal structure [10]. Lattice parameter were calculated by X-ray program to be $a = 4.036 \text{ \AA}$, $b = 4.036 \text{ \AA}$ and $c = 4.146 \text{ \AA}$. The maximum intensity of peak was $2\theta \sim 30.9^\circ$. No trace of MgO nanoparticles phase was detected. The amount of MgO in the samples may have been too small to be detected by XRD.

Figure 2 showed SEM micrograph of surface and fracture of PZT ceramics with 0, 0.1, 0.3 and 2 vol% MgO nanoparticles. Intergranular fracture was found for PZT sample (Fig. 2 (b)). The fracture mode changed to intergranular with partial intragranular fracture

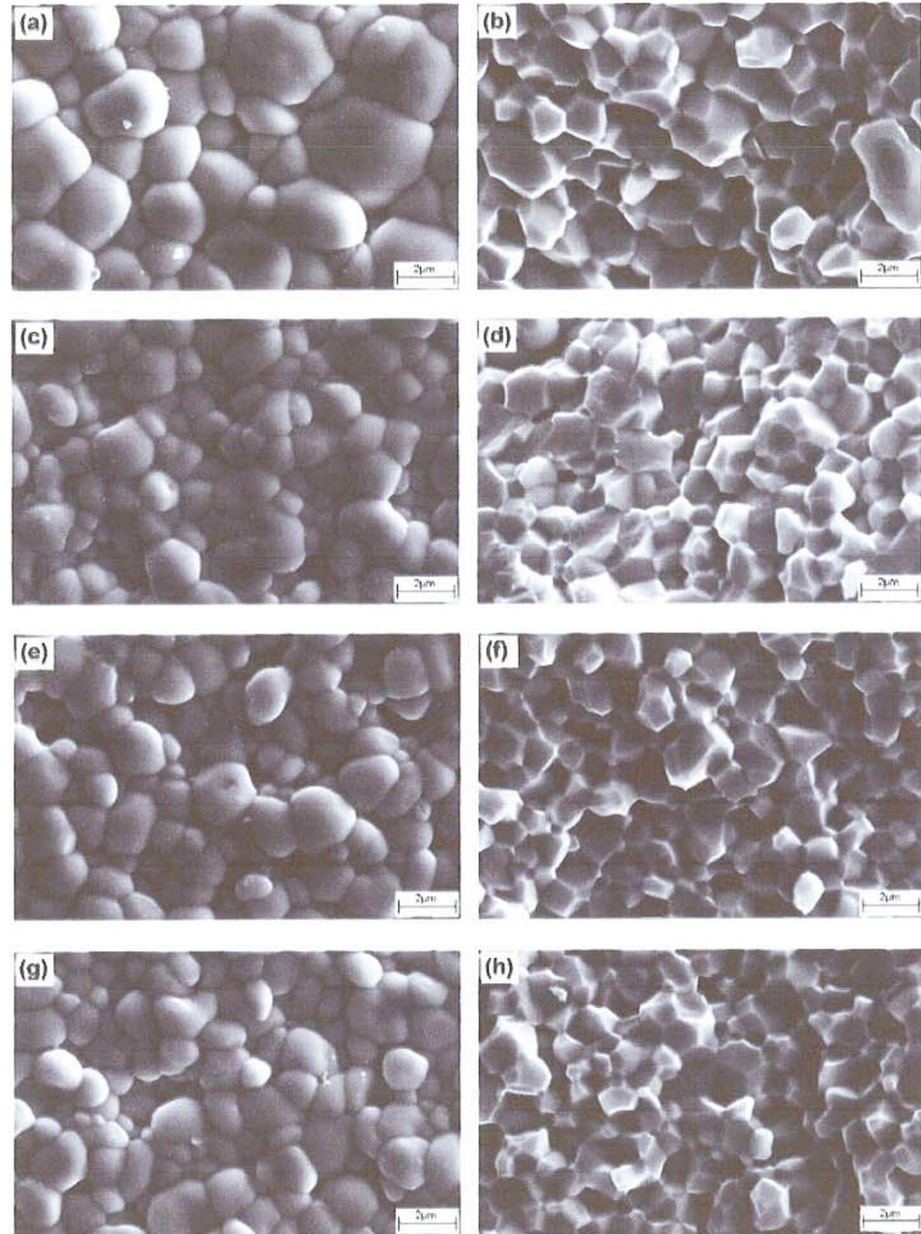


Figure 2. SEM photographs of surface and fracture of PZT ceramics with: (a, b) 0, (c, d) 0.1, (e, f) 0.3 and (g, h) 2 vol% MgO nanoparticles.

for the sample with 0.1 vol% MgO addition (Fig. 2 (d)), indicating that the MgO particles reinforced the PZT grain boundaries [11]. However, the fracture mode became to mainly intergranular for the samples with 0.3–2 vol% MgO (Fig. 2 (f, h)). The average grain sizes of the samples were found to decrease with the addition of MgO nanoparticles, indicating

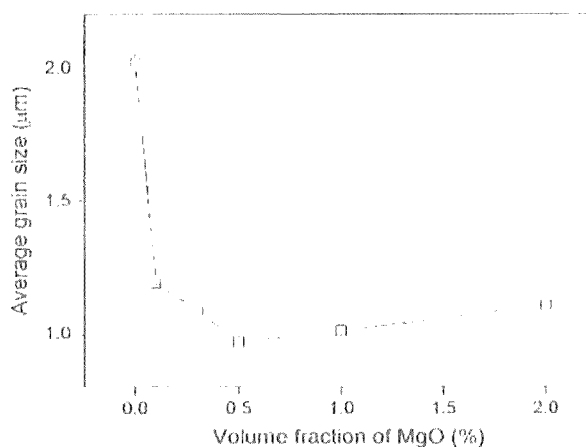


Figure 3. Average grain size of PZT ceramics as a function of MgO addition.

that the MgO nanoparticles inhibited grain growth (Fig. 2 (a, c, e and g)). The range of selected MgO doping, the grain size ($1 \mu\text{m}$) is almost the same as shown in Fig. 3. However, MgO is not effective in changing the morphology of grain. Those grains exhibited equiax shape in all doping conditions.

Figure 4 showed the volume fraction of the relative dielectric constant for PZT doped MgO with the different frequencies. As shown, PZT ceramic with 0.1 vol% of MgO doping can reach the dielectric constant at the maximum value for all frequencies (1, 10, 100, 500 kHz and 1 MHz, at room temperature). Moreover, the dielectric constant is slightly decreased with increasing MgO content to more than 0.1 vol%.

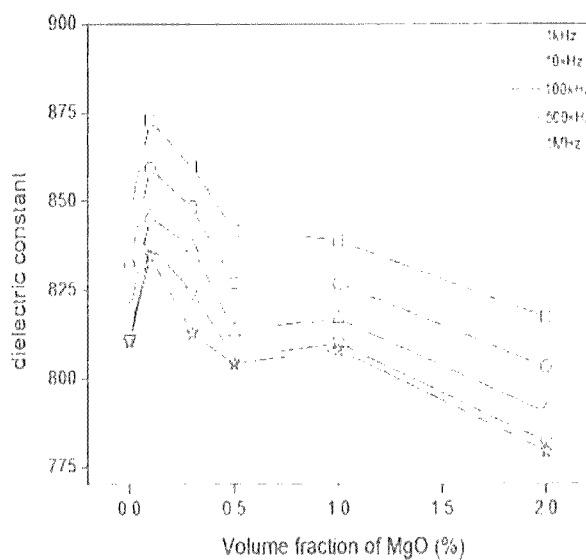


Figure 4. Dielectric constant of PZT ceramics as a function of MgO addition.

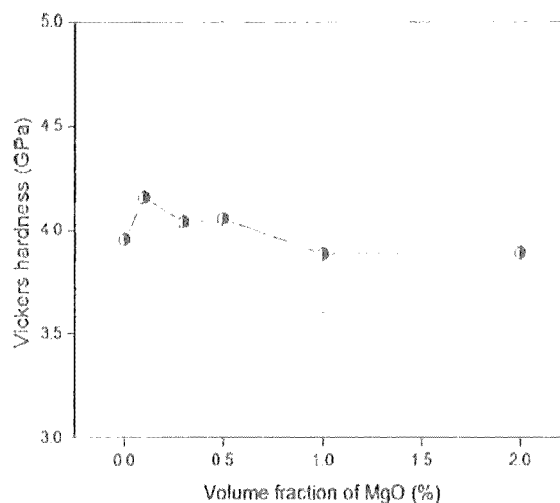


Figure 5. Vickers hardness of PZT ceramics as a function of MgO addition.

The results of Vickers microhardness are shown in Fig. 5. The maximum value of microhardness of 4.2 GPa was found for sample containing 0.1 vol% MgO. The value is close to the reported by Tajima et al [12]. The improved hardness is proposed to be due to MgO reinforcing the grain boundaries (Fig. 2 (d)). The slight decrease in microhardness on moving from 0.1 to 2 vol% may be due to the lower sinterability of the PZT for 0.3–2 vol% MgO [11].

Conclusions

In conclusion, PZT ceramics with the addition of MgO nanoparticles were fabricated by mixed oxide route with the sintering temperature at 1200°C for 2 h. The crystal structure is tetragonal with no secondary phase detected. Dielectric constant and microhardness is only improved at 0.1 vol% MgO doping. The average grain sizes of the samples were found to decrease with the addition of MgO nanoparticles. However MgO is not effective in changing the morphology of grain.

Acknowledgments

This work financially supported by The Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE) and Faculty of Science Naresuan University. The authors would like to thank Prof. Dr. Tawee Tunkasiri and Prof. Dr. Gobwute Rujijanagul for their help in many facilities.

References

1. C. T. Lin, B. W. Scanlan, J. D. Meneril, J. S. Webb, L. Li, R. A. Lipetes, P. M. Adams, and M. S. Leung, *J. Mater. Res.*, **7**, 2536 (1992).
2. G. H. Haetting, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 797 (1999).
3. Q. Fan, Z. Xu, and D. Viehland, *J. Mater. Res.*, **14**, 465 (1999).

4. R. L. Newham and G. R. Ruckenstein, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **75**, 21 (1996).
5. B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London, (1971), pp. 135-136.
6. R. Morena, K. Nihara, and D. P. H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 673 (1983).
7. A. Okada, H. Kawanoto, and H. Usami, *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, **18**, 183 (1997).
8. K. Nihara, R. Morena, and D. P. H. Hasselman, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 13 (1982).
9. M. R. Soares, A. M. R. Senos, and P. Q. Mantas, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 321 (2000).
10. Powder Diffraction File, Card No. 33-0784, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) PDF-4, International Centre for Diffraction Data (ICDD) (2000).
11. C. Puchmark, G. Rujjanagitt, S. Jansrisomboon, T. Inakasi, N. Vittayakorn, T. Comyn, and S. J. Milne, *Curr. Appl. Phys.*, **6**, 323 (2006).
12. K. Tajima, H. Hwang, M. Sando, and K. Nihara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 651 (2000).



บันทึกข้อความ

ส่วนราชการ มหาวิทยาลัยนเรศวร คณะวิทยาศาสตร์ งานนโยบายและแผน โทร. ๓๑๓๑

ที่ ศธ ๐๕๒๗.๐๔๐๓(๓)/ ๔๕ วันที่ ๑๖ พฤษภาคม ๒๕๕๔

เรื่อง ผลการพิจารณาความวิจัย

เรียน ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชมพูนุท พิธมวก

ตามที่ ท่านได้ให้ความสนใจส่งบทความวิจัย เรื่อง ผลของอนุภาคระดับนาโนของ เซอร์โคเนียมออกไซด์แต่โครงสร้างจุลภาค ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT เพื่อตีพิมพ์ในวารสารวิทยาศาสตร์ ความทราบแล้วนั้น กองบรรณาธิการวารสารวิทยาศาสตร์ได้ ดำเนินการส่งให้ผู้ทรงคุณวุฒิพิจารณาเป็นที่เรียบร้อยแล้ว โดยมีข้อแก้ไขตามเอกสารที่แนบมาพร้อมนี้และ ได้ท่านได้ดำเนินการแก้ไขเป็นที่เรียบร้อยแล้วให้ส่งกลับมายังคณะวิทยาศาสตร์อีกครั้งหนึ่งเพื่อดำเนินการ ตีพิมพ์ในวารสารวิทยาศาสตร์ ปีที่ ๙ ฉบับที่ ๑ (เมษายน ๒๕๕๔ - กันยายน ๒๕๕๔) ต่อไป

จึงเรียนมาเพื่อโปรดพิจารณาอนุมัติ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อรสา เดตวิวัฒน์)

รองคณบดีฝ่ายบริหาร ปฏิบัติราชการแทน

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

NU Science Journal 2011: X(x): xx - xx

**ผลของอนุภาคระดับนาโนของเซอร์โคเนียมออกไซด์ต่อโครงสร้างจุลภาค ค่าความแข็ง
แบบวิกเกอร์ และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT
กลาบริลล์ แอสฟู่ และ ชามพูนุช พิชมาภัก**

**Effect of zirconium oxide nanoparticles on microstructure, Vickers hardness and
dielectric properties of PZT ceramics**

Kachaporn Sanjoom and Chompoonuch Puchmark

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม จังหวัดร้อยเอ็ด 65000

Corresponding author, E-mail: tangmic2002@yahoo.com

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ ได้ศึกษาผลของอนุภาคเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ในระดับนาโนที่มีต่อโครงสร้างจุลภาค ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ และ สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกเซอร์โคเนียมไททาเนต ($PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$: PZT) จากการศึกษาวิเคราะห์ผลึก PZT ที่ผสมคลาบริลล์ในอุณหภูมิต่างๆ กับ ตัวเคลือบเคลือบผิวของรังสีอัลตราไวโอเลตที่เกาะ สืบเนื่องจากการขยายผลในอุณหภูมิ $800^\circ C$ นาน 2 ชั่วโมง เมื่อเติมผงเซอร์โคเนียมออกไซด์ในระดับนาโนลงในผลึก PZT ที่ผสมคลาบริลล์ในส่วนร้อยละ ปริมาตรร้อยละ 0 ถึง 2 ผลพบว่าอุณหภูมิที่อุณหภูมิ $1200^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะส่งผลโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ขนาดขนาดของเกรนเฉลี่ยโดยทั่วไปจะลดบนเส้นตรงทดสอบค่าความแข็งด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ สมบัติไดอิเล็กทริกจากการวัดด้วยเครื่อง LCR ที่ความถี่ 1 MHz พบว่าเซรามิก PZT ที่เติมสารเจือในระดับนาโนของ ZrO_2 มีขนาดของเกรนลดลง มีค่าความแข็งสูงขึ้นตามปริมาณของสารเจือ ZrO_2 แต่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียความถี่ของไดอิเล็กทริกมีค่าลดลง

คำสำคัญ: อนุภาคระดับนาโนของเซอร์โคเนียมออกไซด์ เซรามิกเซอร์โคเนียมไททาเนต

ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ สมบัติไดอิเล็กทริก

Abstract

In this research, the effect of zirconium oxide (ZrO_2) nanoparticles on microstructure, Vickers hardness and dielectric properties of lead zirconate titanate ($\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$; PZT) ceramics were investigated. The optimum calcinations temperature of PZT powders was found at 800°C for 2 h with X-ray diffraction technique. The ZrO_2 nanoparticles were blended with the calcined PZT powder in ratios of between 0 and 2 vol% and sinter at 1200°C for 2 h. Microstructure was examined by Scanning Electron Microscope (SEM). Vickers hardness was determined using a Vickers indentation technique. The dielectric properties were verified by ICR meter at 1 kHz. It was found that, the addition of ZrO_2 nanoparticles could significantly reduce the average grain size of PZT ceramics. The Vickers hardness of the composites tended to improve with the addition of the ZrO_2 nanoparticles but the dielectric constant and dielectric loss tend to decreased.

Keywords: ZrO_2 nanoparticles, PZT ceramics, Vickers hardness, dielectric properties

บทนำ

เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) เป็นวัสดุที่ถูกนำมาใช้กันอย่างกว้างขวาง เช่น แอคทูเอเตอร์ (actuators) เครื่องส่งสัญญาณเสียง (resonators) เครื่องตรวจจับ (sensors) ไมโครโฟน (microphone) และตัวเก็บประจุ (capacitors) เป็นต้น เพราะ PZT มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่แข็งแรง มีโครงสร้างแบบเพอร์รอกไซด์ไทเท (perovskite) เป็นสารที่เกิดจากสารเลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3) แสดงสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (antiferroelectric) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) กับสารเลดไทเทเนต (PbTiO_3) ซึ่งแสดงสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) สมบัติทางล้านโพลาของเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตนั้น แสดงสมบัติที่โดดเด่นมากในสัดส่วนของ Zr:Ti อยู่ที่ 52:48 หรือ 53:47 ซึ่งอยู่ ณ บริเวณที่เรียกว่ารอยต่อเฟสที่มีลักษณะเป็นอันตรกิริยา (morphotropic phase boundaries: MPB) (Han *et al.*, 2000) สาร PZT ให้ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric coefficient; d_{33}) และค่าสภาพยอมสัมพัทธ์หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (relative permittivity or dielectric constant; ϵ_r) ที่สูง มีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ 390°C ทำให้สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูง (Moulson and Herbert, 2003; Haertling, 1999) แต่อย่างไรก็ตาม เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่เป็น PZT มีความทนทานต่อรอยแตกหักและความชื้นที่น้อย ทำให้โอกาสการใช้งานของเซรามิกลดลง

ดังนั้นในงานวิจัยจึงได้มีการเติมค่าความแข็งให้กับเซรามิก PZT เพื่อช่วยลดการใช้งานวัสดุที่นำจากเซรามิกนี้ โดยเลือกการเติมสารเติมของ ZrO_2 ที่มีอนุภาคนาโนเข้ามาใน เซรามิก PZT

(Tajima *et al.*, 1999) ในปริมาณต่างๆ กัน โดยมุ่งหวังให้มีการพัฒนาค่าความแข็งสูงขึ้น ขณะที่ค่าทางไฟฟ้าอย่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะไม่ลดลงมากนัก และยังคงมีค่าการสูญเสียความร้อนเนื่องจากไดอิเล็กตริกต่ำอยู่ โดยใช้วิธีการเตรียมแบบบดข้อออกไซด์แบบดั้งเดิม (Buchanan, 1986) ซึ่งเป็นวิธีการหนึ่งที่มีค่าใช้จ่ายไม่สูงมากนัก เมื่อเทียบกับวิธีอื่นๆ จึงทำให้เป็นที่นิยมใช้กันมาจนถึงปัจจุบัน

ระเบียบวิธีการวิจัย

ในการทดลองนี้ได้เตรียมสารพิกเซลเซอร์โคเนตไททาเนต ($\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$; PZT) โดยใช้สารตั้งต้นเลอออกไซด์ (PbO) เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) และไททานเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ทำการบดผสมเปื่อย โดยใส่ถูกบดเซอร์โคเนียเป็นตัวบด และใช้เอทานอลเป็นตัวช่วยกระจายตัวของอนุภาค เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำสารผสมที่บดละเอียดแล้วมาทำเป็นแท่งบดด้วยค้อนขนาดเล็กโดยการร่อนผ่านตะแกรง นำผงผสมที่ได้มาทำการเผาเคลือบด้วยเตาไฟฟ้า ผลึกโดยบริษัท Lenton Furnaces รุ่น 4279 ที่อุณหภูมิ $500 - 900^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$ วัดระยะที่การก่อเกิดเฟสโดยใช้กล้องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD) รุ่น X'Pert ผลึกโดยบริษัท Philips ประเภทเซอร์แลนซ์ เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาเคลือบ นำผงผลึก PZT ที่เผาเคลือบแล้วมาผสมกับสารเจือ ZrO_2 ที่มีอนุภาคในระดัมน้อย ในปริมาณร้อยละ โดยปริมาตรเป็น 0.5, 1 และ 2 (หรือเขียนแทนเป็น $\text{PZT} - 0.5, 1, 2 \text{ vol.}\% \text{ZrO}_2$) และผสมกับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol: PVA) ซึ่งเป็นสารยึดเหนี่ยว ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก นำไปอัดขึ้นรูปให้เป็นทรงกระบอกที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 mm และหนาประมาณ 1.5 mm โดยใช้เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก (SPACAC) ด้วยความดันขนาด 40 MPa เป็นเวลานาน 25 - 30 วินาที แล้วเผาขึ้นเตอร์รี่ อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วัดระยะที่การก่อเกิดเฟสอีกครั้งด้วยเครื่อง XRD ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยเครื่อง SEM รุ่น LEO-1455VP จากประเทศอังกฤษ คำนวณหาขนาดของเกรนเฉลี่ยด้วยวิธีจุดตัดบนเส้นตรง ทดสอบค่าความแข็งแบบวิกเกอร์โดยใช้เครื่องวัดค่าความแข็งในระดับจุลภาค โดยการนำสารที่เคลือบการทดสอบมาขัดผิวหน้าให้มันวาวเป็นกระจก กดด้วยโหลดขนาด 300 กรัม เป็นเวลา 15 วินาที แล้วผิวหน้าของสารตัวอย่าง นำมาวัดค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ในหน่วย GPa ตามสมการที่ (1) (Instruction Manual, Matuzawa Seiki Co., LTD.) แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย

$$H_v = (1854.4) \frac{P}{d^2} \quad (1)$$

เมื่อ H_v คือ ค่าความแข็งในหน่วยของวิกเกอร์ (GPa)

P คือ โหลดที่ให้แก่หัวกด (N)

d คือ ค่าความยาวเฉลี่ยของเส้นบนแขนของรอยกด (mm)

สำหรับสมบัติไดอิเล็กตริกนั้น ทำการวัดโดยนำขั้ววัดที่ผ่านการเตรียมแล้วมาจุ่ม
ตัวอย่างให้เปียกและนำขั้วไฟฟ้าลวดทองมาวัดค่าความจุไฟฟ้าและค่าการสูญเสียความถี่ของไดอิเล็กตริกของสารที่วัด ด้วยเครื่อง LCR (Precision LCR meter) รุ่น E-4980 A, 20 Hz – 2 MHz บริษัท
Agilent ประเทศญี่ปุ่น ที่ความถี่ 1 kHz ๗ จุดบนอุณหภูมิห้อง เพื่อคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กตริกตามสมการ
(2)

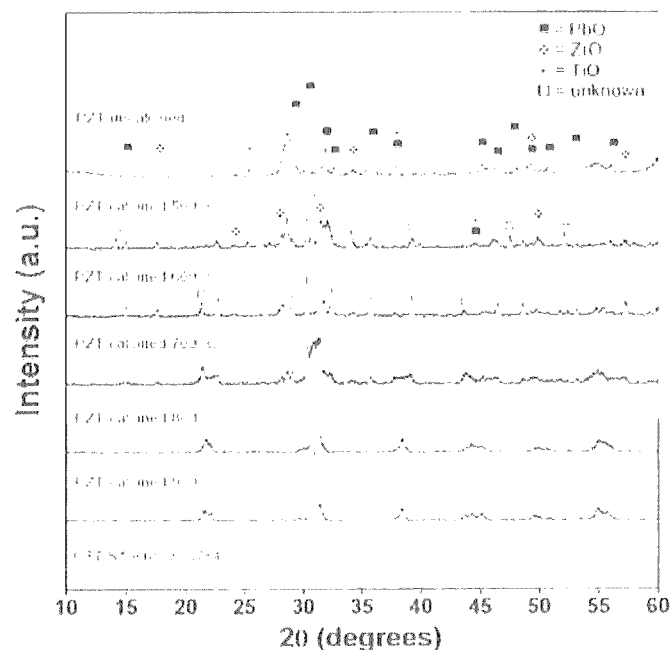
$$\epsilon_r = \frac{1C}{\epsilon_0 A} \quad (2)$$

โดยที่ ϵ_r เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของชิ้นงาน

ϵ_0 เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสุญญากาศที่มีค่าประมาณ 8.854×10^{-12} F/mm

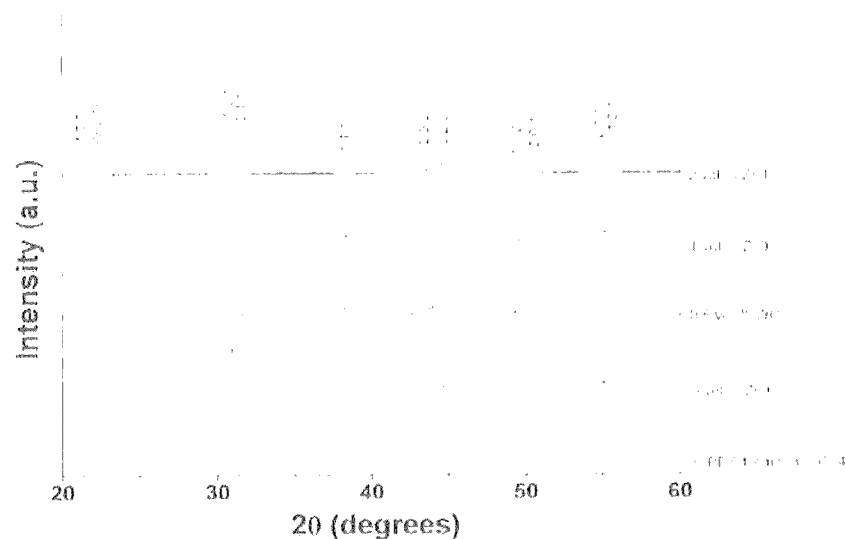
C เป็นค่าความจุไฟฟ้า เป็นความหนาของชิ้นงาน และ A เป็นพื้นที่หน้าตัดของชิ้นงาน

ผลการทดลองและการอภิปรายผล



รูป 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง PZT ที่สังเคราะห์จากคลอไรด์ และผงผลึก PZT ที่เผา
แคลาไนซ์ ณ อุณหภูมิ 500 - 900 °C นาน 2 ชั่วโมง

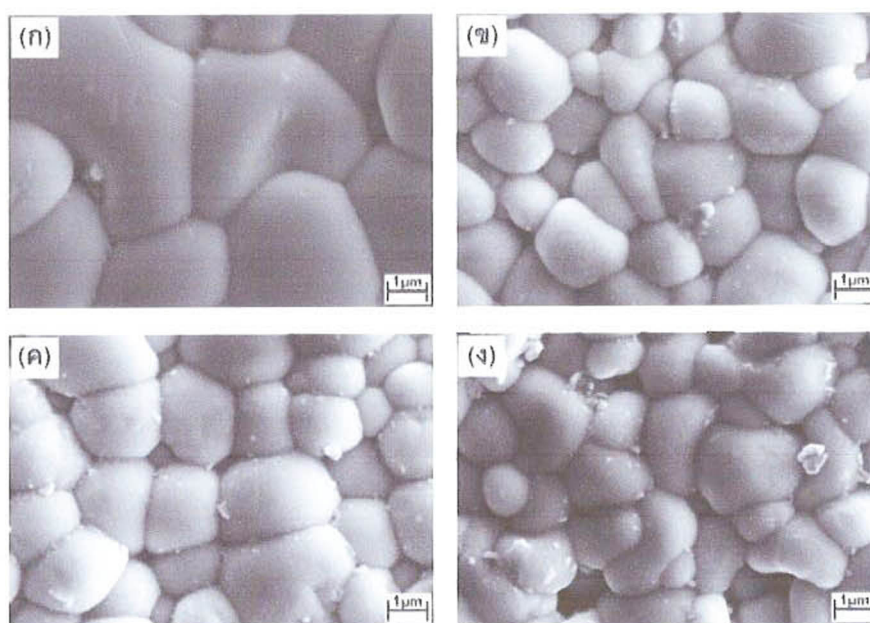
จากรูป 1 เป็นการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง PZT ที่ยังไม่เผาผลาญ และ ผงผลึก PZT ที่เผาผลาญที่ อุณหภูมิ 500 - 900 °C นาน 2 ชั่วโมง จะเห็นว่าผงผลึก PZT ที่เผาผลาญที่ อุณหภูมิ 800 °C และ 900 °C มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน PZT ในฐานข้อมูล 33-0784 (Powder Diffraction File, 2000) ส่วนผงผลึกที่เผาผลาญที่ อุณหภูมิต่ำกว่า 800 °C นั้น การแปรผันค่าเป็นผงผลึก PZT ยังไม่สามารถชี้แจงได้ จึงยังมีผลเปลี่ยนแปลง และ ผลของสารตั้งต้นอยู่ ดังนั้นจึงเลือกอุณหภูมิที่เหมาะสม สำหรับการเผาผลาญที่อุณหภูมิ 800 °C



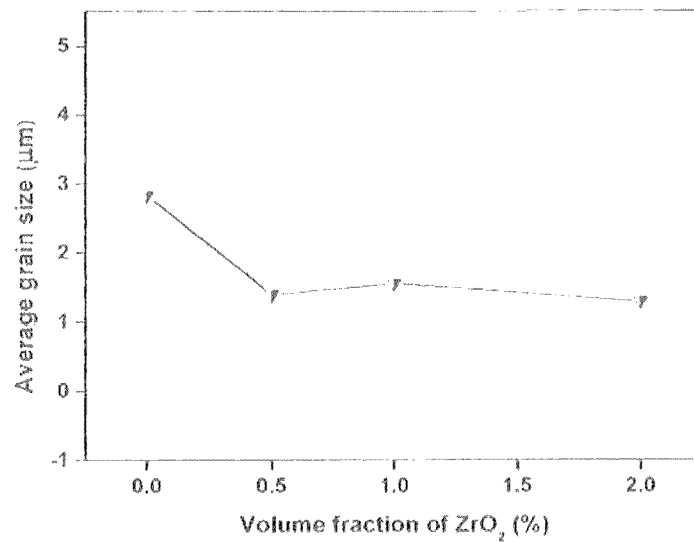
รูป 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PZT - (0-2) vol.% ZrO_2 เผาขึ้นเตาที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากรูป 2 จะเห็นว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PZT ที่ไม่เติมสารเจือปนอะลูมินาใน ZrO_2 และที่เติมสารเจือปนในปริมาณ 0.5, 1 และ 2 vol.% ในรูปแบบเช่นเดียวกัน ยังคงสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานของ PZT ในฐานข้อมูลหมายเลข 33-0784 (Powder Diffraction File, 2000) และไม่พบผลของ ZrO_2 ทั้งนี้เนื่องจากการเติมของสารเจือ ZrO_2 นั้นมีลักษณะที่เนื้อ XRD จะตรวจสอบได้ เช่นเดียวกับผงผลึก PZT เป็นผลการวิเคราะห์ ที่สามารถการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ เซรามิก PZT ที่ไม่เติมสารเจือปนอะลูมินา เซรามิก PZT - (0-2) vol.% ZrO_2 ที่เผาขึ้นเตาได้ทั้งแบบการ ตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PZT ที่เติมสารเจือปนในปริมาณเพียงเล็กน้อยก็ทำให้เกิดขนาดของเกรนเฉลี่ยลดลงลงเห็นได้ชัดดังรูป 3 ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM บริเวณผิวหน้าของเซรามิก PZT - (0-2) vol.% ZrO_2 โดยขนาดของเกรนเฉลี่ยจะลดลงจากประมาณ 3 μm เหลือประมาณ 1.5 μm ดังกราฟความหนาแน่นบริเวณขนาด

ของเกรนเฉลี่ยกับปริมาณสารเจือ ZrO_2 ที่เติมลงในเซรามิก PZT ในรูป 4 จึงได้ว่าสารเจือในระดับนาโนของ ZrO_2 นั้น ไปทำการยับยั้งหรือขัดขวางการเติบโตของเกรนของในเซรามิก PZT นั้นเอง สอดคล้องกับผลงานวิจัยของกลุ่ม Tajima และกลุ่มของ Puchmark (Tajima *et al.*, 2000; Puchmark *et al.*, 2006) ซึ่งทั้งสองกลุ่มได้ศึกษาการเติมสารเจือในระดับนาโนของ Al_2O_3 ลงในเซรามิก PZT แล้วทำให้ขนาดของเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PZT มีการลดลงเช่นกัน

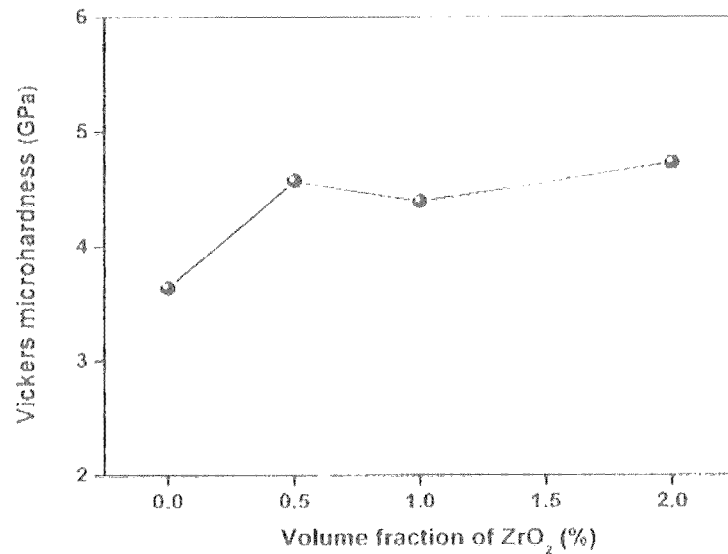


รูป 3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่บริเวณผิวหน้าของเซรามิก PZT ที่เติมสารเจือในระดับนาโน ZrO_2 ในปริมาณต่างๆ กัน เตาขึ้นเต๋ที่อุณหภูมิ $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง: (ก) PZT ไม่เติมสารเจือ, (ข) PZT+0.5 vol.% ZrO_2 , (ค) PZT+1 vol.% ZrO_2 และ (ง) PZT+2 vol.% ZrO_2



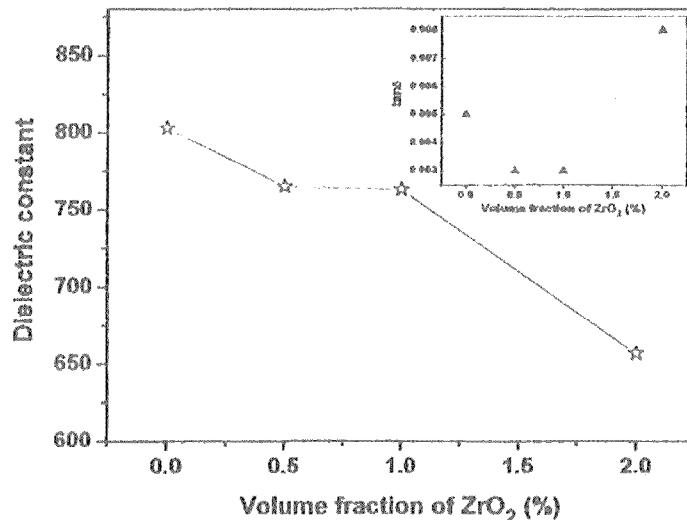
รูปที่ 4 ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PZT – (0-2) vol.% ZrO₂ เมาซินเตอร์ ติ อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เมื่อนำเซรามิก PZT ที่เติมสารเจือระดับนาโนของ ZrO₂ ในปริมาณต่างๆ กัน มาทดสอบความแข็งแรงบริเวณผิว พบว่าค่าความแข็งแรงของเซรามิก PZT นี้ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณสารเจือ ZrO₂ ดังรูป 5 ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจาก สารเจือ ZrO₂ มีสมบัติความแข็งแรงที่ดี เมื่อเทียบกับขนาดของเกรนเฉลี่ย พบว่าขนาดของเกรนเฉลี่ยเล็กลงในขณะที่ ค่าความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ความสัมพันธ์นี้อธิบายได้ว่า ขนาดเกรนที่เล็กลงส่งผลให้มีจำนวนขอบเกรนขึ้น ซึ่งขอบเกรนจะทำหน้าที่ขัดขวางการเคลื่อนที่ของการเปลี่ยนตำแหน่ง (dislocation) ถ้าหากในผลึกมีทิศทางที่ต่างกันมาก จะทำให้ขอบเกรนมีความสามารถในการขวางการเคลื่อนที่ได้ดี ส่งผลให้เซรามิกมีความแข็งแรงมากขึ้น (Meyers and Chawla, 1999)



รูป 5 ความแข็งแบบวิกเกอร์ของเซรามิก PZT – (0-2) vol.% ZrO_2 เผาขึ้นที่ 1200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

วัดสมบัติไดอิเล็กตริก โดยการวัดค่าความจุไฟฟ้าของเซรามิก PZT ที่เติมสารเจือ ZrO_2 ในปริมาณต่างๆ กัน ที่ความถี่ 1 kHz ที่ อุณหภูมิห้อง แล้วนำมาคำนวณเป็นค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ดังสมการ (2) และวัดค่าการสูญเสียความร้อนเนื่องจากไดอิเล็กตริกของเซรามิกในสภาวะเดียวกัน นำมาเขียนกราฟตามรูป 6 ซึ่งพบว่าเมื่อเติมสารเจือ ZrO_2 ลงในเซรามิกเพียง 0.5 และ 1 vol.% ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของเซรามิก PZT ลดลงประมาณ 4.7% และค่าการสูญเสียความร้อนเนื่องจากไดอิเล็กตริกลดลงอย่างหนักถึง 40% เมื่อเทียบกับเซรามิกที่ไม่เติมสารเจือ แต่เมื่อปริมาณของสารเจือ ZrO_2 ในเซรามิก PZT เพิ่มขึ้นเป็น 2 vol.% ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกก็ได้ลดลงไปมาก ค่าการสูญเสียความร้อนทางไดอิเล็กตริกกลับเพิ่มมากขึ้น



รูป 6 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียความร้อนเนื่องจากไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT ที่เติมสารเจือในปริมาณต่างๆ เผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

สรุปผลการทดลอง

จากผลของการเติมสารเจือในระคนาโนของ ZrO_2 ลงในเซรามิก PZT นี้ จะพบว่าเมื่อเติมสารเจือ ZrO_2 ในปริมาณน้อยๆ เพียง 0.5 ถึง 1 vol.% ทำให้โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PZT เปลี่ยนแปลงขนาดของเกรนให้เล็กลง และเพิ่มค่าความแข็งได้ดีขึ้น ขณะเดียวกันค่าการสูญเสียความร้อนทางไดอิเล็กทริกก็ลดลง ถึงแม้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะลดลงตามแต่ลดลงไม่เกิน 5% แต่เมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือเป็น 2 vol.% จะทำให้เซรามิก PZT มีค่าความแข็งเพิ่มขึ้นอีกเล็กน้อย แต่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลงมาก ส่วนค่าการสูญเสียความร้อนทางไดอิเล็กทริกกลับเพิ่มขึ้น ดังนั้นปริมาณสารเจือในระคนาโนของ ZrO_2 ที่เหมาะสมสำหรับเซรามิก PZT นี้ จึงไม่เกิน 1 vol.%

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยนเรศวร งบประมาณแผ่นดินปีงบประมาณ 2554 ได้รับความสะดวกในการใช้เครื่องมือทดลอง ณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร และผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร.ทวีตันขศิริ และศาสตราจารย์ ดร.กอบวุฒิ รุจจินากุล ที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวัดในห้องปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Tajima, K., Hwang, H.J., Sando, M. and Niihara, K. (2000). Electric-Field-Induced Crack Growth Behavior in PZT/Al₂O₃ Composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 651-653.

Poster Presentation

Effect of ZrO_2 Nanoparticles on Dielectric Loss of PZT Ceramics

K. Sanjoern, W. Chomchai, C. Puchmark*

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, 65000, Thailand

*Corresponding author, e-mail: kungmic2002@yahoo.com

Abstract

Lead zirconate titanate (PZT) ceramics are known as some of the most useful piezoelectric materials [1, 2]. Their properties are strongly influenced by the density and microstructure, which in turn depend on the synthesis procedure [3]. Dielectric and piezoelectric maximum properties can be found as a composition near $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ which corresponds to the morphotropic rhombohedral-tetragonal phase transition [1]. In this work, effect of ZrO_2 nanoparticles on microstructure and dielectric loss at room temperature of PZT ceramics were investigated.

Reagent grade PbO , ZrO_2 , and TiO_2 powders were used as starting materials and mixed in ethanol medium for 24 h. The mixture were dried and sieved and calcined at 800°C for 2 h. The calcined PZT powders and ZrO_2 nanoparticles (0.5, 1 and 2 vol.%) were ball milled with 1% PVA in ethanol for 12 h using the same method as mentioned earlier. Then, the slurry was dried, sieved and pressed into pellets. The sintering procedure was carried out at 1200°C for 2 h. Phases formation and microstructure were examined by X-ray diffractometer (XRD) and Scanning electron microscope (SEM). Average grain size was measurement by linear intercept method. Dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss were measured using by a LCR meter at room temperature.

X-ray diffraction patterns of sintered PZT+ (0-2) vol.% ZrO_2 nanoparticles ceramics are illustrated in Figure 1. All XRD patterns display a rhombohedral-tetragonal phase structure. These patterns could be matched with JCPDS file number 33-0784 [4]. Figures 2(a) (d) show SEM micrograph of PZT + (0-2) vol.% ZrO_2 nanoparticles ceramics sintered at 1200°C . PZT non-additive ceramic showed large grains with the average grain size of $2.8\text{ }\mu\text{m}$. It was clear that the addition of ZrO_2 nanoparticles could significantly reduce the average grain size within the range of $1.3\text{--}1.7\text{ }\mu\text{m}$. The dielectric constant and dielectric loss versus volume fraction of ZrO_2 nanoparticles sintered at 1200°C were shown in figure 3. It was found that, the dielectric constant of PZT

0.5 vol.% ZrO_2 nanoparticles were decreased by 4.7% and dielectric loss of PZT + 0.5 vol.% ZrO_2 nanoparticles were decreased by 40% compared with PZT non additive ceramics.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE), National Research Council of Thailand (NRCT), Faculty of Science Naresuan University and Materials Science Research Laboratory (MSRL), Department of Physics and Materials Science, Chiang Mai University for financial support during this project.

References

1. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, New York, 1971.
2. J. Ryu, J.-J. Choi and H.-I. Kim, Effect of Heating Rate on the Sintering Behavior and the Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [4], 902–904 (2001).
3. Z. Zhang and R. Raj, "Influence of Grain Size on Ferroelastic Toughening and Piezoelectric Behavior of Lead Zirconate Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [12], 3363–3368 (1995).
4. Powder Diffraction File, Card No.33-0784, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) PDF 4, International Centre for Diffraction Data (ICDD), (2000)

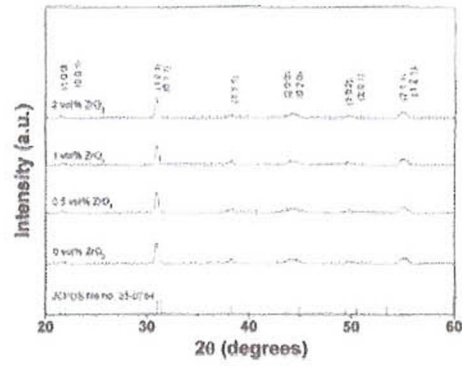
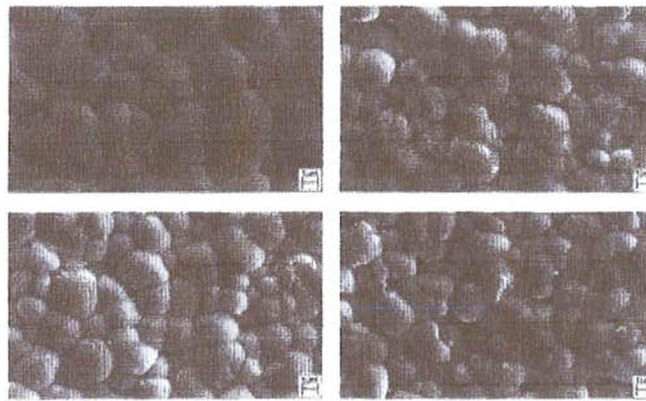


Figure 1 XRD pattern of PZT + (0-2) vol.% ZrO_2 nanoparticles ceramics sintered at 1200 °C



PM

Figure 2 SEM photographs of surface of PZT + (0-2) vol.% ZrO_2 nanoparticles ceramics sintered at 1200 °C: (a) 0, (b) 0.5, (c) 1 and (d) 2 vol.% ZrO_2 nanoparticles ceramics.

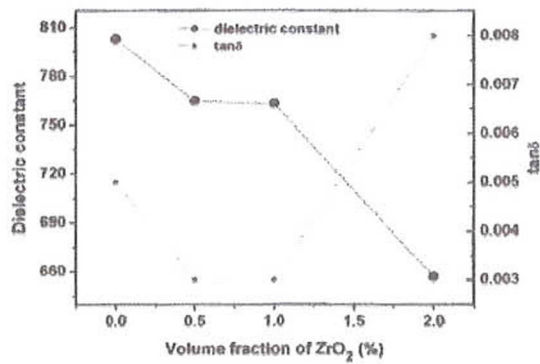
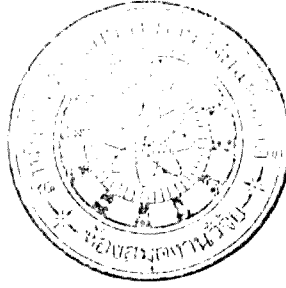


Figure 3 Dielectric constant and dielectric loss ($\tan\delta$) of PZT + (0-2) vol.% ZrO_2 nanoparticles ceramics sintered at 1200 °C measured at 1 kHz room temperature.



Siam Physics Congress SPC2011
 Physics for all, all for physics 23-26 March 2011
 Cond-Mat_P55

Mechanical Property of PZT/MgO Nanocomposites

C. Puchmark¹ and G. Rujijanagul^{2*}

¹Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University,
 Phitsanulok, 65000, Thailand

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

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

Abstract

In the present study, PZT/MgO nanocomposites were prepared by the conventional mixed oxide method. The starting powders of PbO₂, ZrO₂ and TiO₂ were mixed in ethanol using zirconia balls as the grinding media. After drying, the powders were calcined at 800°C for 2 hours with a heating rate of 5°C/min. The calcined PZT powders were mixed with MgO nanoparticles (50 nm average particle size) and 1% PVA binder, and ball milled in ethanol for 12 hours using the same method as mentioned earlier. The slurry was then dried and sieved to a fine powder. The mixed powders were uniaxially pressed into pellets at a pressure of 40 MPa. The pellets were sintered at 1200 °C for 2 hours with a heating rate of 5 °C/min. The microstructures of the sintered samples were examined using scanning electron microscopy (SEM). The mechanical property of the monolithic PZT and PZT/MgO nanocomposites were studied using a Vickers microhardness tester. Indentations were applied on the polished surfaces with loads in the range of 0.3 kg, and an indentation period of 15 s. It was found that, monolithic PZT ceramic showed large grains with the mean grain size of 3 μm. It was clear that the addition of MgO nanoparticles could significantly reduce the mean grain size within the range of 1-1.4 μm. The PZT/MgO nanocomposites displayed ~20% higher hardness than the monolithic PZT. The maximum value of hardness of 4.5 GPa was found for the samples containing 2 vol.% MgO.

Keywords: Mechanical property, Monolithic, PZT/MgO nanocomposites

