

ผลของสารเจือต่อการดูดกลืนแสงของโฟโตสตรีกทีฟ
เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานต

นายธนากร วาสนาเพียรพงศ์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-13-0293-2

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


EFFECT OF DOPANTS ON ABSORPTION EDGE OF
PHOTOSTRICTIVE PLZT

Mr.Thanakorn Wasanapiarnpong

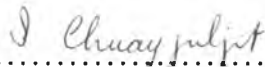
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Ceramic Technology
Department of Materials Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2000
ISBN 974-13-0293-2


Thesis Title EFFECT OF DOPANTS ON ABSORPTION EDGE OF
 PHOTOSTRICTIVE PLZT
By Thanakorn Wasanapiarnpong
Field of Study Ceramic Technology
Thesis Advisor Associate Professor Supatra Jinawath, Ph.D.
Thesis Co-advisor Patcharin Burke, Ph.D.


Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in
Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

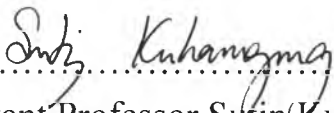

..... Dean of Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

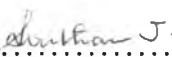
THESIS COMMITTEE


..... Chairman
(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)


..... Thesis Advisor
(Associate Professor Supatra Jinawath, Ph.D.)


..... Thesis Co-advisor
(Patcharin Burke, Ph.D.)


..... Member
(Assistant Professor Sutin Kuharuangrong, Ph.D.)


..... Member
(Sirithan Jiemsirilers, Ph.D.)

ธนากร วาสนาเพียรพงศ์ : ผลของสารเจือต่อการดูดกลืนแสงของโฟโตสตริกทีฟเลด
แลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต. (EFFECT OF DOPANTS ON ABSORPTION EDGE
OF PHOTOSTRICTIVE PLZT) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร.สุพัตรา จินาวัฒน์, อ. ที่ปรึกษา
ร่วม : ดร.พัชรินทร์ เบอร์ก, 86 หน้า. ISBN 974-13-0293-2.

สารเซรามิกเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต (PLZT) ได้รับความสนใจอย่างสูงเนื่องจากมี
สมบัติที่ดีทางด้านโฟโตสตริกชัน ซึ่งเป็นปรากฏการณ์แสงขับเคลื่อนแรงกล โดยเป็นการรวมปรากฏการณ์
สองชนิดไว้ด้วยกันคือ แสงขับเคลื่อนไฟฟ้า และไฟฟ้าขับเคลื่อนแรงกล งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของสารเจือที่
มีต่อสมบัติต่างๆ ได้แก่ สมบัติแสงขับเคลื่อนไฟฟ้า แสงขับเคลื่อนแรงกล แรงกลขับเคลื่อนไฟฟ้า และค่า
ขอบเขตการดูดกลืนแสงของสาร PLZT ที่มีองค์ประกอบ $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.03})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{1-0.03/4}\text{O}_3$ (3/52/48)
ที่เติมด้วยสารเจือชนิดต่างๆ ในปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์อะตอม เผาซินเทอร์ที่ 1250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา
2 ชั่วโมง อีออนของสารเจือที่ใช้เข้าแทนที่อีออนเดิมในโครงสร้างผลึกของ PLZT ที่ตำแหน่ง A หรือตำแหน่ง
B ขึ้นอยู่กับขนาดและประจุของอีออนที่เลือก อีออนของสารเจือในกลุ่มดอนเนอร์ตำแหน่ง B กลุ่มดอนเนอร์
ตำแหน่ง A และกลุ่มไอโซวาเลนซ์ ให้ค่าแสงขับเคลื่อนไฟฟ้า และแสงขับเคลื่อนแรงกลสูงขึ้น ส่วนกลุ่มแอก
เซปเตอร์และ 3d ทรานซิชั่นให้ค่าที่ต่ำลง ผลของการเจือด้วยอีออน Cu^{2+} และ W^{6+} ทำให้ค่าขอบเขตการ
ดูดกลืนแสงของสาร PLZT เคลื่อนไปที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 390 นาโนเมตร เปรียบเทียบกับ 375 นาโน
เมตรของสาร PLZT ที่ไม่มีการเจือสารใด

ภาควิชา วัสดุศาสตร์

สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก

ปีการศึกษา 2543

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม


4272291423 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD : PHOTOSTRICTION/ ABSORPTION EDGE/ BAND GAP ENERGY/ PLZT


THANAKORN WASANAPIARNPONG : EFFECT OF DOPANTS ON ABSORPTION EDGE OF PHOTOSTRICTIVE PLZT. THESIS ADVISOR : ASSOCIATE PROFESSOR SUPATRA JINAWATH, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : PATCHARIN BURKE, Ph.D. 86 pp. ISBN 974-13-0293-2.

PLZT ceramics have drawn a considerable attention due to their promising photostrictive behaviors, superposition of photovoltaic and converse-piezoelectric effects. This study concentrated on photovoltaic effect, photostriction, piezoelectricity and optical absorption edge as functions of dopants. $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.03})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{1-0.03/4}\text{O}_3$. [PLZT, (3/52/48)] ceramics doped with 0.5 at% of selected dopants were prepared by a conventional oxide mixing technique and sintered at 1250 °C for 2h. The dopant substituted in the lattice of PLZT unit cell at the A or B-sites as donor or acceptor. Donor B-site, donor A-site and isovalence dopants were found to raise the photovoltaic and photostrictive properties. However, the acceptors and 3d transition dopants showed the adverse effect on PLZT ceramics. Cu^{2+} and W^{6+} are the promising dopants in shifting the optical absorption edge from 375 nm in undoped PLZT ceramic to 390 nm, closer to the visible range.

Department Materials Science

Student's signature 

Field of study Ceramic Technology

Advisor's signature 

Academic year 2000

Co-advisor's signature 

Acknowledgement



I would like to express my deep gratitude to my co-advisor, for her encouragement, consistent guidance and for all that I have learnt from her throughout this research and gave me an opportunity to study the interesting field like Photostriction. Her advices never failed to inspire the good idea and increase my motivation. I would also like to extend my gratitude to my advisor, Associate Professor Dr. Supatra Jinawath, who support me in this study. My work would not be completed without her helpful.

I acknowledge Assistant Professor Dr. Sutin Kuharuangrong for her advice about temperature dependent dielectric measurements.

I would like to thank the National Science and Technology Development Agency (NSTDA) for Local Graduate Scholarship and the research financial support. Thanks to the National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for the materials characterization instrument supports. And thanks to the Manufacturing and Design Technology Center (MDTC) for some instrument supports.

My thanks are also extended to the staff of NSTDA, MTEC, MDTC and the staff of Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR) for their suggestions and assistance.

Thanks to all my friends at the Department of Materials Science for their friendship and supports.

Finally, I would like to express my gratitude to my family for their loves, understanding and encouragement.

Contents

| | Page |
|--|------|
| Abstract (Thai) | iv |
| Abstract (English) | v |
| Acknowledgement | vi |
| Contents | vii |
| List of tables | ix |
| List of figures | x |
| Chapter 1 Introduction | 1 |
| Chapter 2 Literature review | 3 |
| 2.1 Perovskite structure ABO_3 : PLZT | 3 |
| 2.1.1 Modeling of A- and B-site substitution | 5 |
| 2.1.2 Calculations of tolerance factor | 7 |
| 2.1.3 Determination of substitution site of doping ions | 8 |
| 2.2 Photovoltaic effect..... | 13 |
| 2.2.1 Background..... | 13 |
| 2.2.2 Effect of additive ions on photovoltaic properties of PLZT ceramics | 14 |
| 2.2.3 Effect of composition on photovoltaic properties of PLZT ceramics | 16 |
| 2.2.4 Effect of light wavelength on photovoltaic properties..... | 17 |
| 2.3 Piezoelectric effect | 21 |
| 2.4 Photostriction | 23 |
| Chapter 3 Experimental work | 25 |
| 3.1 Preparation of powder and polycrystalline PLZT ... | 25 |
| 3.2 Characterization of PLZT ceramics | 30 |
| 3.2.1 Phase identification by X-ray diffraction..... | 30 |
| 3.2.2 Density determination | 30 |
| 3.2.2.1 Bulk density..... | 30 |
| 3.2.2.2 Theoretical density..... | 31 |
| 3.2.3 Microstructure examination by Scanning Electron Microscope (SEM)..... | 31 |
| 3.2.4 Electronic properties | 32 |
| 3.2.4.1 Dielectric constant measurement..... | 32 |
| 3.2.4.2 Piezoelectric constant measurement..... | 33 |
| 3.2.5 Photovoltaic measurement..... | 33 |
| 3.2.6 Optical absorption edge by UV/Vis Spectrophotometer..... | 35 |

| | Page |
|---|------|
| Chapter 4 Results and discussion | 36 |
| 4.1 Characterization of PLZT powder | 36 |
| 4.1.1 Determination of calcining temperature for PLZT powder | 36 |
| 4.1.2 Microstructure of calcined PLZT powder | 38 |
| 4.2 Dependence of lattice parameters on dopants | 39 |
| 4.3 Density of doped PLZT ceramics | 41 |
| 4.4 Microstructure of doped PLZT ceramics | 42 |
| 4.5 Doping effect on dielectric constant | 50 |
| 4.6 Doping effect on piezoelectric constant | 52 |
| 4.7 Doping effect on photovoltaic properties | 54 |
| 4.8 Doping effect on photostrictive properties | 56 |
| 4.9 Doping effect on optical absorption edge | 60 |
| Chapter 5 Conclusions | 63 |
| Chapter 6 Suggestions for future work | 64 |
| References | 65 |
| Appendices | 71 |
| Vita | 86 |

List of tables

| | Page |
|--|------|
| Table 2.1 Selected ion, atomic number, electron configuration, and ionic radii for doped PLZT series | 9 |
| Table 2.2 Formula of doped PLZT ceramics with an assumption of substitution in A-site creating B-site vacancy | 10 |
| Table 2.3 Formula of doped PLZT ceramics with an assumption of substitution in B-site creating B-site vacancy | 11 |
| Table 2.4 Calculated average ionic radii of A- and B-site substitution. The tolerance factor is calculated and used to determine the substitution site and the effect of additives | 12 |
| Table 3.1 Component oxide powder and chemical used in synthesizing PLZT ceramics | 26 |
| Table 4.1 Lattice parameters and X-ray density of 0.5 at% doped PLZT (3/52/48) ceramics sintered at 1250 °C for 2 h | 39 |
| Table 4.2 Bulk and relative density of 0.5 at% doped PLZT (3/52/48) ceramics | 41 |
| Table 4.3 Average grain size of 0.5 at% doped PLZT (3/52/48) ceramics sintered at 1250 °C for 2 h | 42 |
| Table 4.4 Dielectric constant (K) and dissipation factor (D) of undoped and 0.5 at% doped PLZT (3/52/48) ceramics | 50 |
| Table 4.5 Piezoelectric constants (d_{33}) of undoped and 0.5 at% doped PLZT (3/52/48) ceramics | 52 |
| Table 4.6 Photovoltage (E_{ph}), photocurrent (I_{ph}), photoconductance (G_{ph}) and photovoltaic power (P_{ph}) of undoped and 0.5 at% doped PLZT (3/52/48) ceramics | 55 |
| Table 4.7 Photo-induced strain calculated by $d_{33} \times E_{ph}$ of 0.5 at% doped PLZT (3/52/48) ceramics | 57 |
| Table 4.8 Optical absorption edge of 0.5 at% PLZT (3/52/48) ceramics | 61 |

List of figures

| | Page |
|--|------|
| Fig. 2.1 Phase equilibrium diagram for $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ solid solution (PLZT) | 4 |
| Fig. 2.2 PLZT Perovskite structure | 4 |
| Fig. 2.3 Cubic perovskite structure and geometrical considerations for lattice parameter “a” | 5 |
| Fig. 2.4 Simple photovoltaic effect model for p-n junction solar energy | 14 |
| Fig. 2.5 Photovoltaic response as a function of doping ions | 16 |
| Fig. 2.6 Contour map of photovoltaic response in PLZT system | 17 |
| Fig. 2.7 Optical transmission spectra characteristic of PLZT ceramics | 17 |
| Fig. 2.8 Band gap energy (E_g) model for PLZT ceramics | 18 |
| Fig. 2.9 Optical absorption spectra and $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ curve, intercepts of (a) thin film BaTiO_3 and (b) annealed at 1000°C | 20 |
| Fig. 2.10 Wavelength dependence of (a) photocurrent and (b) normalized photocurrent in the various samples..... | 21 |
| Fig. 2.11 Contour map of piezoelectric constant of PLZT ceramics | 22 |
| Fig. 2.12 Piezoelectric constants of PLZT ceramics (3/52/48) as a function of doping ions valency..... | 23 |
| Fig. 2.13 The contour map of photo-induced strain of PLZT system. | 24 |
| Fig. 2.14 The contour map of response speed of PLZT system..... | 25 |
| Fig. 3.1 Flow diagram of sample preparation of PLZT ceramics by a conventional oxide mixing process..... | 28 |
| Fig. 3.2 Firing curve for the calcining of PLZT powder | 29 |
| Fig. 3.3 Firing curve for the sintering of pressed-PLZT pellets | 29 |
| Fig. 3.4 Experimental set-up for photovoltaic measurement | 34 |
| Fig. 3.5 Schematic diagram showing the relationship between the measured photocurrent and applied voltage | 34 |
| Fig. 4.1 XRD patterns of PLZT (3/52/48) powder under different heat treatment and sintered sample | 37 |
| Fig. 4.2 SEM micrograph of PLZT (3/52/48) powder calcined at 950°C for 10 h (before milling)..... | 38 |
| Fig. 4.3 SEM micrograph of calcined PLZT (3/52/48) powder after milling for 10 h | 38 |
| Fig. 4.4 Dopant valency as a function of the tetragonality of 0.5 at% doped PLZT (3/52/48) | 40 |

| | |
|---|----|
| Fig 4.5 a-u. SEM micrographs of undoped and 0.5 at% doped PLZT (3/52/48) ceramics | 43 |
| Fig. 4.6 Dopant valency as a function of the average grain size of 0.5 at% doped PLZT (3/52/48) ceramics | 49 |
| Fig. 4.7 Dielectric constant as a function of dopants valency of 0.5 at% doped PLZT (3/52/48) ceramics | 51 |
| Fig. 4.8 Piezoelectric constant as a function of dopants valency of 0.5 at% doped PLZT (3/52/48) ceramics | 53 |
| Fig. 4.9 Plotting curve of photocurrent as a function of an applied voltage | 54 |
| Fig. 4.10 Photovoltaic response as a function of doping ions | 56 |
| Fig. 4.11 Variation of photovoltage with piezoelectric constant | 58 |
| Fig. 4.12 Photo-induced strain as a function of photovoltage in PLZT (3/52/48) ceramics | 58 |
| Fig. 4.13 Response speed, $d_{33} \times I_{ph} / C$, as a function of photocurrent in undoped and 0.5 at% doped PLZT (3/52/48) ceramics | 59 |
| Fig. 4.14 Optical transmission spectra of PLZT (3/52/48) ceramics thin section | 60 |
| Fig. 4.15 Square roots of $(\alpha h \nu)$ as a function of $(h \nu)$ of PLZT (3/52/48) ceramics thin section | 60 |
| Fig. 4.16 Scatter diagram of absorption edge as a function of dopant valency in PLZT (3/52/48) ceramics | 62 |