PROPERTIES OF Ce (III) DOPED LEAD ZIRCONATE TITANATE

SUPRANEE LAO-UBOL

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
(APPLIED ANALYTICAL AND INORGANIC CHEMISTRY)
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY
2005

ISBN 974-04-6469-6
COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

สมบัติของเลดเซอร์โคเนตไททาเนตเซรามิกส์ที่มีซีเรียมเป็นสารตัวเติม (PROPERTIES OF Ce (III) DOPED LEAD ZIRCONATE TITANATE)

สุปราณี เหล่าอุบล 4536509 SCAI/M

วท.ม. (เคมีวิเคราะห์และเคมีอินทรีย์ประยุกต์)

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: ลัดดาวัลย์ ผดุงทรัพย์, Ph.D. (Inorganic Chemistry), พงศ์ทิพย์ วิโนทัย, Ph.D. (Statistical Mechanics)

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาเลขออกซิเดชันของซีเรียมเมื่อเติมลงในเลดเซอร์โคเนตไททาเนตเซรามิกส์ แล้วหาความสัมพันธ์ระหว่างธรรมชาติของสารตัวเติมนี้กับสมบัติทางกายภาพและสมบัติเพียโซอิเล็กตริก PZT (52/48 และ 55/45) เซรามิกส์เตรียมโดยวิธีผสมผงออกไซด์และเผาแคลไซน์และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 800°C 2 ชั่วโมง และ 1200°C 2 ชั่วโมงตามลำดับ พบว่าเลขออกซิเดชันและตำแหน่งที่เข้าแทนที่ของ Ce ไอออนส่งผลกระทบต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของ PZT เซรามิกส์ ผลวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค XRF พบว่าองค์ประกอบทางเคมีใกล้เคียงกับสูตรเคมีของตัวอย่าง ผลจาก XPS พบว่า Ce ไอออนส่วนใหญ่มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 แต่ถ้าปริมาณ Ce สูงกว่าร้อยละ 1 โดยโมล Ce แสดงเลขออกซิเดชันทั้ง +3 และ +4

จากการวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้เทคนิค XRD และขัดเกลาด้วยวิธี Rietveld พบว่าชิ้นงานที่เติม Ce^{3+} มีโครงสร้างผลึก 2 แบบคือเตตระโกนอลและรอมโบฮีดรอล และร้อยละของเตตระโกนอลมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณตัวเติม Ce มากขึ้น และ Ce สามารถเข้าสู่โครงสร้างผลึกได้ไม่เกินร้อยละ 1 โดยโมล โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่ได้มีลักษณะอัดแน่นเกรนมีลักษณะกลมและมีขนาดสม่ำเสมอ เกรนมีขนาดทั้งเพิ่มขึ้นและลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณสารตัวเติม นอกจากนี้ยังพบว่า Ce ทำให้ความหนาแน่นของ PZT ลดลง จากการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางกายภาพ แสดงให้เห็นว่าเมื่อเติม Ce ที่ปริมาณต่ำ Ce จะเข้าที่ตำแหน่ง A ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ ABO_3 ด้วยเลขออกซิเดชัน +3 และแสดงสมบัติแบบ donor ขณะที่ปริมาณตัวเติมสูง Ce จะเข้าแทนที่ทั้งตำแหน่ง A และ B ใน PZT เซรามิกส์ แนวโน้มของอุณหภูมิคูรีสามารถยืนยันการเข้าแทนที่ของ Ce ในระบบ PZT ที่แตกต่างกัน อุณหภูมิคูรีมีค่าสูงสุดเป็น 400°C สำหรับ PZT ที่เติม Ce ร้อยละ 0.75 โดยโมล จากสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติเพียโซอิเล็กตริกแสดงให้เห็นว่า Ce^{3+} ที่เติมลงใน PZT ทำให้ชิ้นงานที่เตรียมได้มีสมบัติแบบ *soft* ที่ปริมาณ Ce ต่ำและแสดงสมบัติแบบ *hard* ที่ปริมาณ Ce สูง เนื่องจากการเข้าแทนที่ของ Ce ทั้งในตำแหน่ง A และ B จากสมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติเพียโซอิเล็กทริกส์ที่ได้นี้สอดคล้องกับผลที่ได้จาก XRD โครงสร้างจุลภาค และความหนาแน่นเป็นอย่างดี

119 หน้า. ISBN 974-04-6469-6

PROPERTIES OF Ce (III) DOPED LEAD ZIRCONATE TITANATE

SUPRANEE LAO-UBOL 4536509 SCAI/M

M.Sc. (APPLIED ANALYTICAL AND INORGANIC CHEMISTRY)

THESIS ADVISORS: LADDAWAN PDUNGSAP, Ph.D. (INORGANIC CHEMISTRY), PONGTIP WINOTAI, Ph.D. (STATISTICAL MECHANICS)

ABSTRACT

The purpose of this study is to determine the oxidation state of Ce dopant when doped into PZT ceramics and then correlate the nature of this dopant to the physical and piezoelectric properties. The PZT (52/48 and 55/45) ceramics were prepared by conventional mixed oxide method using $Ce_2(CO_3)_3$ as a source of Ce^{3+}. The mixed powders were calcined and sintered at 800^oC for 2 h and 1200^oC for 2 h, respectively. It was observed that the oxidation state and occupational sites of Ce ions had some correlation to the physical and electrical properties of PZT ceramics. Analysis of the ceramics via XRF technique indicated that the composition obtained from both PZT systems was quite close to the nominal composition. However, Ce content lower than 1 mol% could not be detected by this technique. The XPS results revealed that Ce ions are mainly in +3 valence state. Beyond 1 mol% doping, the XPS showed both +3 and +4 valence states.

From Rietveld refinement of X-ray diffraction patterns, the crystal structure of the Ce^{3+}-doped samples showed the coexistence of tetragonal and rhombohedral phases in all compositions. The percentage tetragonal phase increased with increasing Ce content. The XRD data suggested that the solid solubility limit of Ce was not exceeding 1 mol%. The microstructure of PZT doped with Ce and undoped PZT samples was mostly spherical, dense and uniform at the surface. Both decrease and increase in grain size were observed with increasing Ce content. It was found that Ce^{3+} dopant can effectively suppress the density of PZT ceramics. The observed variation in physical properties implied that at low dopant content Ce predominantly entered the A site of ABO_3 perovskite structure with +3 valence state and acted as donor dopant, whereas at higher Ce content it fractionally occupied both A and B sites in PZT ceramics. The trend in Curie temperature confirmed the different site occupancy of Ce in the PZT systems. The maximum Curie temperature of the Ce doped sample was 400 ^oC for 0.75 mol% doping. The electrical and piezoelectric properties of the Ce-doped sample indicated that Ce^{3+} doped PZT ceramics produced a *soft* characteristic at low Ce content and *hard* characteristic at high Ce content. These should be due to the fractional site occupancy of Ce ions both in A and B sites, as a function of Ce doping content in PZT ceramics. The electrical and piezoelectirc properties agree well with those of the XRD, SEM and density.

KEY WORDS: Ce-DOPED PZT / SITE OCCUPANCY / OXIDATION STATE

119 P. ISBN 974-04-6469-6