

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

รายงานการวิจัย

การสังเคราะห์และการเปลี่ยนเฟสในสารละลายของแข็ง $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; $\text{B}' = \text{Zn}^{2+}$ และ Co^{2+}

Synthesis and Phase transition in $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; $\text{B}' = \text{Zn}^{2+}$ and Co^{2+} Solid Solution



เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....
วัน, เดือน, ปี.15.07.2555.

120344

b. 12390694
i.

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดินหรือรายได้ ประจำปีงบประมาณ

2554

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จได้ด้วยดีเนื่องจากการสนับสนุนจาก สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและสถานที่ในการทำงานวิจัย ขอขอบคุณ นักวิจัย อาจารย์ และเจ้าหน้าที่ ภาควิชาเคมี ทุกท่านที่ให้ความร่วมมือเป็นอย่างดีในการดำเนินงานของโครงการ

(ผศ. ดร. นราธิป วิทยากร)

หัวหน้าโครงการ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์และการเปลี่ยนเฟสในสารละลายของแข็ง $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$;
 $\text{B}' = \text{Zn}^{2+}$ และ Co^{2+}

ชื่อโครงการ Synthesis and Phase transition in $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; $\text{B}' = \text{Zn}^{2+}$ and Co^{2+}
 Solid Solution

แหล่งเงิน สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

ประจำปีงบประมาณ 2554 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 420,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2553 ถึง 30 กันยายน 2554

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ และผู้ร่วมโครงการวิจัย พร้อมระบุ หน่วยงานต้นสังกัดและ อีเมลล์

1. หัวหน้าโครงการ ดร. นราธิป วิทยาการ

ตำแหน่ง อาจารย์

ภาควิชา ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

กระทรวง กระทรวงศึกษาธิการ

E-mail NARATIPCMU@YAHOO.COM

คำสำคัญ (Keywords)

Antiferroelectric Materials, Columbite-(wolframite) methods

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาสารละลายของแข็งในระบบทวิภาค (Binary system) ของ เลดเซอร์โคเนต – เลดโคบอลต์ไนโอเบต $[(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PZ - PCoN เมื่อ $x = 0.0 - 0.3$] เลดเซอร์โคเนต – เลดซิงค์ไนโอเบต $[(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PZ - PZN เมื่อ $x = 0.0 - 0.3$] และ เลดเซอร์โคเนต – เลดอิทเทรียมไนโอเบต $[(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{Pb}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ หรือ PZ - PYN เมื่อ $x = 0.0 - 0.08$] โดยสารละลายของแข็งทั้งสองระบบนี้เตรียมด้วยกระบวนการ โคลัมไบต์ – (วูลแฟรมไมต์) ซึ่งใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction หรือ XRD) และรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) สำหรับการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ (Sintering) แล้ว นอกจากนี้การตรวจสอบทางสัณฐานวิทยา (Morphology) สมบัติทางความร้อน (Thermal properties) การขยายตัวทางความร้อน (Thermal expansion) สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric properties) ของเซรามิกเทียบกับสัดส่วนองค์ประกอบนั้นตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy หรือ SEM) เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Differential Scanning Calorimeter หรือ DSC) เครื่องไคลาโตมิเตอร์ (Dilatometer) ชุดวัดไดอิเล็กทริก และชุดวัดวงวนฮิสเทอรีซิส P – E ตามลำดับ

สำหรับระบบ PZ-PCoN และ PZ-PZN พบว่าแสดงเฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบ และโครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนจากออร์โทโรมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอลเมื่อความเข้มข้นของ PCoN และ PZN เพิ่มขึ้น นอกจากนี้พบว่าเกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกขึ้นเมื่อมีการแทนที่ PZ ในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ด้วย PZN และ PCoN พบว่าการแทนที่ไอออน Zr^{4+} ด้วยไอออน Zn^{2+} , Co^{2+} / Nb^{5+} นั้นจะลดแรงขับเคลื่อนสำหรับการเลื่อนแบบสวนทางของไอออน Pb^{2+} เนื่องจากไอออนที่เข้าไปแทนที่นั้นจะขัดขวางการเปลี่ยนแปลงของสมมาตร และพบว่าเกิดการเปลี่ยนเฟสจากอันดับหนึ่งไปเป็นอันดับสองเมื่อปริมาณของ PZN และ PCoN เพิ่มสูงขึ้น จากรูปแบบ XRD สเปกตรัมของรามาน ผลของเฟอร์โรอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกนั้นสามารถสร้างแผนภาพเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZ-PCoN ได้ PZ-PZN ได้ สำหรับระบบ PZ-PYN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.08$ มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โทโรมบิก นอกจากนี้ PYN ยังสามารถเสถียรเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZ ได้ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น PE ลดลงเมื่อปริมาณ PYN เพิ่มขึ้น

Abstract

This project aimed to study the solid solution in the binary system of lead zirconate – lead cobalt niobate $[(1-x)PbZrO_3 - xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3]$; PZ – PCoN, where $x = 0.0 - 0.3$, lead zirconate – lead zinc niobate $[(1-x)PbZrO_3 - xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3]$; PZ – PZN, where $x = 0.0 - 0.3$ and lead zirconate – lead yttrium niobate $[(1-x)PbZrO_3 - xPb(Y_{1/2}Nb_{1/2})O_3]$; PZ – PYN, where $x = 0.0 - 0.08$. The solid solution of these systems was prepared by columbite-(wolframite) methods. The X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy were used to investigate the crystal structure of the sintered ceramics. Moreover, morphology, thermal properties, thermal expansion, dielectric properties and ferroelectric properties were investigated as a function of composition via scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), dilatometer, dielectric spectroscopy and P – E hysteresis loop measurements, respectively.

It was found that all compositions in PZ-PCoN and PZ-PZN systems show pure phase perovskite. The crystal structure successively transforms from orthorhombic to rhombohedral symmetry with increased PZN and PCoN concentration. Furthermore, intermediate ferroelectric phase was successfully induced by PZN and PCoN substitution in perovskite PZ. Apparently, the replacement of the Zr^{4+} ion by Zn^{2+} , Co^{2+} / Nb^{5+} ions decreases the driving force for an antiparallel shift of Pb^{2+} ions because they interrupt the translational symmetry. Transition from the first to

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

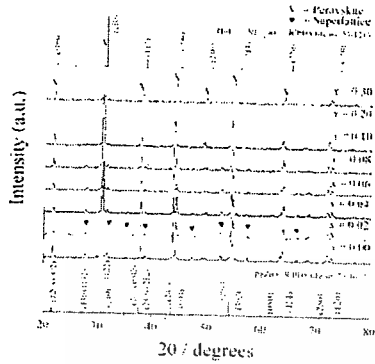
second order phase was clearly observed as the mole fraction of increased PZN and PCoN. From the XRD pattern, Raman spectra, ferroelectric and dielectric results, and ferroelectric phase diagram of PZ-PCoN and PZ-PZN were established. For the PZ-PYN system, where $x = 0.0 - 0.08$, the crystal structure is orthorhombic. Moreover, PYN can also stabilize the AFE of PZ. The AFE to PE phase transition shifted to lower temperatures with increased PYN.



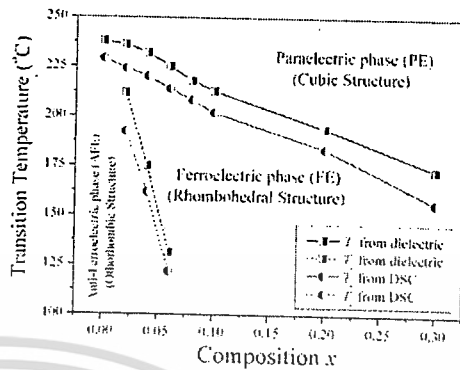
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แนวรูปภาพผลงานวิจัย

(กรณีมีรูปผลงาน ให้ลงรูปภาพประกอบจำนวน 2-5 รูป หรือตามความเหมาะสม พร้อมคำอธิบาย)



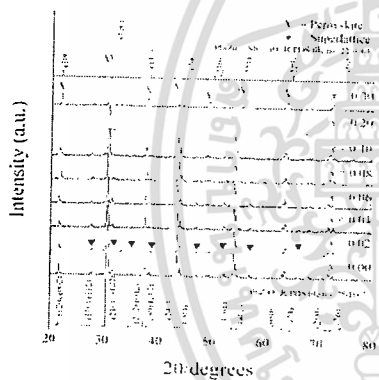
(ก)



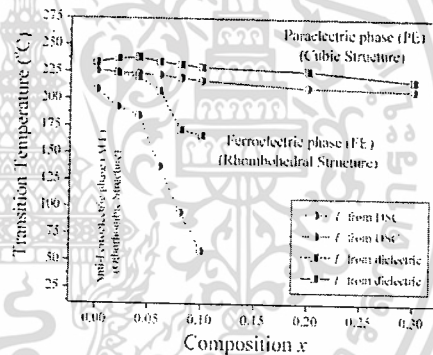
(ข)

รูปที่ 1 (ก) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZ-PCoN

(ข) แผนภาพแสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของ (1-x)PZ-xPCoN



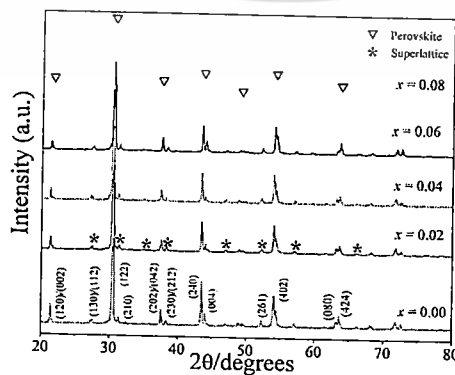
(ก)



(ข)

รูปที่ 2 (ก) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZ-PZN

(ข) แผนภาพแสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของ (1-x)PZ-xPZN



รูปที่ 3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZ-PYN

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3.3 รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric).....	24
2.3.3.1 การเกิดโพลาริเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก	24
2.3.3.2 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส.....	24
2.3.3.3 เฟอร์โรอิเล็กทริกโคเมนและวงวนฮิสเทอรีซิส	26
2.4 สารละลายของแข็ง (Solid solution).....	33
2.4.1 สารละลายของแข็งชนิดแทนที่ (Substitutional solid solution).....	33
2.4.2 สารละลายของแข็งชนิดแทรกตัว (Interstitial solid solution).....	34
2.5 กระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction).....	35
2.5.1 กระบวนการบดย่อย ผสมด้วยลูกบอล (Ball-milling).....	35
2.5.2 ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction).....	36
2.6 กระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรมไมต์ (Columbite-(wolframite) precursor methods).....	37
2.7 กระบวนการซินเตอร์.....	38
2.8 เลดเซอร์โคเนต-รีแลกเซอร์ (PZ-Relaxor).....	40
บทที่ 3 การวิจัยและการดำเนินงาน.....	47
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	47
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	48
3.3 กระบวนการเตรียมผง.....	49
3.3.1 กระบวนการเตรียมผง PZ – PCoN.....	49
3.3.2 กระบวนการเตรียมผง PZ – PZN.....	51
3.3.3 กระบวนการเตรียมผง PZ – PYN.....	53
3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก.....	54
3.5 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน.....	56
3.5.1 วิธีดีฟเฟอร์เรนเชียลเทอร์มอลอนาไลซิส (DTA).....	56
3.5.2 วิธีดีฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (DSC).....	56
3.5.3 การตรวจสอบการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของเซรามิก.....	56

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.6 การตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD).....	57
3.7 การตรวจสอบองค์ประกอบหลักด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี.....	58
3.8 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ.....	59
3.8.1 การหาค่าความหนาแน่น (Density; ρ) และเปอร์เซ็นต์ค่าความหนาแน่นเทียบกับ กับความหนาแน่นทางทฤษฎี (Percentage of theoretical density; %TD).....	59
3.8.2 การหาค่าการหดตัวของเซรามิกหลังการเผาซินเตอร์ (Firing shrinkage).....	60
3.9 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า.....	60
3.9.1 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$)...	60
3.9.2 สมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	62
3.10 การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก.....	63
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล.....	64
4.1 เลดเซอร์โคเนต – เลดโคบอลต์ไนโอเบต (PZ – PCoN).....	64
4.1.1 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD).....	64
4.1.1.1 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ผงผลึก PZ – PCoN.....	64
4.1.1.2 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ เซรามิก PZ – PCoN.....	66
4.1.2 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีของ ผงผลึก PZ – PCoN.....	69
4.1.3 ผลการตรวจสอบทางกายภาพของเซรามิก PZ – PCoN.....	70
4.1.3.1 ผลการตรวจสอบสัญญาณวิทยาของเซรามิก PZ – PCoN.....	70
4.1.3.2 ผลการตรวจสอบความหนาแน่นของเซรามิก PZ – PCoN.....	73
4.1.3.3 ผลการตรวจสอบค่าการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์ของเซรามิก PZ – PCoN.....	73
4.1.4 ผลการตรวจสอบทางไดอิเล็กทริก.....	74
4.1.5 ผลการตรวจสอบทางเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	78

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.6 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน.....	81
4.1.6.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC.....	81
4.1.6.2 ผลการตรวจสอบการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของเซรามิก PZ – PCoN....	83
4.2 เลดเซอร์โคเนต – เลดซิงค์ไนโอเบต (PZ – PZN).....	85
4.2.1 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD).....	85
4.2.1.1 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ผงผลึก PZ – PZN.....	85
4.2.1.2 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ เซรามิก PZ – PZN.....	87
4.2.2 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีของ ผงผลึก PZ – PZN.....	90
4.2.3 ผลการตรวจสอบทางกายภาพของเซรามิก PZ – PZN.....	91
4.2.3.1 ผลการตรวจสอบสัญญาณวิตาของเซรามิก PZ – PZN.....	91
4.2.3.2 ผลการตรวจสอบความหนาแน่นของเซรามิก PZ – PZN.....	93
4.2.3.3 ผลการตรวจสอบค่าการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์ของเซรามิก PZ – PZN....	94
4.2.4 ผลการตรวจสอบทางไดอิเล็กทริก.....	95
4.2.5 ผลการตรวจสอบทางเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	98
4.2.6 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน.....	102
4.2.6.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC.....	102
4.2.6.2 ผลการตรวจสอบการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของเซรามิก PZ – PZN....	103
4.3 เลดเซอร์โคเนต-เลดอิทเทรียม ไนโอเบต (PZ – PYN).....	105
4.3.1 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก PZ – PYN.....	105
4.3.2 ผลการตรวจสอบทางไดอิเล็กทริก.....	107
4.3.3 ผลการตรวจสอบทางเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	109
4.3.4 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC.....	110
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	112
เอกสารอ้างอิง.....	114

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงตัวอย่างของสารในระบบต่างๆ ที่เจือใน PZN เพื่อให้เกิดเฟสเพอโรฟสไกต์.....	29
2.2 แสดงข้อแตกต่างระหว่างสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก.....	32
2.3 การเตรียมสารเพอโรฟสไกต์ที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบด้วยวิธีโคลัมไบต์-วูลแฟรมไมต์.....	38
4.1 แสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ $(1-x)PZ-xPCoN$	69
4.2 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ.....	71
4.3 แสดงค่าร้อยละความหนาแน่นของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ.....	73
4.4 แสดงค่าร้อยละการหดตัวของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ.....	74
4.5 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZ-PCoN ที่ 10 kHz.....	77
4.6 แสดงค่าโพลาริเซชันอิมิตัว (P_r) โพลาริเซชันคงเหลือ (P_r) และสนามไฟฟ้าบังคับ (E_c) ของเซรามิก PZ-PCoN ที่สนามไฟฟ้า 20 kV.....	81
4.7 แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(1-x)PZ-xPCoN$ ในแต่ละสัดส่วน องค์ประกอบจากเทคนิค DSC.....	82
4.8 แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(1-x)PZ-xPCoN$ ในแต่ละสัดส่วน องค์ประกอบที่ทดสอบด้วยเครื่องไดลาโตมิเตอร์.....	84
4.9 แสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ $(1-x)PZ-xPZN$	89
4.10 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ.....	93
4.11 แสดงค่าร้อยละความหนาแน่นของเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ.....	94
4.12 แสดงค่าร้อยละการหดตัวของเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ.....	94
4.13 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZ-PZN ที่ 10 kHz.....	96
4.14 แสดงค่าโพลาริเซชันอิมิตัว (P_r) โพลาริเซชันคงเหลือ (P_r) และสนามไฟฟ้าบังคับ (E_c) ของเซรามิก PZ-PZN ที่สนามไฟฟ้า 17 kV.....	101
4.15 แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(1-x)PZ-xPZN$ ในแต่ละสัดส่วน องค์ประกอบจากเทคนิค DSC.....	102
4.16 แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(1-x)PZ-xPZN$ ในแต่ละสัดส่วน องค์ประกอบที่ทดสอบด้วยเครื่องไดลาโตมิเตอร์.....	104

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.17 แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(1-x)PZ-xPYN$ ในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ.....	111



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 แสดงแผนภาพแบบไดรภาคของความเป็นไปได้ในการผสมกันทั้ง 4 แบบระหว่าง เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ-แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก-รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก.....	2
2.1 (ก) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรงและ (ข) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม.....	6
2.2 แสดงทิศทางของโพลาริเซชันเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าและความเค้นแกว้สด เพียโซอิเล็กทริก.....	8
2.3 แผนผังแสดงการแบ่งกลุ่มของผลึกโดยการใช้พื้นฐานสมมาตรของผลึก.....	9
2.4 แสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ในอุดมคติ โดยไอออนบวก B ซึ่งมีขนาดเล็กจะอยู่ใน ช่องว่างทรงแปดหน้าของไอออนออกซิเจน และไอออนบวก A ซึ่งมีขนาดใหญ่จะอยู่ที่ มุมทั้งแปดของหน่วยเซลล์.....	10
2.5 แสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีไอออนที่ตำแหน่ง B หลายชนิด.....	11
2.6 แผนภาพแสดงรูปแบบการแทนที่ที่ตำแหน่ง B ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์เชิงซ้อน.....	12
2.7 แสดงภาพตัดขวางของหน่วยเซลล์เพอรอฟสไกต์ในอุดมคติ (ABO_3) ในระนาบ(100) และ (200).....	13
2.8 แสดงแผนภาพเฟสของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ชนิด $A^{2+}B^{4+}O_3$	14
2.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณการเกิด โพลาริเซชันของผลึก $BaTiO_3$	15
2.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) กับอุณหภูมิของผลึก แบเรียมไททานเนต ($BaTiO_3$).....	16
2.11 แสดงลักษณะโดเมนของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ.....	17
2.12 แสดงโดเมนบนผิวผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PT-BT.....	18
2.13 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก (ลูกศรแสดงทิศทางโพลาริเซชันในแต่ละโดเมน).....	19
2.14 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึก PZ เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง.....	20
2.1๓ แสดงลักษณะโดเมนของผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	20
2.16 แสดงโดเมนบนผิวผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZST.....	21
2.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้า (P-E hysteresis) ของผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	22
2.18 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนเฟสของสารผสมระหว่าง PZ และ PT.....	23

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.19 การเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันเทียบอุณหภูมิของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ.....	24
2.20 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสาร PMN.....	25
2.21 การเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เทียบอุณหภูมิของ รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก.....	26
2.22 แสดงนาโนโดเมนบนผิวผลึกรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZN-PZT.....	27
2.23 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก.....	28
2.24 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึก PCoN เมื่อ (ก) เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (ข) เปลี่ยนแปลงความถี่.....	30
2.25 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PCoN ที่อุณหภูมิ -70 °C ความถี่ 4 Hz.....	31
2.26 แสดงโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PCoN ที่อุณหภูมิต่างๆ (ก) 1050 °C (ข) 1100 °C (ค) 1150 °C และ (ง) 1200 °C.....	31
2.27 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ.....	33
2.28 แสดงภาพของสารละลายของแข็งชนิดแทนที่.....	34
2.29 แสดงภาพของสารละลายของแข็งชนิดแทรกตัว.....	34
2.30 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling).....	36
2.31 แสดงการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เมื่อ (ก) ผงผสมกันอยู่ก่อน การเกิดปฏิกิริยา (ข) มีการทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นบางส่วนและ (ค) เมื่อปฏิกิริยาเกิดอย่าง สมบูรณ์.....	37
2.32 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างทางจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์ โดย (ก) อนุภาคผงยึด กันแบบหลวมๆหลังการอัดขึ้นรูป (ข) การซินเตอร์ช่วงต้น (ค) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย.....	39
2.33 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ PBZ.....	41
2.34 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ PZ-PNN.....	42
2.35 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ PCoN-PT.....	43
2.36 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZT-PZN ที่ 1 kHz (ก) เตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ แบบธรรมดา (ข) เตรียมด้วยวิธี โคลัมไบต์.....	45

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.37 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZT-PZN ที่ซินเตอร์แบบธรรมดา และผ่านการแอนนีก.....	45
2.38 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก 0.9PZT-0.1PZN ที่ซินเตอร์แบบธรรมดา และผ่านการแอนนีก.....	46
2.39 ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก PZT-PYN ที่ปริมาณ PYN ต่างๆ.....	46
3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผง PZ-PCoN.....	50
3.2 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบบดย่อยด้วยลูกบด.....	51
3.3 แผนผังแสดงการเผาแคลไซน์ (T_c คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์).....	51
3.4 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผง PZ-PZN.....	52
3.5 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผง PZT-PZTa.....	54
3.6 แสดงการจัดเรียงชิ้นงานในถ้วยอะลูมินาสำหรับการเผาซินเตอร์.....	55
3.7 แผนผังแสดงการเผาซินเตอร์ (T_c คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์).....	55
3.8 เครื่อง LCR meter รุ่น 4284A ผลิตโดยบริษัท Agilent.....	61
3.9 แสดงลักษณะการจัดวางสารตัวอย่าง.....	62
3.10 ชุดอุปกรณ์สำหรับการวัดวงวนฮิสเทอรีซิส รุ่น RT66B.....	62
4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก (1-x) PZ-xPCoN.....	65
4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก (1-x) PZ-xPCoN.....	67
4.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซูเปอร์แลตทิซชนิด $\frac{1}{4}(h k l)$ ระนาบ (111) (200) และ (220) ของเซรามิก PZ-PCoN.....	67
4.4 แสดงรูปแบบรามาสเปกโทรสโกปีของผงผลึก (1-x) PZ-xPCoN.....	70
4.5 แสดงลักษณะของเกรนบริเวณรอยหักของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ (ก) $x = 0.00$ (ข) $x = 0.02$ (ค) $x = 0.04$ (ง) $x = 0.06$ (จ) $x = 0.08$ (ฉ) $x = 0.10$ (ช) $x = 0.20$ และ (ซ) $x = 0.30$	72
4.6 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PCoN ที่อุณหภูมิห้อง.....	74
4.7 แสดงผลของอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PCoN (ก) $x = 0.00$ (ข) $x = 0.02$ (ค) $x = 0.04$ (ง) $x = 0.06$ (จ) $x = 0.08$ (ฉ) $x = 0.10$ (ช) $x = 0.20$ และ (ซ) $x = 0.30$	76

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.8 แสดงผลของอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PCoN ที่ความถี่ 10 kHz.....	77
4.9 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZ-PCoN ที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ (ก) $x = 0.00$ (ข) $x = 0.02$ (ค) $x = 0.04$ (ง) $x = 0.06$ (จ) $x = 0.08$ (ฉ) $x = 0.10$ (ช) $x = 0.20$ และ (ซ) $x = 0.30$	79
4.10 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ.....	80
4.11 แสดงผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของเซรามิก PZ-PCoN.....	83
4.12 แสดงผลวิเคราะห์ด้วยเครื่องโคลาโตมิเตอร์ของเซรามิก PZ-PCoN.....	84
4.13 แผนภาพแสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของ $(1-x)\text{PZ}-x\text{PCoN}$ เมื่อ $x = 0.00-0.30$	85
4.14 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$	86
4.15 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$	88
4.16 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซูเปอร์แลตทิซชนิด $\frac{1}{4}(hkl)$ ระนาบ (111) (200) และ (220) ของเซรามิก PZ-PZN.....	88
4.17 แสดงรูปแบบรามาสเปกโทรสโกปีของเซรามิก $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$	91
4.18 แสดงลักษณะของเกรนบริเวณรอยหักของเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ (ก) $x = 0.00$ (ข) $x = 0.02$ (ค) $x = 0.04$ (ง) $x = 0.06$ (จ) $x = 0.08$ (ฉ) $x = 0.10$ (ช) $x = 0.20$ และ (ซ) $x = 0.30$	92
4.19 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PZN ที่อุณหภูมิห้อง.....	95
4.20 แสดงผลของอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PZN (ก) $x = 0.00$ (ข) $x = 0.02$ (ค) $x = 0.04$ (ง) $x = 0.06$ (จ) $x = 0.08$ (ฉ) $x = 0.10$ (ช) $x = 0.20$ และ (ซ) $x = 0.30$	97
4.21 แสดงผลของอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PZN ที่ความถี่ 10 kHz.....	98
4.22 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZ-PZN ที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ (ก) $x = 0.00$ (ข) $x = 0.02$ (ค) $x = 0.04$ (ง) $x = 0.06$ (จ) $x = 0.08$ (ฉ) $x = 0.10$ (ช) $x = 0.20$ และ (ซ) $x = 0.30$	100
4.23 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ.....	101
4.24 แสดงผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของเซรามิก PZ-PZN.....	103

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.25 แสดงผลวิเคราะห์ด้วยเครื่องไดลาโตมิเตอร์ของเซรามิก PZ-PZN.....	104
4.26 แผนภาพแสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของ $(1-x)PZ-xPZN$ เมื่อ $x = 0.00-0.30$	105
4.27 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(1-x) PZ-xPYN$	106
4.28 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และปริมาตรหน่วยเซลล์ของเซรามิก $(1-x) PZ-xPYN$	107
4.29 แสดงผลของอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PYN.....	108
4.30 กราฟแสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZ-PYN เทียบกับสัดส่วนองค์ประกอบ.....	109
4.31 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก $0.96PZ-0.04PYN$ ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	110
4.32 แสดงผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของเซรามิก PZ-PYN.....	111



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาของงานวิจัย

อุปกรณ์รับรู้ (Sensor) หรือ หน่วยเก็บความจำ (Memory) บางชนิดที่มีอยู่ในปัจจุบันส่วนใหญ่ประกอบด้วยวัสดุเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) ที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) เป็นองค์ประกอบสำคัญ วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถจำแนกตามลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ได้ 3 แบบ คือ เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (Normal ferroelectric หรือ FE) แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric หรือ AFE) และ รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric หรือ RFE) ซึ่งเฟอร์โรอิเล็กทริกแต่ละแบบนี้มีลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสและสมบัติที่แตกต่างกันออกไป และเมื่อไม่นานมานี้ได้มีการนำวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแต่ละแบบมาผสมกัน เพื่อปรับปรุงสมบัติของ วัสดุให้ดีขึ้น ซึ่งในยุคแรกนั้นเกิดการผสมกันระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เช่น การผสมกันระหว่างเลดไททานेट (PbTiO_3 หรือ PT) กับ เลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3 หรือ PZ) ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ได้สารประกอบเลดเซอร์โคเนตไททานेट ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ หรือ PZT) และพบบริเวณแนวรอยต่อเฟส (Morphotropic phase boundary หรือ MPB) ที่สัดส่วนของ Zr : Ti เท่ากับ 52 : 48 ซึ่งมีสมบัติทางไฟฟ้าโดดเด่นที่สุด ต่อมาได้มีการเจือรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกลงไปเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพของ PZT ให้ดียิ่งขึ้น เช่น เลดเซอร์โคเนตไททานेट-เลดซิงค์ไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PZT-PZN) [1] เลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดซิงค์ไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตไททานेट ($\text{Pb}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.07}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_a(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})_{1-0.070a}]\text{O}_3$ หรือ PMN-PZN-PZT) [2] เลดเซอร์โคเนตไททานेट-เลดโคบอลต์ไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PZT-PCoN) [3] และ เลดเซอร์โคเนตไททานेट-เลดนิเกิลไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PZT-PCoN) [4] เป็นต้น เมื่อพิจารณาเฟอร์โรอิเล็กทริกทั้ง 3 แบบโดยใช้แผนภาพแบบไตรภาคดังรูปที่ 1.1 ซึ่งเป็นแผนภาพแบบไตรภาค (Ternary diagram) ระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ-แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก-รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก พบว่าเกิดความเป็นไปได้ที่จะนำวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแต่ละชนิดมาผสมกันนั้นสามารถทำได้ 4 แบบคือ

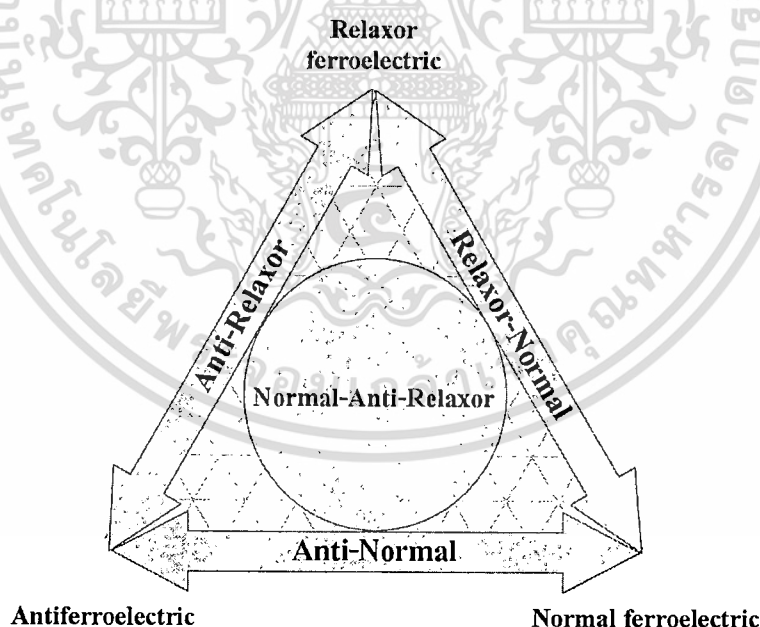
1. การผสมกันระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก
2. การผสมกันระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก
3. การผสมกันระหว่างแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกและรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก
4. การผสมกันระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

โดยงานวิจัยที่ผ่านมาส่วนใหญ่จะศึกษาการผสมกันระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก การผสมกันระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และการผสมกันระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก เช่น เลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดไททานเนต ($\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ หรือ PMN-PT) [5] เลดซิงค์ไนโอเบต-เลดไททานเนต ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ หรือ PZN-PT) [6] และเลดนิเกิลไนโอเบต-เลดไททานเนต-เลดเซอร์โคเนต ($\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ หรือ PNN-PT-PZ) [7] เป็นต้น ซึ่งงานวิจัยเกี่ยวกับการผสมกันระหว่างแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกและรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และการผสมกันระหว่างแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกและแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก นั้นยังมีการศึกษาอยู่ในวงแคบและมีข้อมูลจำกัด ด้วยเหตุนี้ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาการผสมกันของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแต่ละชนิด โดยแบ่งงานวิจัยออกเป็น 2 ส่วนคือ

1. ศึกษาการผสมกันระหว่างแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกกับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก
2. ศึกษาการผสมกันระหว่างแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก กับแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

เฟอร์โรอิเล็กทริก

โดยแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เลือกใช้คือ PZ โดยอาศัยแผนภาพแบบไตรภาคดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 แสดงแผนภาพแบบไตรภาคของความเป็นไปได้ในการผสมกันทั้ง 4 แบบระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ-แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก-รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

PZ นั้นมีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์ออร์โทโรมบิกแสดงสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิห้อง มีอุณหภูมิคูรี (Curie temperature) ประมาณ $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\epsilon_{r, \max} \approx 3,500$) [8-9] และเป็นสารประกอบตั้งต้นของ PZT โดยสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZ นั้นได้รับความสนใจอย่างยิ่งในทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ซึ่งมีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง นอกจากนี้ยังเป็นวัสดุที่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้ในการเก็บพลังงาน [10] สำหรับงานวิจัยในส่วนแรกนี้เป็นการศึกษาการผสมกันระหว่าง PZ กับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก โดยรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่นำมาผสมกับ PZ นี้มีสองระบบคือ เลดโคบอลต์ไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PCoN) และเลดซิงค์ไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PZN)

โดย PCoN นั้นแสดงสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุด ($\epsilon_{r, \max} \approx 2,500$) ที่อุณหภูมิใกล้ $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ที่ความถี่ 1 kHz [11] โดยค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ PCoN จะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปแบบที่ลดน้อยเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ และค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ PCoN นั้นยังขึ้นกับความถี่ด้วย [12] และเนื่องจากเซรามิกที่มี PCoN เป็นองค์ประกอบหลักนั้นใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์ (Sintering) ต่ำ จึงคาดว่าเมื่อนำมาผสมกับ PZ จะสามารถลดอุณหภูมิในการซินเตอร์ของเซรามิกที่มี PZ เป็นองค์ประกอบหลักได้ เนื่องจากเซรามิก PZ นั้นใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์สูงประมาณ $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [10, 13-14] นอกจากนี้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของ PZ และ PCoN นั้นต่างกันมาก ดังนั้นเมื่อนำสารทั้งสองระบบนี้มาผสมกันจะมีช่วงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสอยู่ระหว่าง $-30 - 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ทำให้มีช่วงอุณหภูมิในการนำไปใช้งานกว้าง และสามารถกำหนดอุณหภูมิในการนำไปใช้งานของสารในระบบ PZ-PCoN ได้โดยการควบคุมปริมาณของ PCoN

ส่วน PZN นั้นเป็นวัสดุที่แสดงสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่สำคัญอีกชนิดหนึ่ง ถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1959 โดย Smolenskii และคณะ [15] โดย PZN นั้นมีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์รอมโบฮีดรอลที่อุณหภูมิห้อง [6, 16] และมีการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบฮีดรอล (เฟอร์โรอิเล็กทริก) ไปเป็นคิวบิก (พาราอิเล็กทริก) ที่อุณหภูมิประมาณ $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงที่สุด ($\epsilon_{r, \max} \approx 56,000$) [17] ดังนั้นเมื่อนำ PZ และ PZN มาผสมกันจะมีช่วงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสอยู่ระหว่าง $140 - 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งสามารถกำหนดอุณหภูมิในการนำไปใช้งานของสารในระบบ PZ-PZN ได้โดยการควบคุมปริมาณของ PZN นอกจากนี้ยังคาดว่าสารในระบบ PZ-PZN นั้นจะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นเช่นกัน

สำหรับงานวิจัยในส่วนที่สองนี้เป็นการผสมกันระหว่าง PZ และเลดอิทเทรียมไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ หรือ PYN) โดย PYN มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ที่มีไอออน Y^{3+} และ Nb^{5+} อยู่ในตำแหน่ง B ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (ABO_3) อย่างเป็นระเบียบ ที่อุณหภูมิห้อง PYN แสดงสมบัติแอนเฟอร์โรอิเล็กทริกมีโครงสร้างแบบโมโนคลินิกเสมือน (pseudo-monoclinic) และมีการเปลี่ยนเฟสจาก โมโนคลินิกเสมือน (แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก) ไปเป็นคิวบิก (พาราอิเล็กทริก) ที่อุณหภูมิประมาณ $342\text{ }^{\circ}\text{C}$ [18] ในปี 2004 W. Qiu และคณะ ได้ศึกษาสมบัติของเซรามิกในระบบ

(1-x)PZT-xPYN พบว่าการการเจือ PYN นั้น สามารถปรับปรุงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกได้ โดยค่า d_{31} สูงสุดมีค่ามากกว่า PZT บริสุทธิ์ประมาณ 2 เท่า [19] ดังนั้นเมื่อนำ PZ และ PYN มาผสมกันน่าจะ ทำให้ช่วงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสสูงขึ้น โดยอยู่ระหว่าง 230 – 342 °C ซึ่งทำให้สามารถนำไปใช้งาน ได้กว้างขวางขึ้น และสามารถกำหนดอุณหภูมิในการนำไปใช้งานของสารในระบบ PZ-PYN ได้ โดยการควบคุมปริมาณของ PYN นอกจากนี้ยังคาดว่าสารในระบบ PZ-PYN นั้นจะแสดงสมบัติ ทางไฟฟ้าที่ดีขึ้นเช่นกัน

เนื่องจากการสังเคราะห์สารที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักและมีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน (Complex perovskite ; $Pb(B'B'')O_3$) ด้วยการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนเดียวนั้นทำได้ยาก และจะมีเฟสไพโรคลออร์ (Pyrochlore) เกิดขึ้น [20] ต่อมาได้มีการศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการเตรียม เพื่อให้ได้เฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ พบว่าการเตรียมด้วยกระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรมไมต์ (Columbite-wolframite precursor methods) นั้นสามารถเตรียมให้เกิดโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ได้ โดยไม่มีเฟสไพโรคลออร์เกิดขึ้น [20] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้กระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรมไมต์ ในการเตรียมสารทั้งสามระบบ ซึ่งงานวิจัยทั้งสองส่วนนี้มุ่งศึกษา โครงสร้างผลึก (Crystal structure) สมบัติทางกายภาพ (Physical properties) การเปลี่ยนเฟส (Phase transition) สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric properties) และสัณฐานวิทยา (Morphology) ของสารทั้งสามระบบ

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาการเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบที่ผสมกันระหว่างแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (PZ) กับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (PCoN และ PZN) ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์
2. ศึกษาการเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบที่ผสมกันระหว่างแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (PZ) กับแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (PYN) ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรมไมต์
3. ศึกษาโครงสร้างผลึก การเปลี่ยนเฟส สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และสัณฐานวิทยาของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ PZ-PCoN PZ-PZN และ PZ-PYN ที่เตรียมด้วยกระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรมไมต์ ที่สัดส่วนต่างๆ กัน
4. เพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับการผสมกันระหว่างแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (PZ) แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (PYN) และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (PCoN และ PZN) ที่เตรียมด้วยกระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรมไมต์

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมผงผลึกและเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ (1-x)PZ-xPCoN เมื่อ $x = 0.0$ 0.02 0.04 0.06 0.08 0.1 0.2 และ 0.3 ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์

2. เตรียมผงผลึกและเซรามิกเฟอร์ไรต์เล็กทริกในระบบ $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$ เมื่อ $x = 0.0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.2$ และ 0.3 ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์
3. เตรียมผงผลึกและเซรามิกเฟอร์ไรต์เล็กทริกในระบบ $(1-x)\text{PZ}-x\text{PYN}$ เมื่อ $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.08 ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรม
4. ตรวจสอบโครงสร้างผลึก การเปลี่ยนเฟส สมบัติทางกายภาพ การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน และสัญญาณวิทยาของเซรามิกเฟอร์ไรต์เล็กทริกในระบบ $\text{PZ}-\text{PYN}$, $\text{PZ}-\text{PCoN}$ และ $\text{PZ}-\text{PZN}$ ที่เตรียมด้วยกระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรม ที่สัดส่วนต่างๆ กัน
5. ตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกโดยวัดค่าเปรียบเทียบกับอุณหภูมิและความถี่ และตรวจสอบสมบัติเฟอร์ไรต์เล็กทริกจากลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสที่สนามไฟฟ้าต่างๆ ของเซรามิกเฟอร์ไรต์เล็กทริกในระบบ $\text{PZ}-\text{PYN}$, $\text{PZ}-\text{PCoN}$ และ $\text{PZ}-\text{PZN}$ ที่เตรียมด้วยกระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรม

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เข้าใจถึงหลักการและวิธีการเตรียมเซรามิกเฟอร์ไรต์เล็กทริกในระบบที่ผสมกันระหว่างแอนติเฟอร์ไรต์เล็กทริก (PZ) กับรีแลกเซอร์เฟอร์ไรต์เล็กทริก (PCoN) ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์ให้มีความบริสุทธิ์
2. เข้าใจถึงหลักการและวิธีการเตรียมเซรามิกเฟอร์ไรต์เล็กทริกในระบบที่ผสมกันระหว่างแอนติเฟอร์ไรต์เล็กทริก (PZ) กับรีแลกเซอร์เฟอร์ไรต์เล็กทริก (PZN) ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์ให้มีความบริสุทธิ์
3. เข้าใจถึงหลักการและวิธีการเตรียมเซรามิกเฟอร์ไรต์เล็กทริกในระบบที่ผสมกันระหว่างแอนติเฟอร์ไรต์เล็กทริก (PZ) แอนติเฟอร์ไรต์เล็กทริก (PYN) ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรมให้มีความบริสุทธิ์
4. ทราบถึงสัดส่วนองค์ประกอบของสารที่ทำให้เซรามิกในแต่ละระบบมีสมบัติที่โดดเด่นที่สุด
5. สามารถควบคุมสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกในแต่ละระบบเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมในอนาคตได้อย่างเหมาะสม

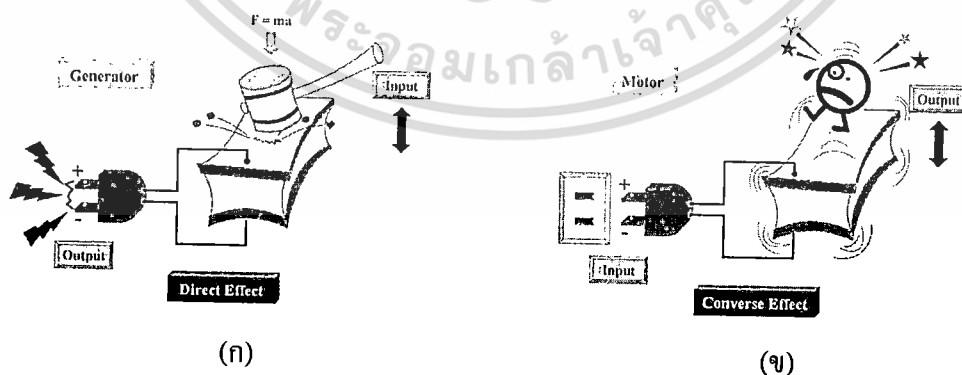
บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

ในบทนี้จะกล่าวถึงข้อมูลทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับ วัสดุเพียโซอิเล็กทริก โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับสารในระบบ เลคเซอร์โคเนต (PbZrO_3 หรือ PZ) เลคซิงค์ไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PZN) เลคโคบอลต์ไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PCoN) เลคอิทเทรียมไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ หรือ PYN) และรวมไปถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของสารในระบบดังกล่าว โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 วัสดุเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric material)

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกของวัสดุถูกค้นพบในปี 1880 โดย Jacques และ Pierre Curie [10] โดยการศึกษาอิทธิพลของแรงกดต่อประจุไฟฟ้าของผลึก เช่น ควอตซ์ (Quartz) ซิงค์เบลนด์ (Zinc blende) และ ทัวร์มาไลน์ (Tourmaline) เป็นต้น โดยชื่อ “piezo” มีรากศัพท์มาจากภาษากรีก หมายถึง “การกด” ซึ่งปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกคือ ปรากฏการณ์ที่วัสดุสามารถเกิดขั้วไฟฟ้า (Electrical polarization) ขึ้นเนื่องจากความเครียด (Strain) ในวัสดุ เมื่อได้รับความเค้น (Stress) เข้าไป โดยเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรง (Direct piezoelectric effect)” ดังแสดงในรูปที่ 2.1(ก) และในทางกลับกันเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุเพียโซอิเล็กทริกแล้วสามารถเกิดความเครียดซึ่งเป็นสัดส่วน โดยตรงกับสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไปได้นั้น จะเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม (Converse piezoelectric effect)” ดังแสดงในรูปที่ 2.1(ข)



รูปที่ 2.1 (ก) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรงและ (ข) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม
สมการพื้นฐานที่ใช้อธิบายปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกทั้ง 2 ปรากฏการณ์ โดยพิจารณาจากสมบัติทางไฟฟ้าและการยืดหยุ่นของวัสดุ คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$D = dE + \epsilon^T E \quad (\text{generator}) \quad (2.1)$$

$$S = s^E T + dE \quad (\text{motor}) \quad (2.2)$$

เมื่อ	D	คือ	ค่าการแทนที่ทางไฟฟ้า (Dielectric displacement)
	T	คือ	ความเค้น (Stress)
	E	คือ	สนามไฟฟ้า (Electric field)
	S	คือ	ความเครียด (Strain)
	d	คือ	สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient)
	s	คือ	ความหยุ่นของวัสดุ (ส่วนกลับของมอดุลัสของสภาพยืดหยุ่น)
	ϵ	คือ	ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity)

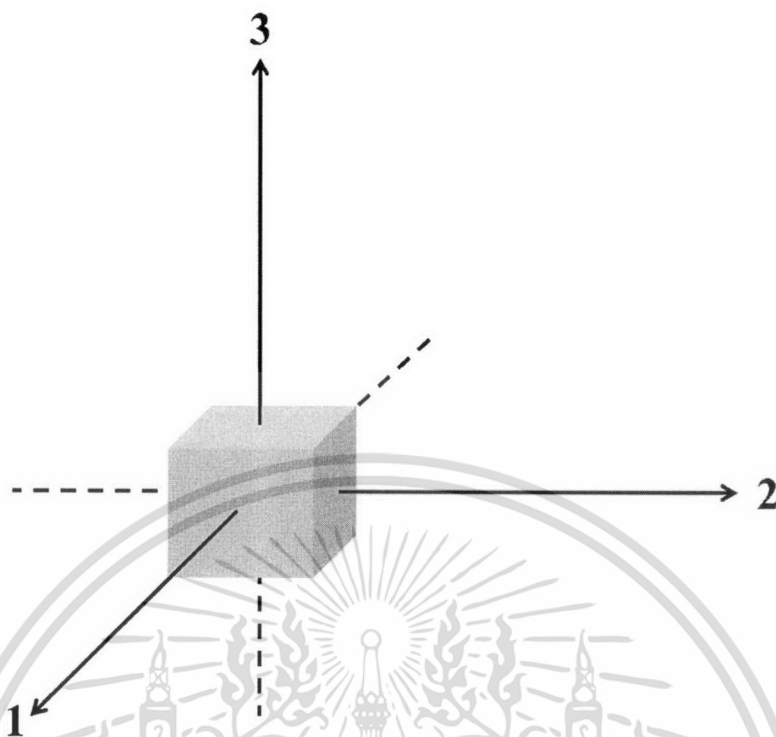
โดยตัวกในสมการทั้งสองนี้แสดงถึงปริมาณที่เป็นค่าคงที่ ซึ่ง ϵ^T ในสมการที่ 2.1 บ่งบอกว่าความเค้นเป็นค่าคงที่ ส่วน s^E ในสมการที่ 2.2 นั้นมีสนามไฟฟ้าเป็นค่าคงที่ จากรูปแบบของสมการทั้งสองนี้จะแสดงถึงความแตกต่างของการจัดเรียงตัวในวัสดุซึ่งจะสัมพันธ์กับสมบัติของวัสดุนั้นๆ นอกจากนี้วัสดุเพียโซอิเล็กทริกยังมีสมบัติที่ขึ้นกับทิศทาง จึงต้องมีการระบุเป็นตัวห้อยไว้เพื่อแสดงถึงเงื่อนไขของสภาวะที่กำหนด เช่น d_{31} เป็นสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่แสดงถึงความสัมพันธ์ในการเกิดโพลาริเซชัน (ปรากฏการณ์โดยตรง) ในแนวตั้งฉากกับขั้วไฟฟ้าในทิศทาง 3 หรือในแนวตั้งของวัสดุ เมื่อมีการให้ความเค้นในทิศทาง 1 หรือด้านข้างของวัสดุ (ดังรูปที่ 2.2) และค่า d_{33} ที่แสดงการเกิดโพลาริเซชันในทิศทาง 3 เมื่อมีการให้ความเค้นในทิศทาง 3 เป็นต้น

โดยตัวอย่างสมการที่แสดงความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกนี้ คือ

$$D = d_{33} T_3 \quad (\text{ปรากฏการณ์โดยตรง}) \quad (2.3)$$

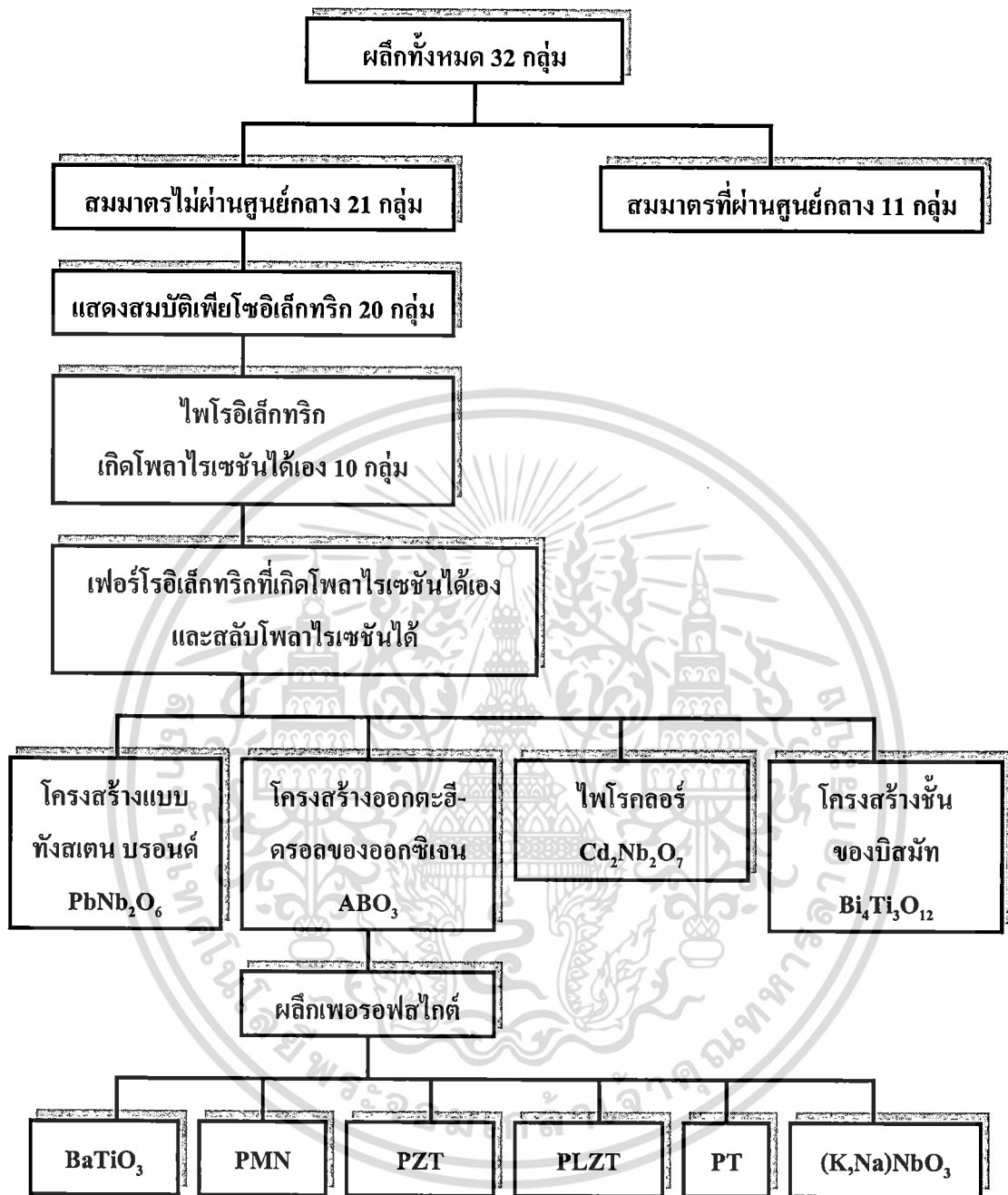
$$S = d_{33} E_3 \quad (\text{ปรากฏการณ์โดยอ้อม}) \quad (2.4)$$

สำหรับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกนั้นต้องการสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่มีค่าสูง เพื่อนำไปใช้ในอุปกรณ์ที่มีการสั่นและการเคลื่อนไหว เช่น เครื่องสัญญาณสะท้อน (sonar) และเครื่องสำหรับรับฟัง (sounder) [10]



รูปที่ 2.2 แสดงทิศทางของโพลาริเซชันเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าและความเค้นแก่วัสดุเพียโซอิเล็กทริก

โดยทั่วไปผลึก (Crystal) นั้นสามารถแบ่งกลุ่มตามสมมาตรได้ 32 กลุ่ม โดย 11 กลุ่มนั้นมีลักษณะสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง (Centrosymmetry) ส่วนที่เหลืออีก 21 กลุ่มนั้นมีลักษณะสมมาตรไม่ผ่านจุดศูนย์กลาง (Non-centrosymmetry) ซึ่งผลึกในกลุ่มนี้จะแสดงสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก 20 กลุ่ม ส่วนอีก 1 กลุ่มไม่แสดงสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก เนื่องจากผลึกจะเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างที่มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลางเมื่อได้รับแรงกระทำ โดยผลึกเพียโซอิเล็กทริกทั้ง 20 กลุ่มนี้มีเพียง 10 กลุ่มที่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้เอง (Spontaneous polarization) และหากการเกิดโพลาริเซชันนี้สามารถสลับขั้ว (switching) ไปในทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้เข้าไปได้ จะเรียกผลึกกลุ่มนี้ว่า เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) ซึ่งผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนี้สามารถแบ่งย่อยตามโครงสร้างได้ดังนี้ กลุ่มโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) กลุ่มโครงสร้างทังสเตนบรอนซ์ (Tungsten-bronze structure) และกลุ่มโครงสร้างชั้นของบิสมัท (Bismuth-layer structure) [10] ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แผนผังแสดงการแบ่งกลุ่มของผลึก โดยการใช้พื้นฐานสมมาตรของผลึก

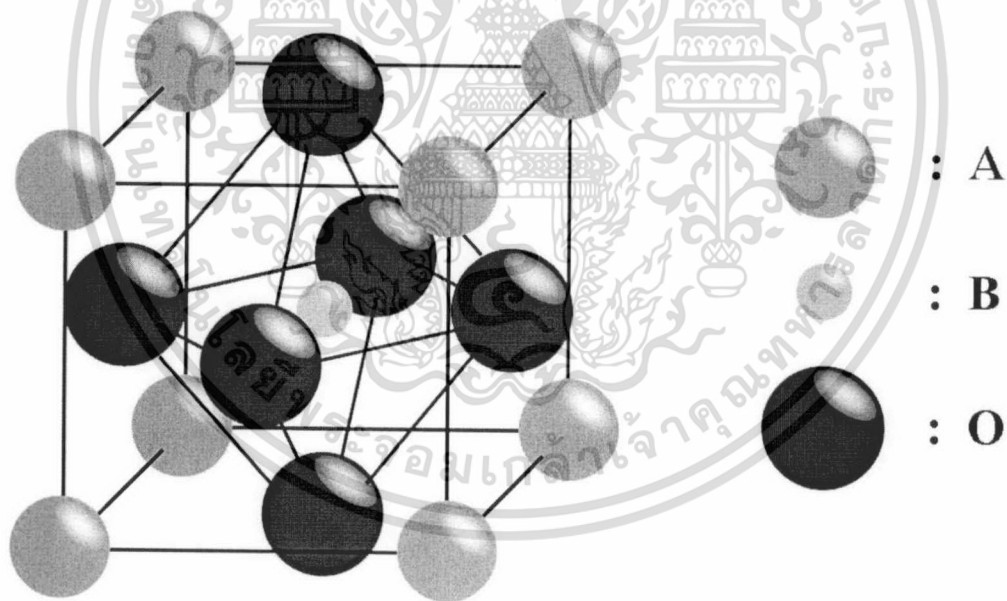
2.2 ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure)

กลุ่มผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์นั้น เป็นกลุ่มผลึกที่มีการศึกษากันมากที่สุดกลุ่มหนึ่ง โดยชื่อเพอโรฟสไกต์นั้นเป็นชื่อที่เรียกตามชื่อโครงสร้างของแร่แคลเซียมไททานेट (CaTiO₃) มีสูตรโครงสร้างทั่วไปเป็น ABO₃ เมื่อ A และ B เป็นไอออนบวก (Cation) และมีขนาด

ไอออนที่แตกต่างกันมาก โดย A เป็นไอออนบวกที่มีขนาดใหญ่กว่า โดยโครงสร้างเพอโรฟสไกต์นั้นแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ ดังนี้

2.2.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ (Ideal perovskite structure)

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคตินั้นเป็นโครงสร้างที่มีสมมาตรสูงและอยู่ในเฟสคิวบิก พาราอเล็กทริกที่เกิดจากเฟสเฟอร์โรอเล็กทริกที่อุณหภูมิสูงเกินอุณหภูมิคูรี ดังรูปที่ 2.4 ซึ่งโครงสร้างเพอโรฟสไกต์นี้มีพื้นฐานมาจากหน่วยเซลล์แบบ Face-center cubic closed packing (FCC) โดยไอออนบวก A ซึ่งมีขนาดรัศมีไอออนใหญ่จะจัดเรียงตัวกับไอออนลบของออกซิเจน เกิดเป็นโครงสร้างแบบ FCC และไอออนบวก B ซึ่งมีขนาดรัศมีไอออนเล็กจะเข้าไปอยู่ในช่องว่างทรงแปดหน้า (Octahedral hold) ที่เกิดจากออกซิเจน สำหรับไอออนบวก B นั้นจะมีเพียงไอออนลบของออกซิเจนเท่านั้นที่เป็นอะตอมใกล้เคียงล้อมรอบอยู่ 6 ไอออน ส่วนไอออนบวก A จะมีไอออนลบของออกซิเจนล้อมรอบอยู่ 12 ไอออน และในแต่ละไอออนลบของออกซิเจนจะมีไอออนบวก A และ B ล้อมรอบอยู่ 4 และ 2 ไอออน ตามลำดับ [21]



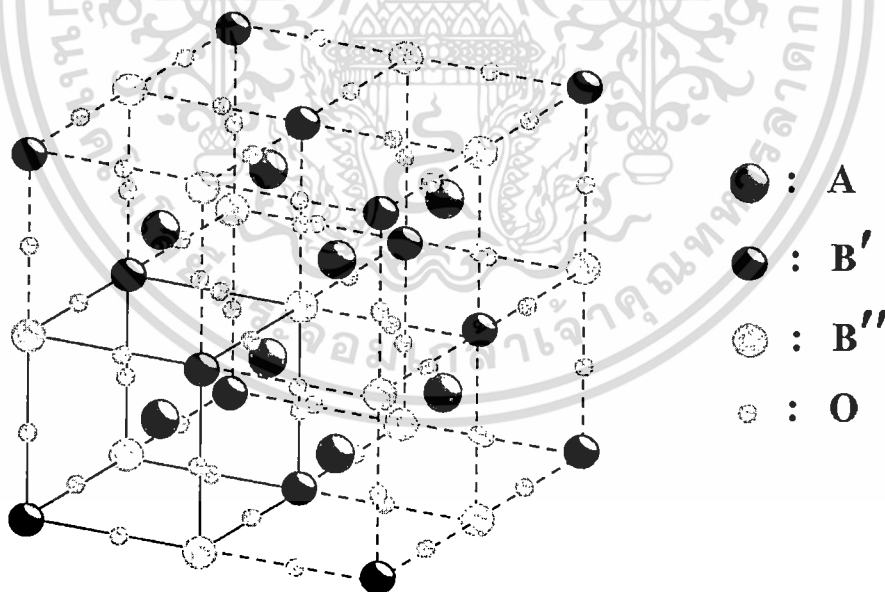
รูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ โดยไอออนบวก B ซึ่งมีขนาดเล็กจะอยู่ในช่องว่างทรงแปดหน้าของไอออนออกซิเจน และไอออนบวก A ซึ่งมีขนาดใหญ่จะอยู่ที่มุมทั้งแปดของหน่วยเซลล์

2.2.2 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน (Complex perovskite structure)

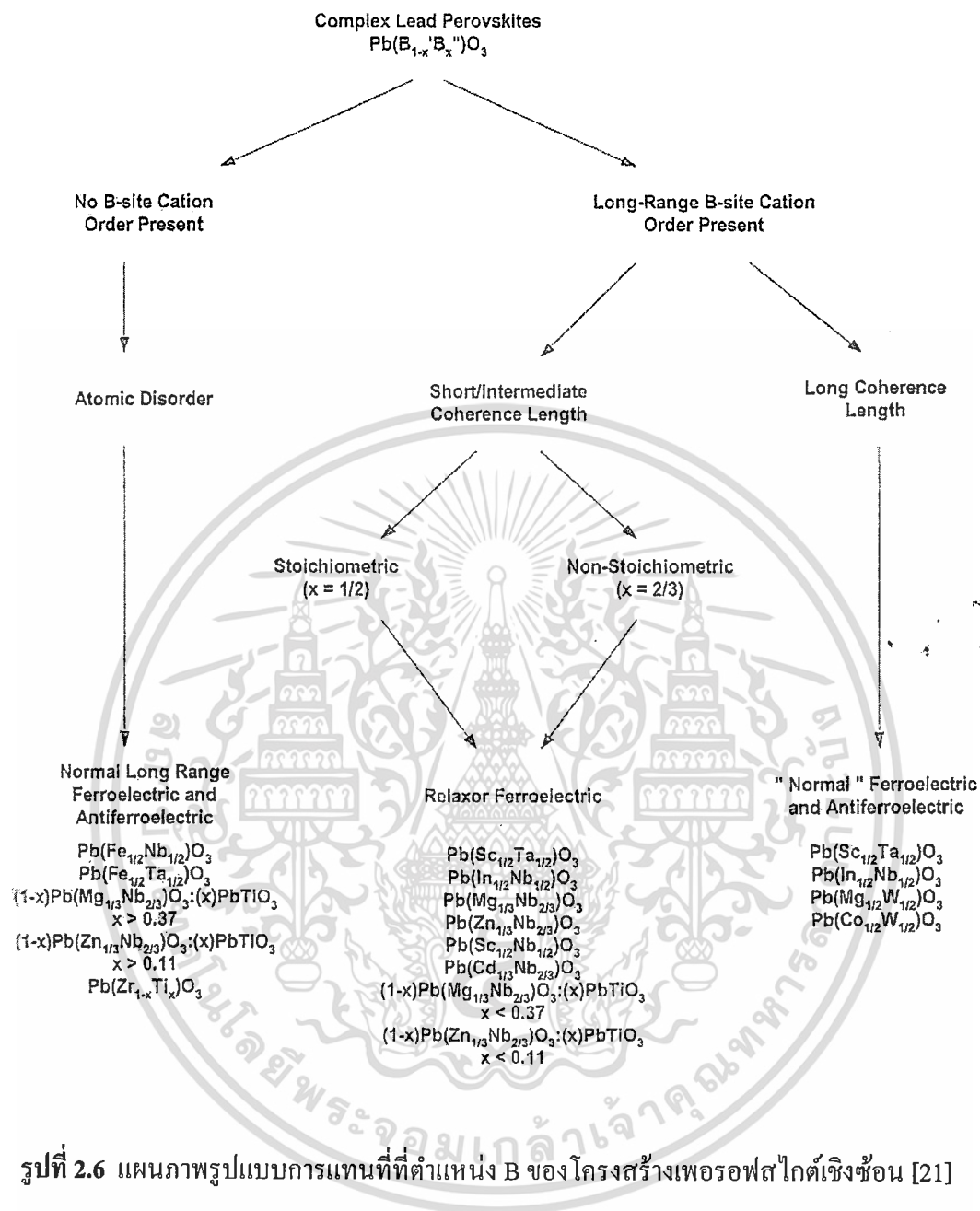
โครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนนี้แตกต่างจากโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ โดยตำแหน่ง A และ B นั้นมีไอออนบวกของธาตุได้หลายชนิด ซึ่งไอออนบวกที่ตำแหน่ง A มีรัศมีไอออนใหญ่กว่าไอออนบวกที่ตำแหน่ง B ที่อยู่ในช่องว่างออกตะสีตรอลของออกซิเจน เช่น เลดแมกนีเซียมไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$) เลดซิงค์แทนทาเลด ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$) เลดโคบอลต์ไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$) เลดแบเรียมเซอร์โคเนต ($(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$) แบเรียมสตรอนเชียมไททานเตด ($(\text{Ba}_{0.60}\text{Sr}_{0.40})\text{TiO}_3$) และ เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานเตด ($(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{2x/3})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$) เป็นต้น ซึ่งโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนสามารถแบ่งได้เป็น 3 กลุ่ม [21] ดังนี้

1. $(\text{A}'\text{A}'')\text{BO}_3$
2. $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$
3. $\text{A}'\text{A}''\text{B}'\text{B}''\text{O}_3$

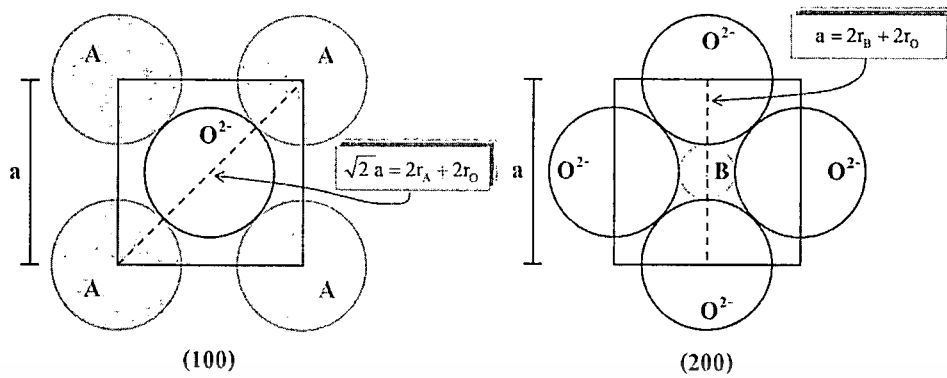
โดยไอออนบวกที่ตำแหน่ง A และ B นั้นจะจัดเรียงในหน่วยเซลล์ตามสัดส่วนที่เหมาะสม สำหรับงานวิจัยนี้สนใจโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนแบบที่มีไอออนที่ตำแหน่ง B หลายชนิด ($\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$) แสดงดังรูปที่ 2.5 ซึ่งการแทนที่ของไอออนที่ตำแหน่ง B นั้นสามารถเกิดขึ้นได้หลายแบบแสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีไอออนที่ตำแหน่ง B หลายชนิด



ในปี 1926 Goldschmidt [22] ได้ทำการศึกษาความเสถียรของ โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ โดยใช้ค่าทอลาเรนซ์แฟคเตอร์ (Tolerance factor หรือ t) โดยอ้างถึงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติว่าไอออนบวก B นั้นจะต้องมีขนาดพอดีกับช่องว่างทรงแปดหน้าของออกซิเจนและไอออนบวก A จะต้องมีความพอดีกับช่องว่างระหว่างทรงแปดหน้าของออกซิเจน ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงภาพตัดขวางของหน่วยเซลล์เพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ (ABO_3)
ในระนาบ(100) และ (200)

ซึ่งสามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีไอออนได้ดังนี้

จากระนาบ (100) จะได้ $\sqrt{2}a = 2r_A + 2r_O$ (2.5)

จากระนาบ (200) จะได้ $a = 2r_B + 2r_O$ (2.6)

จากสมการ 2.5 และ 2.6 จะได้ $r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O)$ (2.7)

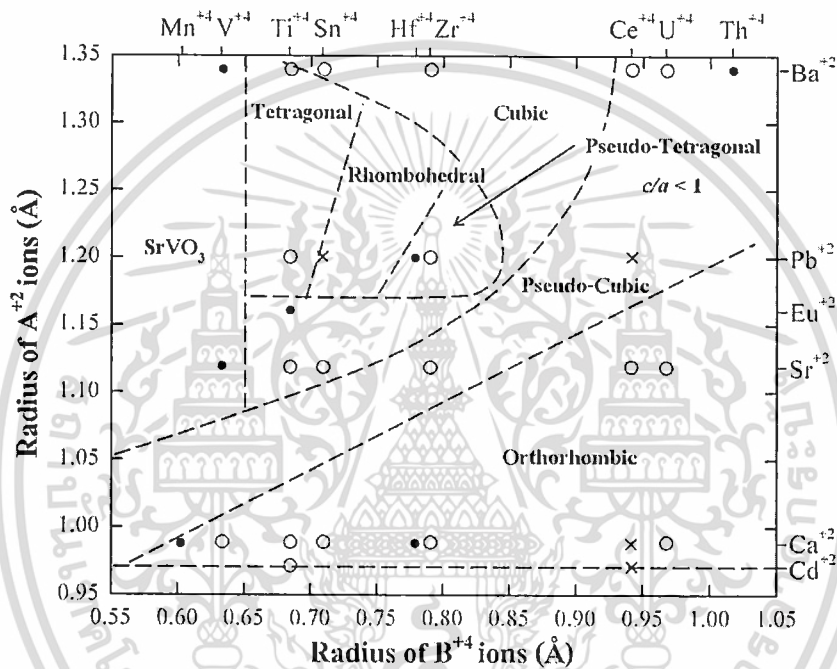
เมื่อ r_A, r_B, r_O คือ รัศมีไอออนของไอออน A B และออกซิเจนตามลำดับ
 a คือ แลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameter)

จากสมการที่ 2.7 เราสามารถอธิบายถึงความเสถียรของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์อื่นๆ ได้ด้วย
ค่า ทอลาเรนซ์แฟกเตอร์ (t) ดังสมการ

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.8)$$

ค่า t นี้เป็นตัวบ่งชี้การบิดเบือนของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติได้ โดยโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่เสถียรจะมีค่า t อยู่ในช่วง $0.95 < t < 1.06$ ถ้าค่า $t = 1$ แสดงว่ามีโครงสร้างเหมือนกับโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ ซึ่งจะเรียกว่า เพอโรฟสไกต์สมบูรณ์ (Perfect perovskite) เช่น สทรอนเชียมไททานเตด (SrTiO_3) เป็นต้น หาก $t > 1$ แสดงว่าขนาดไอออนบวก B มีขนาดเล็กกว่าช่องว่างทรงแปดหน้าทีเข้าไปอยู่ ทำให้โครงสร้างที่ได้มีขั้วเกิดขึ้น เช่น แบเรียมไททา

เนต (BaTiO_3) เป็นต้น แต่ถ้า $t < 1$ แสดงว่าไอออนบวก A มีขนาดเล็กกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับช่องว่างระหว่างทรงแปดหน้า ทำให้ไอออนบวก A ไม่สามารถสร้างพันธะกับไอออนของออกซิเจนได้ทั้ง 12 ไอออน เช่น แคลเซียมไททานเนต (CaTiO_3) เป็นต้น ในกรณีที่ t มีค่าน้อยมากๆ ไอออนบวก A อาจจะสามารถสร้างพันธะกับไอออนของออกซิเจนได้เพียง 6 ไอออน เช่น ลิเทียมไนโอเบต (LiNbO_3) เป็นต้น โดยปกติโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล จะมีค่า $t > 0.98$ และจะมีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอลเมื่อ $t < 0.98$ [22] นอกจากนี้สามารถทำนายระบบผลึกของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของสารประกอบต่างๆ ได้จากแผนภาพเฟส ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แสดงแผนภาพเฟสของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ชนิด $A^{2+}B^{4+}O_3$

2.3 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric material)

ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบครั้งแรกโดย J. Valasek [23] ในปี ค.ศ. 1921 ในผลึกเชิงเดี่ยว (Single crystal) ของเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) ซึ่งปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกคือปรากฏการณ์ของผลึกที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เอง แม้ว่าไม่ได้ถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าภายนอก และโพลาไรเซชันนี้สามารถสลับขั้ว (Switching) ได้ โดยการให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสม วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นแบ่งออกได้เป็น 3 แบบ คือ เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (Normal ferroelectric หรือ FE) แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric หรือ AFE) และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric หรือ RFE) ซึ่งสมบัติโดยทั่วไปของเฟอร์โรอิเล็กทริกทั้งสามแบบนี้ดังนี้

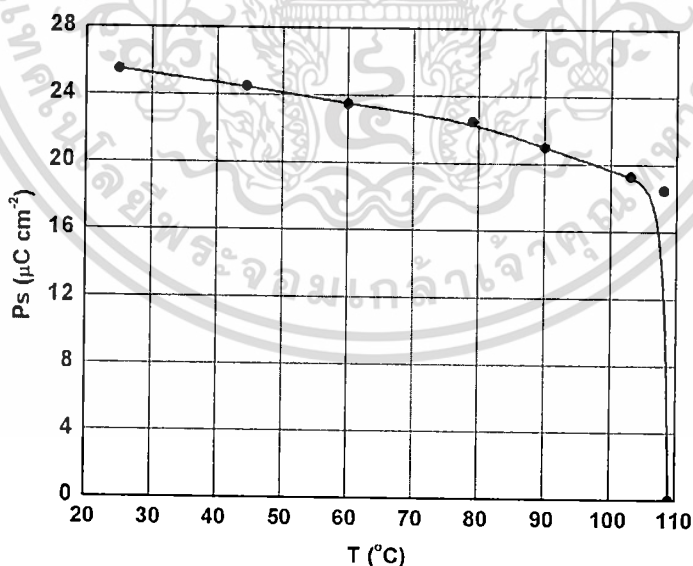
2.3.1 เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (Normal ferroelectric)

2.3.1.1 การเกิดโพลาริเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (Spontaneous polarization and pyroelectric effect) [24]

การเกิดโพลาริเซชันได้เองของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นพิจารณาได้จากปริมาณโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรหรือปริมาณประจุต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่บนพื้นผิวให้ตั้งฉากกับทิศทางของโพลาริเซชัน อย่างไรก็ตามผลึกทั้ง 20 กลุ่มที่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกนี้มีเพียง 10 กลุ่มเท่านั้น ที่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้เอง โดยกลุ่มผลึกที่มีลักษณะการเกิดโพลาริเซชันได้เองที่ขึ้นกับอุณหภูมินั้น จะเรียกว่า “ปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric effect)” ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยเทอมของค่าสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric coefficient หรือ π) ดังสมการที่ 2.9

$$\Delta P_s = \pi \Delta T \quad (2.9)$$

- เมื่อ ΔP_s คือ ปริมาณที่เปลี่ยนแปลงไปของการเกิดโพลาริเซชัน (มีหน่วยเป็น mC/cm^2)
 ΔT คือ อุณหภูมิของผลึกที่เปลี่ยนแปลงไป (มีหน่วยเป็น $^{\circ}C$)
 π คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของไพโรอิเล็กทริก

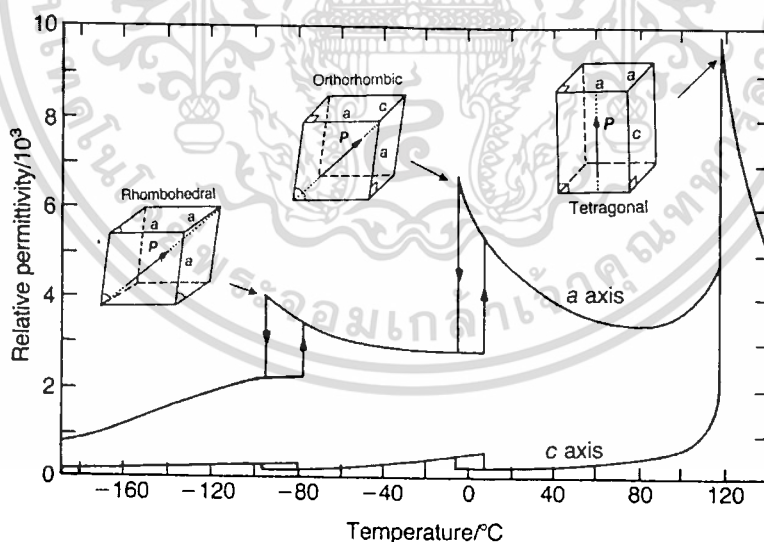


รูปที่ 2.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณการเกิดโพลาริเซชันของผลึก $BaTiO_3$ [24]

รูปที่ 2.9 นั้นเป็นตัวอย่างการเกิดปรากฏการณ์ไฟโรอิเล็กทริกในผลึก BaTiO_3 จะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าการเกิดโพลาไรเซชันนั้นจะลดลงและจะลดลงอย่างรวดเร็วจนเป็นศูนย์เมื่ออุณหภูมิของผลึกมีค่ามากกว่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature หรือ T_c)

2.3.1.2 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส (Curie temperature and phase transition) [24]

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นสามารถที่จะเกิดการเปลี่ยนเฟสได้หลายเฟสตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป โดยอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสของผลึก จะเรียกว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (Phase transition temperature) ซึ่งถ้ามีการเปลี่ยนเฟสจาก เฟอร์โรอิเล็กทริก (ไม่มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง) ไปเป็นคิวบิกพาราอิเล็กทริก (มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง) จะเรียกอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสนี้ว่า อุณหภูมิคูรี (Curie temperature หรือ T_c) ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity หรือ ϵ_r) ณ อุณหภูมิคูรีนั้นจะมีค่าสูงที่สุดโดยพีกของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีลักษณะเป็นพีกแหลม (Sharp peak) ไม่ขึ้นกับความถี่ ดังรูปที่ 2.10 ซึ่งเป็นตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงเฟสของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบเรียมไททานेट (BaTiO_3 หรือ BT) โดยมีการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบอิดรอล (Rhombohedral) ไปเป็นออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) และจากออร์โธโรมบิกไปเป็นเตตระโกนอล (Tetragonal) ตามลำดับ และมีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ประมาณ 120°C โดยมีการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเตตระโกนอลไปเป็นพาราอิเล็กทริกที่มีระบบผลึกเป็นคิวบิก



รูปที่ 2.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) กับอุณหภูมิของผลึกแบเรียมไททานेट (BaTiO_3) [24]

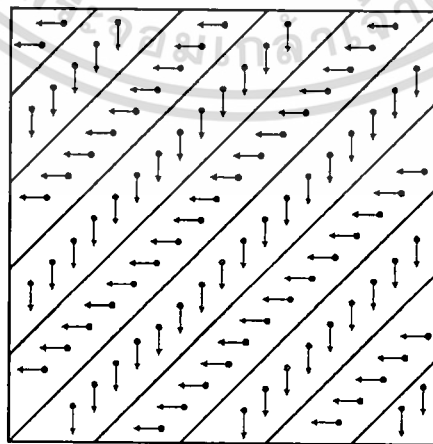
โดยค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยกฎคูรี-ไวส์ (Curie-Weiss law)

$$\epsilon = \epsilon_0 + C/(T-T_0) \quad (2.10)$$

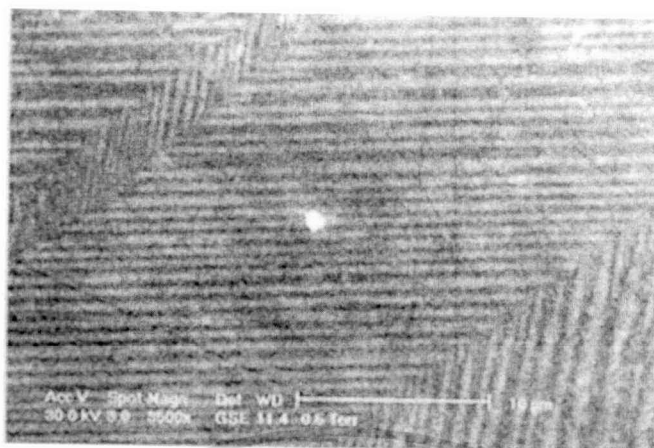
- โดย ϵ คือ ค่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุที่ตรวจวัด
 ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ (8.854×10^{-12} F/m)
 C คือ ค่าคงที่คูรี (Curie constant)
 T_0 คือ อุณหภูมิคูรี (มีหน่วยเป็น °C)
 T คือ อุณหภูมิที่ทำการวิเคราะห์ (มีหน่วยเป็น °C)

2.3.1.3 เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนและวงวนฮิสเทอรีซิส (Ferroelectric domain and hysteresis loop) [24]

ในผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีบริเวณที่เกิดการโพลาไรเซชันในลักษณะที่เหมือนกัน และทิศทางของโดเมนวางตัวในทางเดียวกันซึ่งเรียกว่า เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมน (Ferroelectric domain) ซึ่งอาจจะมีหนึ่งโดเมน (Single Domain) หรือ หลายโดเมน (Multiple domain) ก็ได้ โดยรอยต่อระหว่างโดเมนจะเรียกว่า ผนังโดเมน (Domain wall) แต่เมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสมจะทำให้เกิดการเลื่อนของผนังโดเมนและเกิดเป็นโดเมนเชิงเดี่ยวได้ และเมื่อผลึกได้รับสนามไฟฟ้าที่แรงพอก็จะสามารถสลับโพลาไรเซชันในโดเมนได้ ซึ่งเรียกว่า การสลับขั้วโดเมน (Domain switching) สำหรับผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีขนาดของโดเมนอยู่ในระดับไมโครเมตร และมีลักษณะโดเมนดังรูปที่ 2.11 และ 2.12



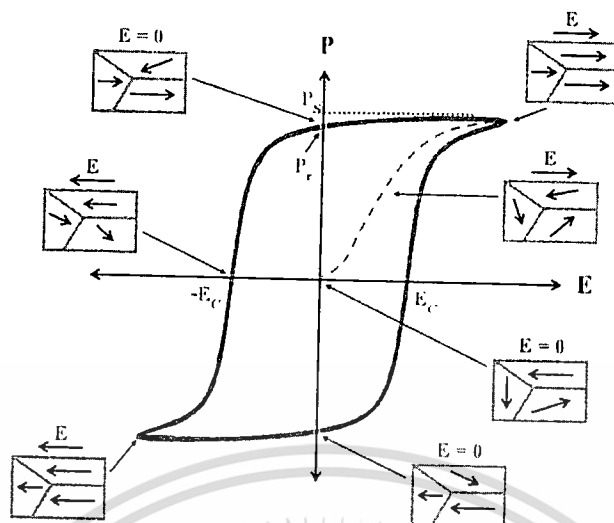
รูปที่ 2.11 แสดงลักษณะโดเมนของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ



รูปที่ 2.12 แสดงโดเมนบนผิวผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PT-BT [25]

ความแตกต่างระหว่างผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกและผลึกไพโรอิเล็กทริก คือ ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นสามารถสลับขั้วโพลาริเซชันตามทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้เข้าไปได้ ซึ่งปรากฏการณ์นี้สามารถตรวจสอบได้โดยการวัดวงวนฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ซึ่งลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยม (Square loop) แสดงดังรูปที่ 2.13 จากรูป เมื่อเพิ่มความเข้มของสนามไฟฟ้าในทางบวกจะทำให้โดเมนในผลึกพยายามจัดเรียงตัวในทิศทางตามสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป จนถึงจุดสูงสุดที่โดเมนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ ปริมาณของการโพลาริเซชันจะมีค่าสูงสุด เรียกจุดนี้ว่า ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (Saturated polarization หรือ P_s) และเมื่อหยุดให้สนามไฟฟ้า ค่าโพลาริเซชันจะไม่ลดลงมาจนเหลือศูนย์ เนื่องจากบางโดเมนยังคงสภาพการโพลาริเซชันในทิศทางเดิมอยู่ (ทิศทางบวก) จึงทำให้เกิดเป็นค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (Remnant polarization หรือ P_r) และเมื่อเพิ่มความเข้มสนามไฟฟ้าในทิศทางตรงกันข้าม (ทิศทางลบ) จะทำให้ค่าโพลาริเซชันลดลง และจะเรียกความเข้มของสนามไฟฟ้าที่ทำให้ค่าโพลาริเซชันเป็นศูนย์ว่า สนามไฟฟ้าบังคับ (Coercive field หรือ E_c) และเมื่อความเข้มสนามไฟฟ้ามากกว่า E_c จะทำให้โดเมนเกิดการสลับทิศทาง (Domain switching) ทำให้เกิดเป็นลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสขึ้น โดยค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ ของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีค่าค่อนข้างสูง

ตัวอย่างของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติที่รู้จักกันโดยทั่วไปคือ แบเรียมไททานेट (BaTiO_3 หรือ BT) เลดไททานेट (PbTiO_3 หรือ PT) และ เลดเซอร์โคเนตไททานेट ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ หรือ PZT) เป็นต้น



รูปที่ 2.13 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก (ลูกศรแสดงทิศทางโพลาริเซชันในแต่ละโดเมน)

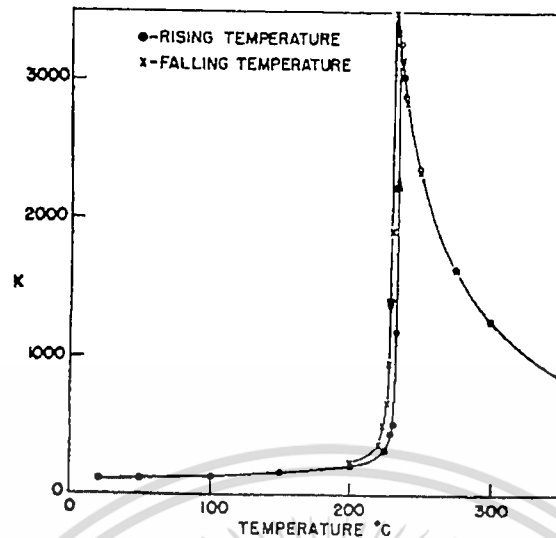
2.3.2 แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric)

2.3.2.1 การเกิดโพลาริเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก

การเกิดโพลาริเซชันได้เองของวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นพิจารณาได้จากปริมาณโมเมนต์ขั้วคู่ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรหรือปริมาณประจุต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่บนพื้นผิวให้ตั้งฉากกับทิศทางของโพลาริเซชันได้เช่นเดียวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ นอกจากนี้การเกิดโพลาริเซชันได้เองนั้นยังขึ้นกับอุณหภูมิโดยมีการเกิดปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก ซึ่งสามารถใช้สมการที่ 2.9 อธิบายได้เช่นกัน เพราะเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าการเกิดโพลาริเซชันนั้นจะค่อยๆ ลดลงและจะลดลงอย่างรวดเร็วจนเป็นศูนย์เมื่ออุณหภูมิของผลึกมีค่ามากกว่าอุณหภูมิคูรี

2.3.2.2 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส

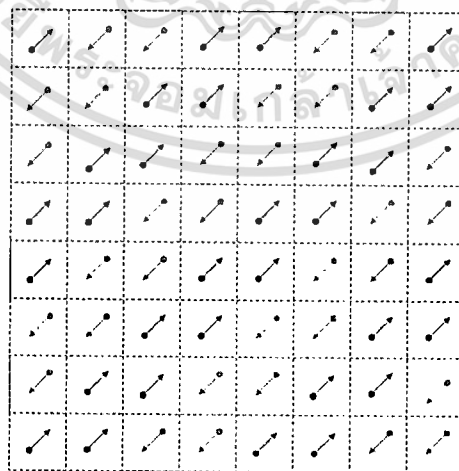
ผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นสามารถที่จะเกิดการเปลี่ยนเฟสได้หลายเฟสตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปเช่นเดียวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ ซึ่งจะมีการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก จะเรียกอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสนี้ว่า อุณหภูมิคูรี ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ณ อุณหภูมิคูรีนั้นจะมีค่าสูงที่สุด โดยพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะเป็นพีคแหลมคล้ายกับพีคของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ และค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยกฎคูรี-ไวส์ (สมการที่ 2.10) แต่ไม่ขึ้นกับความถี่เช่นเดียวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แสดงดังรูปที่ 2.14



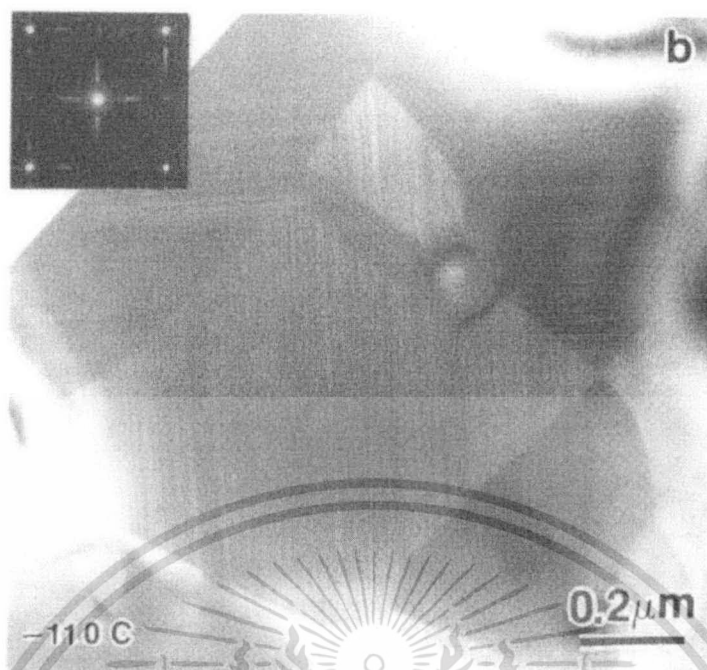
รูปที่ 2.14 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึก PZ เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง [14]

2.3.2.3 เฟอโรโรอิเล็กทริกโดเมนและวงวนฮิสเทอรีซิส

สำหรับเฟอโรโรอิเล็กทริกโดเมนของแอนติเฟอโรโรอิเล็กทริกนั้นจะมีทิศทางของโดเมนที่ตรงข้ามและสลับกันไปทั้งผลึก ส่งผลให้ค่าโพลาไรเซชันรวมของผลึกเป็นศูนย์ [26] แต่เมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสมจะทำให้เกิดการสลับขั้วโดเมนได้เช่นกัน โดยลักษณะโดเมนและตัวอย่างของโดเมนของแอนติเฟอโรโรอิเล็กทริกนั้นแสดงดังรูปที่ 2.15 และ 2.16 ซึ่งขนาดโดเมนของแอนติเฟอโรโรอิเล็กทริกนั้นจะมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตรเช่นเดียวกับเฟอโรโรอิเล็กทริกแบบปกติ

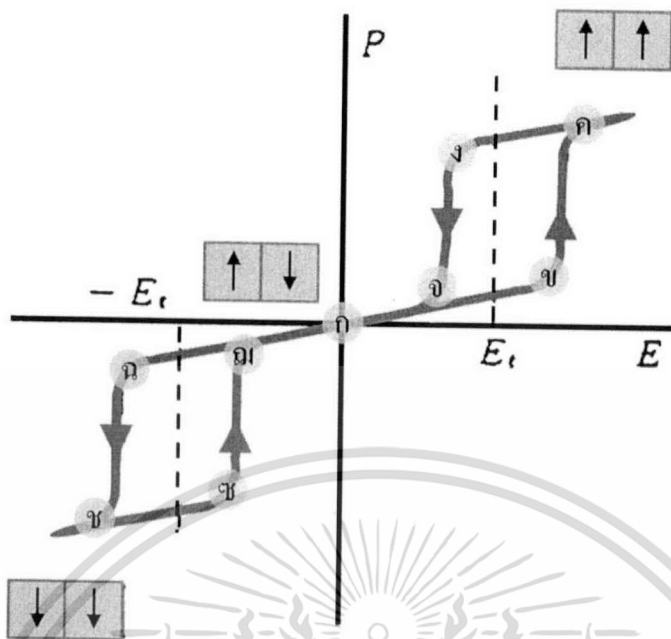


รูปที่ 2.15 แสดงลักษณะโดเมนของผลึกแอนติเฟอโรโรอิเล็กทริก



รูปที่ 2.16 แสดงโดเมนบนผิวผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZST [27]

สำหรับลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสคู่ (Double hysteresis loop) แสดงดังรูปที่ 2.17 จากรูป แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเหนี่ยวนำให้โพลาริเซชันของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นไปในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้า จนปริมาณสนามไฟฟ้าที่ให้สูงเกินค่าสนามไฟฟ้าวิกฤต (ตำแหน่ง ข) ค่าโพลาริเซชันจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึงค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (ตำแหน่ง ค) โดยทิศทางของโพลาริเซชันนั้นจะมีทิศทางไปในทางเดียวกัน จากนั้นเมื่อลดปริมาณของสนามไฟฟ้าที่ให้ค่าโพลาริเซชันจะค่อยๆ ลดลงจนถึงค่าสนามไฟฟ้าค่าหนึ่ง (ตำแหน่ง ง) ค่าโพลาริเซชันจะลดลงอย่างรวดเร็วจนมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ (ตำแหน่ง จ) จากนั้นค่าโพลาริเซชันจะค่อยๆ ลดลงจนกระทั่งสนามไฟฟ้าเป็นศูนย์ค่าโพลาริเซชันของผลึกก็จะเป็นศูนย์ (ตำแหน่ง ก) ผลึกนั้นจะกลับสู่ลักษณะการโพลาริเซชันแบบตรงกันข้ามโดยสมบูรณ์อีกครั้ง และเมื่อให้สนามไฟฟ้าที่เป็นลบก็จะเกิดปรากฏการณ์เช่นเดียวกันซึ่งแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดแรกที่ถูกค้นพบคือ PZ



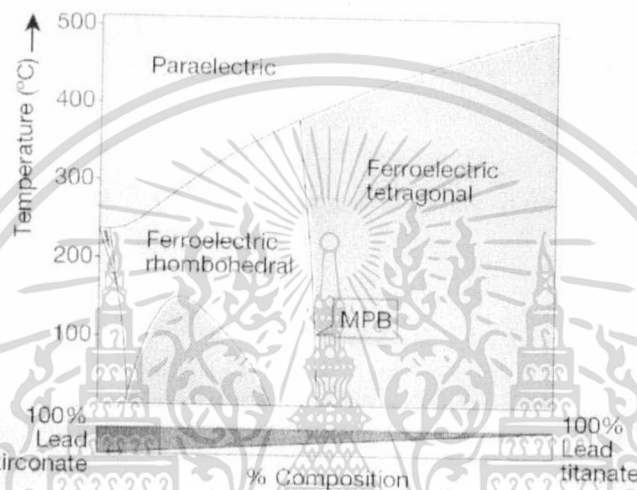
รูปที่ 2.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้า (P-E hysteresis) ของผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

PZ ถูกค้นพบโดย Sawaguchi และคณะ แสดงสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิห้องมีโครงสร้างเป็นออร์โธโรมบิก โดยมี $a = 5.87 \text{ \AA}$ $b = 11.74 \text{ \AA}$ และ $c = 8.20 \text{ \AA}$ [17] เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นไปถึง $236 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (อุณหภูมิคูรีของ PZ) นั้น PZ จะเปลี่ยนสมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก (Paraelectric หรือ PE) และเปลี่ยนโครงสร้างจากออร์โธโรมบิกไปเป็นคิวบิก พร้อมทั้งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะเปลี่ยนแปลงไปด้วย [14] ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.18 นอกจากนี้ยังพบว่าสามารถเกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่อยู่ระหว่างเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกกับพาราอิเล็กทริกได้แต่เป็นช่วงที่แคบมาก โดยจะเกิดในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีประมาณ $10\text{-}25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติของ PZ นั้นสามารถชักนำให้เกิดได้ โดยให้กระแสไฟฟ้า อุณหภูมิ หรือความดันอุทกสถิต (Hydrostatic pressure) [28-31] ที่สูงพอ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาณอย่างมาก เนื่องจากหน่วยเซลล์ของเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีขนาดใหญ่กว่าหน่วยเซลล์ของเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกทำให้เกิดความเครียดตามยาว (Longitudinal strain) ขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติของ PZ นี้เป็นลักษณะเฉพาะที่เหมาะสมสำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บพลังงาน [32] แต่ช่วงอุณหภูมิที่เกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินี้จะขึ้นกับสัดส่วนองค์ประกอบและเงื่อนไขที่ใช้ในการเกิดขึ้นของสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่าง ซึ่งพบว่าจะเกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติได้ดีในสารละลายของแข็งที่มี PZ เป็นองค์ประกอบแต่ช่วงอุณหภูมิที่เกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก/ทรูปแบบปกตินี้จะแคบลงเมื่อมีปริมาณของ PZ เพิ่มสูงขึ้น [33]

เซรามิก PZ นี้สามารถเตรียมได้ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากสารประกอบออกไซด์ คือ PbO และ ZrO_2 โดยใช้อุณหภูมิสูง โดยเฟสเดี่ยวของ PZ นั้นจะเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า $1,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [34] และผงของ PZ นั้นสามารถเตรียมได้ด้วยกระบวนการทางเคมี [35-38]



รูปที่ 2.18 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนเฟสของสารผสมระหว่าง PZ และ PT [14]

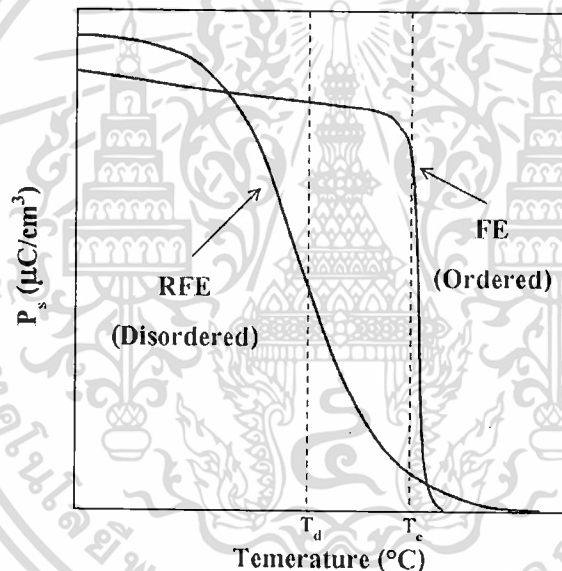
$Pb(Y_{1/2}N_{1/2})O_3$ หรือ PYN เป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน ในกลุ่มที่มีสูตรทั่วไปเป็น $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ โดย B' เป็นไอออนบวกที่มีประจุต่ำกว่า เช่น Y^{3+} Yb^{3+} และ In^{3+} เป็นต้น ส่วน B'' เป็นไอออนบวกที่มีประจุสูงกว่า เช่น Nb^{5+} และ Ta^{5+} เป็นต้น โดยโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ของ PYN นั้นไอออน Y^{3+} และ Nb^{5+} ในตำแหน่ง B มีการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ ส่งผลให้ PYN แสดงสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกมีการเปลี่ยนเฟสอย่างฉับพลัน จากโมโนคลินิกเหมือน (แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก) ไปเป็นคิวบิก (พาราอิเล็กทริก) ที่อุณหภูมิประมาณ 342°C (อุณหภูมิคูรีของ PYN) [18] นอกจากนี้การเจือ PYN ลงในสารละลายของแข็ง PZT ยังสามารถปรับปรุงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกได้ ดังนั้น PYN จึงเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกอีกตัวหนึ่งที่น่าสนใจในการศึกษาการผสมกันระหว่างแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกกับแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

2.3.3 รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric)

2.3.3.1 การเกิดโพลาริเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไฟโรอิเล็กทริก

การเกิดโพลาริเซชันได้เองของวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นพิจารณาได้จากปริมาณโมเมนต์ขั้วคู่ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรเช่นกัน และค่าโพลาริเซชันของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นยังขึ้นกับอุณหภูมิอีกด้วย แต่จะต่างจากเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยค่าโพลาริเซชันของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะค่อยๆ ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แม้ว่าอุณหภูมิจะสูงเกินอุณหภูมิโพลาริเซชัน (Temperature of depolarization หรือ T_d) ก็ยังมีค่าโพลาริเซชันอยู่และจะค่อยๆ ลดลงจนค่าโพลาริเซชันเป็นศูนย์ โดยการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันเทียบอุณหภูมิของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้น แสดงดังรูปที่

2.19



รูปที่ 2.19 การเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันเทียบอุณหภูมิของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ

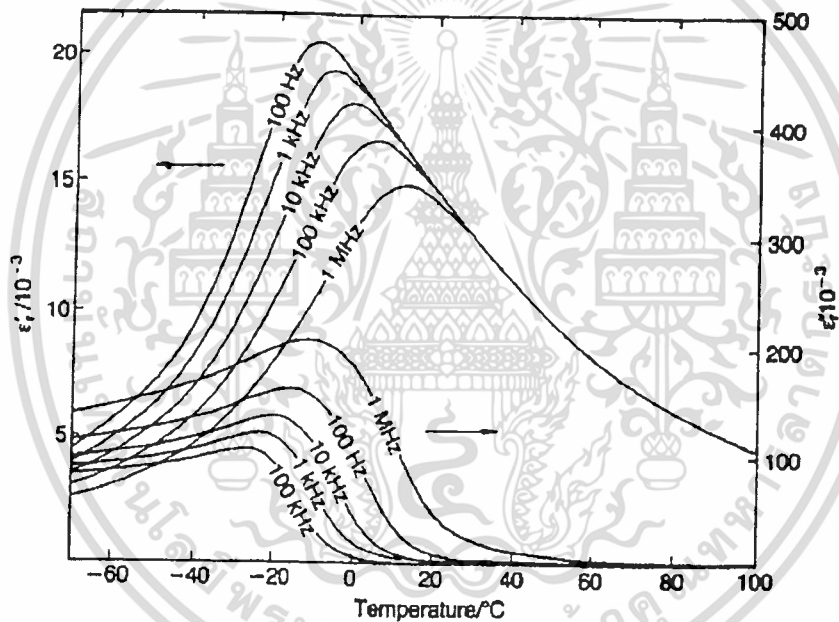
2.3.3.2 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส

รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะค่อยๆ เกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นพาราอิเล็กทริกเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป และเรียกอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสนี้ว่า อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ซึ่งต่างจากเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เรียกอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นพาราอิเล็กทริกว่า อุณหภูมิคูรี โดยพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะเป็นพีคฐานกว้าง (Broad peak) คล้ายระฆังคว่ำ ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของรีแลก

เซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิ และสามารถอธิบายได้ด้วยกฎคูรี-ไวส์กำลังสอง (Curie-Weiss square law) ดังสมการที่ 2.11

$$1/\epsilon = 1 + (T - T_m)^2 / 2\delta^2 \quad (2.11)$$

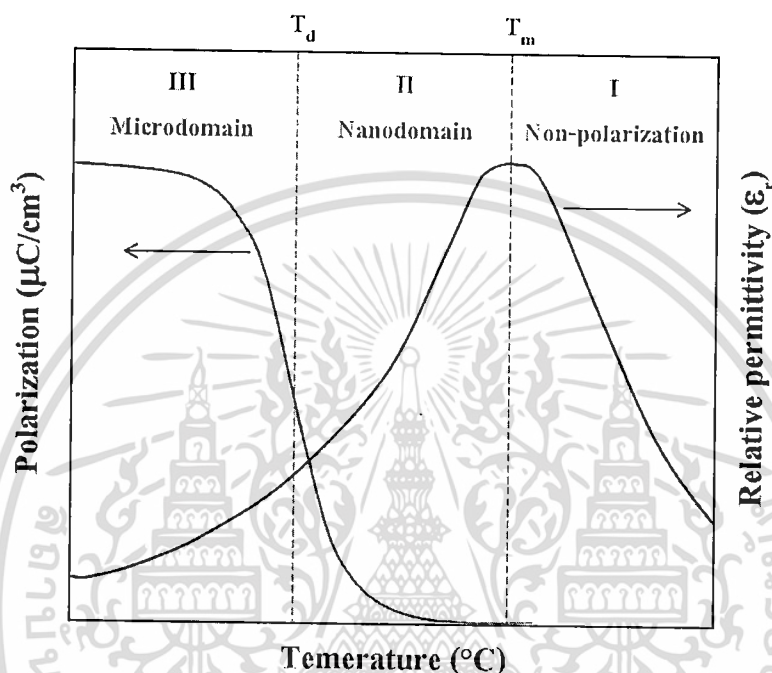
โดย ϵ คือ ค่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุที่ตรวจวัด
 δ คือ ค่าองศาของการแพร่ (Degree of diffuseness)
 T_m คือ อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (มีหน่วยเป็น °C)
 T คือ อุณหภูมิที่ทำการวิเคราะห์ (มีหน่วยเป็น °C)



รูปที่ 2.20 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสาร PMN [24]

นอกจากนี้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับความถี่ที่ได้รับ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของแต่ละองค์ประกอบที่ไม่เข้ากัน ตัวอย่างเช่น PMN มีความผิดปกติของตำแหน่ง B (B-site) ที่มีไอออนของแมกนีเซียมและไนโอเบียมเป็นองค์ประกอบ ซึ่งแต่ละองค์ประกอบจะมีการเปลี่ยนเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ส่งผลให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่ได้นั้นอยู่ในช่วงอุณหภูมิกว้างขึ้น [21, 24] ตัวอย่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ PMN ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงในรูปที่ 2.20 และเมื่อทำการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลง

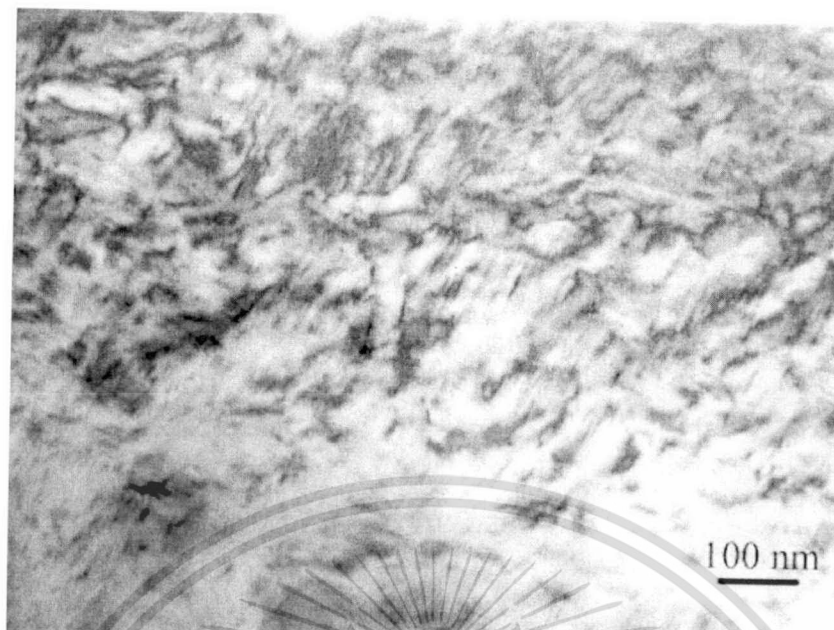
ของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าโพลาริเซชันเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปพบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะค่อยๆ เพิ่มขึ้น ส่วนค่าโพลาริเซชันจะค่อยๆ ลดลงจนอุณหภูมิสูงกว่า T_m ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะค่อยๆ ลดลง ในขณะที่ค่าโพลาริเซชันนั้นมีค่าเป็นศูนย์ นอกจากนี้ยังพบว่า อุณหภูมิ T_d ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะต่ำกว่าอุณหภูมิ T_m



รูปที่ 2.21 การเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เทียบอุณหภูมิของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

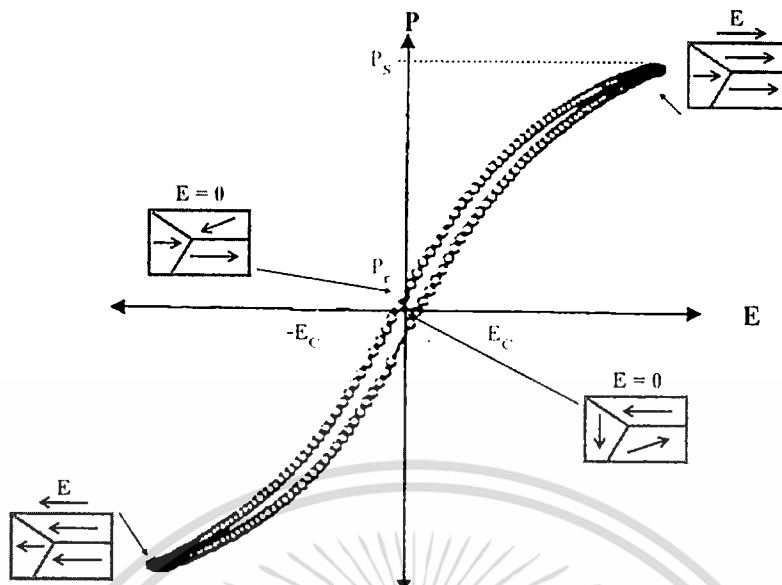
2.3.2.3 เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนและวงวนอิสเทอร์ซิส

รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกอีกแบบหนึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน มีสูตรทั่วไปเป็น $Pb(B'B'')O_3$ โดย B' เป็นไอออนบวกที่มีประจุต่ำกว่า เช่น Mg^{2+} Ni^{2+} Zn^{2+} และ Co^{2+} เป็นต้น ส่วน B'' เป็นไอออนบวกที่มีประจุสูงกว่า เช่น Nb^{5+} Ta^{5+} และ W^{5+} เป็นต้น ตัวอย่างเช่น $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN) และ $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (PST) เป็นต้น ซึ่งเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะเป็นนาโนโดเมน แสดงดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 แสดงนาโนโดเมนบนผิวผลึกรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZN-PZT [1]

สำหรับวงวนฮิสเทอรีซิสของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสที่แคบ (Slim hysteresis loop) แสดงดังรูปที่ 2.23 จากรูป เมื่อให้สนามไฟฟ้าในทางบวกแก่วัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก โดเมนในผลึกจะเกิดการจัดเรียงตัวในทิศทางตามสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป จนถึงจุดสูงสุดที่โดเมนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ ปริมาณของการโพลาไรเซชันจะมีค่าสูงสุด เรียกจุดนี้ว่า ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว และเมื่อหยุดให้สนามไฟฟ้าค่าโพลาไรเซชันจะลดลงมาจนเกือบเป็นศูนย์ แต่ยังมีบางโดเมนยังคงสภาพการโพลาไรเซชันในทิศทางเดิมอยู่ (ทิศทางบวก) จึงทำให้เกิดเป็นค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ และเมื่อให้สนามไฟฟ้าในทิศทางตรงกันข้าม (ทิศทางลบ) จะทำให้ค่าโพลาไรเซชันลดลงและเกิดปรากฏการณ์คล้ายกับการให้สนามไฟฟ้าทางบวกเกิดเป็นวงวนฮิสเทอรีซิสขึ้น โดยค่าโพลาไรเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าบังคับของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีค่าน้อยกว่าเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ



รูปที่ 2.23 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

จากสมบัติดังกล่าวของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการทำเป็นตัวเก็บประจุ และยังมีการพัฒนาสมบัติดังกล่าวให้ดีขึ้นโดยนำสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกมาผสมกับสารประเภทอื่น เช่น เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ เพื่อให้สมบัติที่โดดเด่นขึ้น เช่น เลดซิงค์ไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตไททานเนต (PZN-PZT) เป็นต้น สำหรับงานวิจัยนี้สนใจรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยกัน 3 ระบบ ดังนี้

1. เลดซิงค์ไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PZN)

สารละลายของแข็งเลดซิงค์ไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PZN) นั้นเป็นวัสดุที่แสดงสมบัติเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric หรือ RFE) ที่มีความสำคัญอีกชนิดหนึ่ง ถูกค้นพบโดย Smolenskii และ Agranovskaya ในปี ค.ศ. 1958 [12] มีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์ โดยมีอัตราส่วนของไอออน $\text{Zn}^{2+}:\text{Nb}^{5+}$ ในช่องว่างออกทิดรอลเป็น 1:2 โดยจะอยู่ในเฟสออร์โธโรมโบอิดรอลที่อุณหภูมิห้อง [6, 16] และจะมีการเปลี่ยนเฟสจากออร์โธโรมโบอิดรอลไปเป็นคิวบิกพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมิประมาณ $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ [17] นอกจากนี้ยังมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมาก มีค่า $\epsilon_{33} > 60,000$ [39] ดังนั้นจึงมีการวิจัยอย่างกว้างขวางเกี่ยวกับ PZN [6]

เนื่องจากสารที่เป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นเตรียมได้ยากด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบธรรมดา ต่อมาในปี ค.ศ. 1987 Swartz และ Shrout [40] จึงได้เสนอวิธีการเตรียมรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่เรียกว่า กระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรมต์ เพื่อให้ได้สารที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์โดยไม่มีเฟสไพโรคลอร์

เนื่องจาก PZN นั้นมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมาก จึงมีการพัฒนาการเตรียม PZN ให้มีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์โดยการเจือ BT ลงไป พบว่าการเจือ BT ประมาณร้อยละ 6-7 โดยโมล สามารถเตรียม PZN ที่มีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์ได้ ดังนั้นจึงมีการเจือสารที่มีโครงสร้าง เพอโรฟสไกต์ในระบบต่างๆ ลงไปใน PZN เพื่อช่วยในการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ของ PZN [41] ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงตัวอย่างของสารในระบบต่างๆ ที่เจือใน PZN เพื่อให้เกิดเฟสเพอโรฟสไกต์

สารที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์	ร้อยละโดยโมลของปริมาณที่ใช้ในการเจือ
BaTiO ₃	6-7
SrTiO ₃	9-10
PbTiO ₃	25-30
Ba(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	15-18

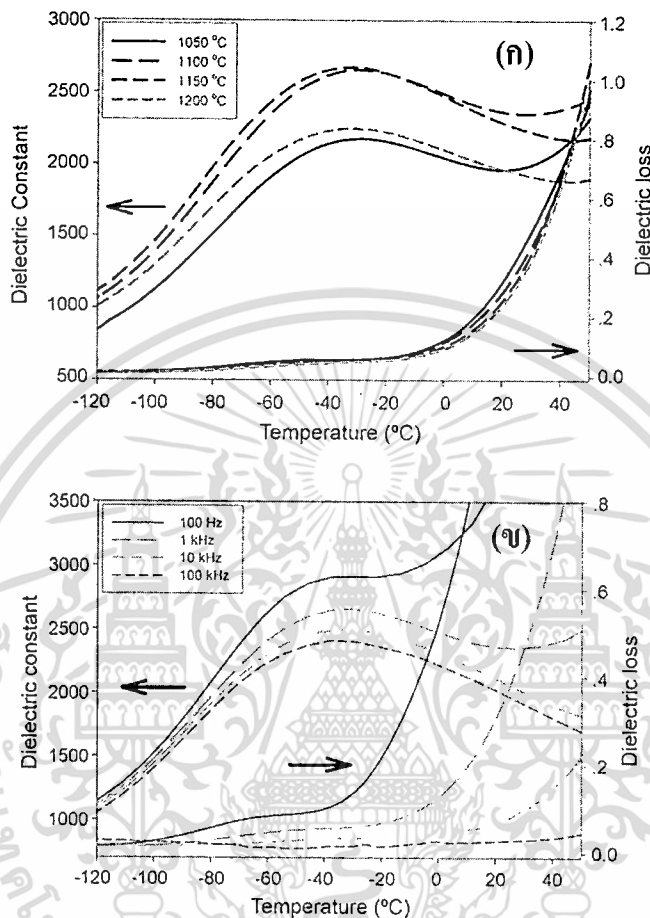
หลังจากนั้นในปี ค.ศ. 1999 John Wang [42] และคณะ สามารถสังเคราะห์ของ PZN ในระดับนาโนได้เป็นครั้งแรก โดยเตรียมด้วยปฏิกิริยาเคมีเชิงกล (Mechanochemical reaction) ซึ่งมีขนาดเกรนอยู่ในช่วง 10-15 นาโนเมตร

2. เลดโคบอลต์ไนโอเบต (Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ หรือ PCoN)

สารละลายของแข็งเลดโคบอลต์ไนโอเบต (Pb(Zr_{1/3}Nb_{2/3})O₃ หรือ PCoN) นั้นเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่ถูกค้นพบโดย Smolenskii และ Agranovskaya ในปี ค.ศ. 1958 โดยมีอุณหภูมิคูรีประมาณ -90 °C [12, 43] มีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ โดยมีไอออนของ Pb²⁺ อยู่ที่มุมของลูกบาศก์ ไอออน O²⁻ อยู่ที่หน้าทั้ง 8 ของลูกบาศก์ ส่วนไอออน Co²⁺ และ Nb⁵⁺ นั้นจะอยู่ที่ช่องว่างออกตะฮีดรอลที่เกิดจากออกซิเจน โดยมีอัตราส่วนของไอออน Co²⁺:Nb⁵⁺ เป็น 1:2 โดยพฤติกรรมรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกของ PCoN นั้นเกิดเนื่องจากการกระจายอย่างวิวิธพันธ์ของไอออนบวกที่ตำแหน่ง B ทำให้มีลักษณะของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก โดยจะมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่ขึ้นกับความถี่และเกิดการเปลี่ยนไปแบบที่ลดน้อยเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ [12]

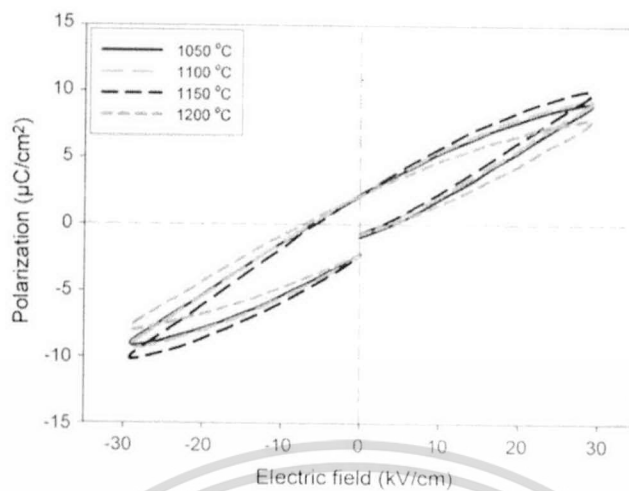
ล่าสุดในปี ค.ศ. 2007 นี้ Muangjai Unruan และคณะ [11] ได้ศึกษาการเตรียม PCoN ด้วยวิธีโคลัมไบต์ โดยสนใจศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการซินเตอร์กับโครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก PCoN และพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการซินเตอร์สูงขึ้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PCoN นั้นเพิ่มขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิสูงมากๆ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กลับลดลง โดยมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดที่อุณหภูมิใกล้ -30 °C ที่ความถี่ 1 kHz และค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PCoN นั้นจะขึ้นกับความถี่ด้วย ดัง

แสดงในรูปที่ 2.24 ส่วนรูปที่ 2.25 และ 2.26 นั้นแสดงลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิส และ โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PCoN ตามลำดับ

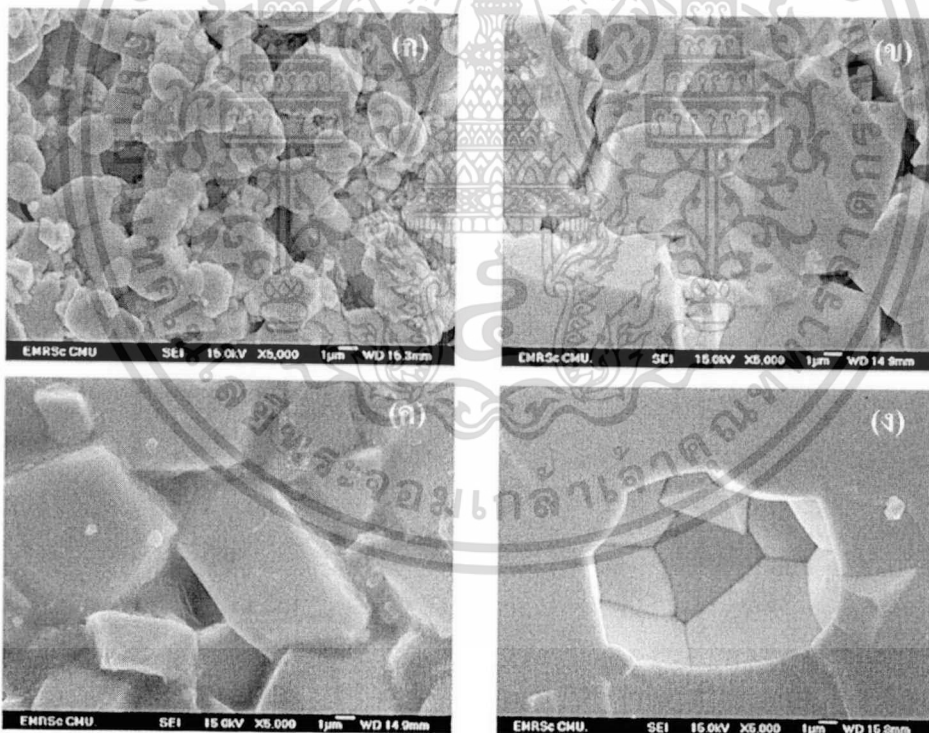


รูปที่ 2.24 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึก PCoN เมื่อ (ก) เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (ข) เปลี่ยนแปลงความถี่ [11]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.25 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PCoN ที่อุณหภูมิ -70°C ความถี่ 4 Hz [11]



รูปที่ 2.26 แสดงโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PCoN ที่อุณหภูมิต่างๆ (ก) 1050°C (ข) 1100°C (ค) 1150°C และ (ง) 1200°C [11]

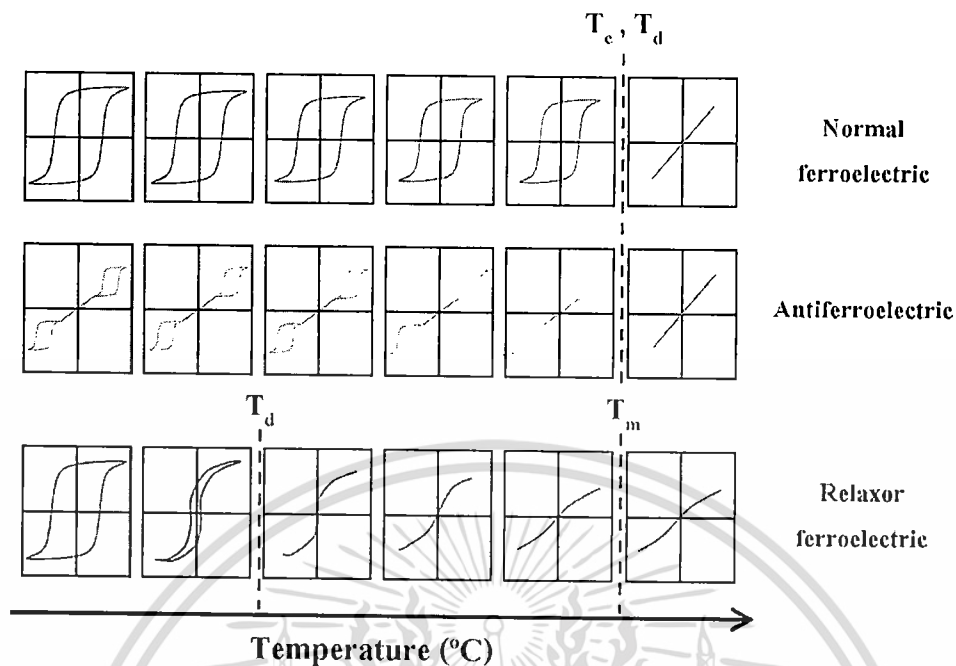
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งสมบัติที่แตกต่างกันและลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นแสดงไว้ดังตารางที่ 2.2 และรูปที่ 2.27

ตารางที่ 2.2 แสดงข้อแตกต่างระหว่างสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ

แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

สมบัติของสาร เฟอร์โรอิเล็กทริก	เฟอร์โรอิเล็กทริก แบบปกติ	แอนติเฟอร์โรอิเล็ก ทริก	รีแลกเซอร์ เฟอร์โรอิเล็กทริก
1. ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับ อุณหภูมิ	มีพีคลำดับที่ 1 และ 2 ลักษณะเป็นพีค แหลมฐานแคบ	มีพีคลำดับที่ 1 และ 2 ลักษณะเป็นพีค แหลมฐานแคบ	พีคมีลักษณะฐาน กว้างเกิดขึ้นที่ อุณหภูมิคูรี
2. ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับ ความถี่	ขึ้นกับความถี่เพียง เล็กน้อย	ขึ้นกับความถี่เพียง เล็กน้อย	ขึ้นกับความถี่มาก
3. พฤติกรรมการเก็บประจุ ในช่วงพาราอิเล็กทริก $T > T_c$	เป็นไปตามกฎของคู รี-ไวส์	เป็นไปตามกฎของคู รี-ไวส์	เป็นไปตามกฎของคู รี-ไวส์กำลังสอง
4. ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ	มีค่าโพลาริเซชัน คงเหลือมาก	ไม่มีค่าโพลาริเซชัน คงเหลือ	มีค่าโพลาริเซชัน คงเหลือน้อย
5. การกระเจิงของแสง	มีการกระเจิงของแสง ในแต่ละทิศทาง แตกต่างกันมาก	มีการกระเจิงของแสง ในแต่ละทิศทาง แตกต่างกันมาก	มีการกระเจิงของแสง ในแต่ละทิศทาง แตกต่างกันน้อย
6. การเลี้ยวเบนของรังสี เอกซ์	พบการแยกออกของ สเปกตรัมรังสีเอกซ์ เกิดขึ้นเมื่อมีการ เปลี่ยนเฟสจาก พาราอิเล็กทริกไป เป็นเฟอร์โรอิเล็ก ทริก	พบการแยกออกของ สเปกตรัมรังสีเอกซ์ เกิดขึ้นเมื่อมีการ เปลี่ยนเฟสจาก พาราอิเล็กทริกไป เป็นเฟอร์โรอิเล็ก ทริก	ไม่สามารถตรวจพบ การแยกออกของ สเปกตรัมรังสีเอกซ์ที่ เกิดขึ้นเมื่อมีการ เปลี่ยนเฟสจาก พาราอิเล็กทริกไป เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก
7. อุณหภูมิคูรี (T_c)	มีได้ค่าเดียว	มีได้ค่าเดียว	มีได้หลายค่าขึ้นอยู่กับ ความถี่



รูปที่ 2.27 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

2.4 สารละลายของแข็ง (Solid solution)

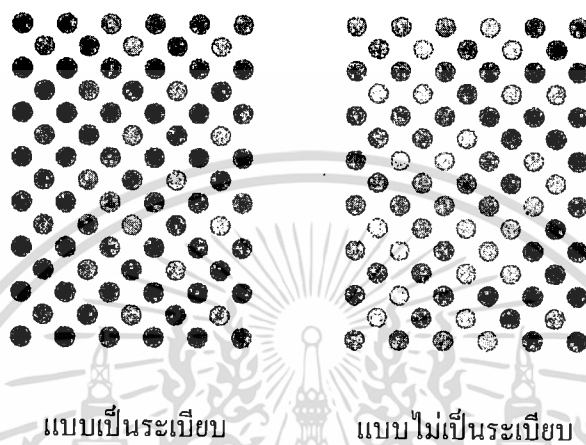
ธาตุหรือสารประกอบนั้นอาจจะละลายเป็นเนื้อเดียวกันกันได้ ทั้งในสภาพของเหลวหรือของแข็ง ถ้าละลายในสถานะของแข็งนั้นจะเรียกว่า สารละลายของแข็ง (Solid solution) [44] โดยความสามารถในการละลายในสภาพของแข็ง (Solid Solubility) นั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ขนาดของอะตอม เวเลนซ์อิเล็กตรอน และโครงสร้างผลึกของสาร ทำให้ตำแหน่งที่อยู่ของสารที่เจือในโครงสร้างของสารหลักแตกต่างกันออกไป โดยการละลายในสถานะของแข็งมีอยู่ 2 แบบ คือ

2.4.1 สารละลายของแข็งชนิดแทนที่ (Substitutional solid solution)

สารละลายของแข็งชนิดแทนที่นี้เกิดจากการผสมกันของสารประกอบ อะตอม หรือไอออนที่มีขนาดใกล้เคียงกัน โดยการแทนที่อะตอมของกันและกัน ซึ่งการละลายชนิดนี้อาจมีทั้งแบบที่เป็นระเบียบ และแบบไม่เป็นระเบียบ ดังแสดงในรูปที่ 2.28

ซึ่งการละลายชนิดแทนที่แบบเป็นระเบียบนั้นอะตอมของธาตุมักจะสลับตำแหน่งกันอย่างเป็นระเบียบ หรือ อะตอมของธาตุจัดเรียงตัวกันแบบกระจายตัวกันทั่ว ส่วนการละลายชนิดแทนที่แบบไม่เป็นระเบียบนั้นจะมีการเรียงตัวของอะตอมสับสนไม่เป็นระเบียบ โดยสารที่จะเข้าไปแทนที่และสารที่จะถูกแทนที่ในโครงสร้างนั้นจะต้องมีความคล้ายคลึงกัน คือ

1. มีโครงสร้างเหมือนกัน
2. รัศมีอะตอมหรือไอออนมีขนาดต่างกันไม่เกิน 14%
3. มีค่าเวเลนซี (Valency) เท่ากัน
4. มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity) ต่างกันน้อย ทำให้ไม่เกิดความต่างศักย์ทางไฟฟ้า

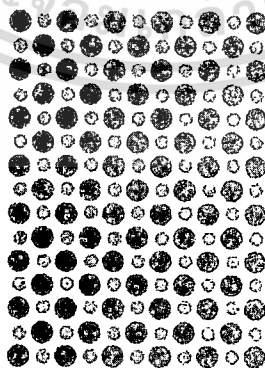


รูปที่ 2.28 แสดงภาพของสารละลายของแข็งชนิดแทนที่

2.4.2 สารละลายของแข็งชนิดแทรกตัว (Interstitial solid solution)

สารละลายของแข็งชนิดแทรกตัวนี้เกิดจากอะตอมหรือไอออนของสารที่มีขนาดเล็กพอที่จะแทรกเข้าไปอยู่ในที่ว่างระหว่างอะตอมของสารที่เป็นโครงสร้างหลัก ซึ่งสามารถทำให้โครงสร้างผลึกของสารถูกทำลายหรือเกิดการผิดรูปไป จึงสามารถเจือสารได้ในปริมาณน้อย ดังแสดงในรูปที่

2.29



รูปที่ 2.29 แสดงภาพของสารละลายของแข็งชนิดแทรกตัว

2.5 กระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) [45]

การเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่นิยมกันมากที่สุดคือ การผลิตเซรามิกจากการใช้ผง (Powders) เป็นวัตถุดิบ ซึ่งคุณภาพของผงที่นำมาใช้นั้นเป็นสิ่งสำคัญที่จะกำหนดคุณภาพของเซรามิกที่ได้ โดยจะพิจารณาขนาด (Size) รูปร่าง (Shape) การแจกแจงของขนาด (Size distribution) สถานะของการรวมกลุ่ม (State of agglomeration) องค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) องค์ประกอบของเฟส (Phase composition) โครงสร้าง (Structure) และสมบัติทางเคมีของพื้นผิว (Chemical properties of surface) ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญของอนุภาคผง เพื่อความเหมาะสมต่อการนำไปใช้ในการผลิตเป็นเซรามิกต่อไป

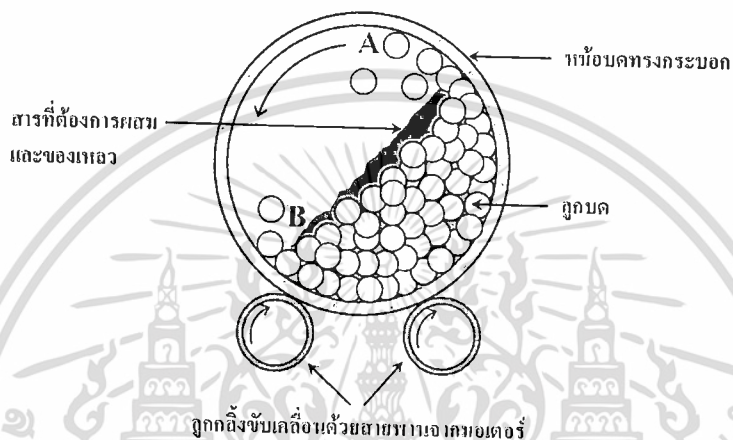
ในงานวิจัยนี้ใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งสำหรับเตรียมผง ซึ่งเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ทั่วไป อุปกรณ์ที่ใช้ไม่ซับซ้อน ราคาไม่แพง และสามารถเตรียมได้ในปริมาณมาก แต่มีข้อเสียคือ สารผสมที่ได้ไม่ค่อยเป็นเนื้อเดียวกัน มีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค (Agglomerate) และอาจจะมีสิ่งปนเปื้อน (Impurity) ได้ง่ายจากกระบวนการเตรียม โดยกระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งนั้น มีขั้นตอนหลัก 2 ขั้นตอนดังนี้

2.5.1 กระบวนการบดย่อย ผสมด้วยลูกบอล (Ball-milling)

กระบวนการเตรียมผงให้มีขนาดเล็กด้วยการทำให้อนุภาคขนาดใหญ่แตกออกโดยอาศัยแรงกล เรียกว่า การบด (Comminution) ซึ่งได้แก่ การบดหยาบ (Clushing) การบดละเอียด (Grinding) และการบดย่อย (Milling) กระบวนการเหล่านี้ได้รับความนิยมสูง ในการนำมาใช้เพื่อลดค่าขนาดอนุภาคผงเฉลี่ย ใช้ทำลายอนุภาคผงที่มีรูพรุน หรือสิ่งแปลกปลอมฝังอยู่ข้างในให้แตกออก ช่วยปรับพฤติกรรมและการแจกแจงอนุภาคด้วยการลดขนาดของอนุภาคที่โตที่สุดลง ทำให้จำนวนของอนุภาคขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น ช่วยปรับปรุงรูปร่างของอนุภาค ช่วยแยกกลุ่มก้อนหรือกระจุกอนุภาคออกจากกัน และนอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้ในการผสมอนุภาคผงต่างชนิดกันให้เกิดการผสมผสานเข้าไปพร้อมๆ กับการลดขนาดของอนุภาค

กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball-milling) ก็เป็นเทคนิคหนึ่งที่นิยมใช้ในปัจจุบัน ซึ่งเป็นกระบวนการบดย่อยผสมอนุภาคโดยอาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งเป็นแท่งกลวง ทรงกระบอก มีฝาเปิด-ปิดอยู่ปลายด้านหนึ่ง ดังรูปที่ 2.30 สำหรับหม้อบดในระดับห้องปฏิบัติการมักทำด้วยพลาสติกที่สามารถกำจัดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ ในหม้อบดจะมีการใส่สารที่จะทำการบดผสมพร้อมลูกบอลบด (Grinding media) และสารที่ช่วยในการหล่อลื่นลงไป ในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบด โดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบด ให้ระบบทั้งหมดสามารถเกิดพฤติกรรมบดย่อย ในลักษณะดังรูปที่ 2.22 กล่าวคือ ลักษณะของลูกบอลจะต้องเคลื่อนที่ในลักษณะคล้ายกับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่จากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระแทกกับวัสดุด้านล่าง จากนั้นมี

การหมุนเบียดเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลเป็น วัฏจักรเช่นนี้ไปเรื่อยๆ ทำให้อนุภาคของสารมีขนาดลดลง เนื่องจากการกระแทกของลูกบอล ถูกขัดสีระหว่างหม้อบด และลูกบอลกับผนังหม้อบด ในขณะที่พฤติกรรมเหล่านี้สามารถช่วยให้อนุภาคมีขนาดลดลง การเกิดสิ่งเจือปนก็อาจมีขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้เช่นกัน ไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบอล หรือผนังของหม้อบดที่สึกกร่อนหลุดปะปนออกมาด้วย ซึ่งปัญหาเหล่านี้สามารถป้องกันได้ โดยการเลือกใช้ลูกบอลที่มีคุณภาพสูง และหม้อบดที่สามารถกำจัดออกได้ที่อุณหภูมิต่ำ เช่น หม้อบดพลาสติก เป็นต้น

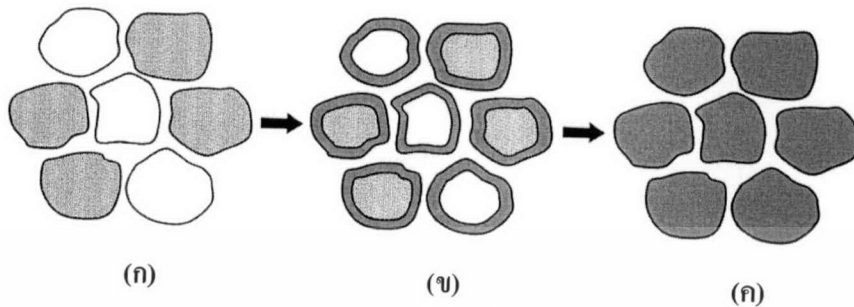


รูปที่ 2.30 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling)

2.5.2 ปฏิกริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

ในการเตรียมผงของสารประกอบออกไซด์อย่างง่ายต่างๆ นิยมใช้วิธีนี้ ซึ่งจะให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็ง เพื่อทำให้เกิดการสลายตัว หรือเกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกัน แล้วเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ขึ้นมา โดยเรียกกระบวนการดังกล่าวว่า การแคลไซน์ (Calcination) ดังแสดงในรูปที่ 2.31 ซึ่งเป็นกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้สารตั้งต้นเกิดอันตรปฏิกิริยาต่อกัน โดยอาศัยการแพร่ระหว่างกันของไอออน ซึ่งช่วยลดขอบเขตของการแพร่ในขั้นตอนการซินเตอร์ได้ โดยการสลายตัวนั้นจะถูกควบคุมด้วยปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ต่างๆ ซึ่งปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวนั้น อาจถูกควบคุมจากหนึ่งในสามของกระบวนการต่อไปนี้คือ (1) ปฏิกริยาพื้นผิว (2) การถ่ายเทความร้อนไปยังพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยา และ (3) การแพร่ของแก๊ส หรือการซึมผ่านจากพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยาเข้าไปตามช่องรูพรุนในชั้นต่างๆ ของผง นอกจากนี้ยังขึ้นกับลักษณะธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาคด้วย ปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาการเกิดของแข็งระหว่างอนุภาคผงของตัวทำปฏิกิริยานั้นมีหลายอย่าง เช่น ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาระหว่างสารที่เกิดขึ้นใหม่ ขนาดของอนุภาค ลักษณะการกระจายตัวของ

ขนาดอนุภาค ความแตกต่างของขนาดอนุภาคในผสมผสม ความเป็นเนื้อเดียวกันของผสมผสม สภาวะของบรรยากาศ อุณหภูมิ และระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 2.31 แสดงการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เมื่อ (ก) ผสมผสมกันอยู่ก่อนการเกิดปฏิกิริยา (ข) มีการทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นบางส่วนและ (ค) เมื่อปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์

2.6 กระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรมไมต์ (Columbite-(wolframite) precursor methods)

กระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรมไมต์นั้น เป็นอีกวิธีสำหรับการสังเคราะห์ผลึกของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งถูกพัฒนาโดย Swartz และ Shrout [40] เนื่องจากการเตรียมรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบธรรมดา (Conventional mixed oxide) นั้นมีโอกาสเกิดสารประกอบของไพโรคลออร์ (Pyrochlore) ขึ้นในปริมาณมาก ซึ่งการเกิดเฟสไพโรคลออร์ขึ้นนั้นจะส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ทำให้สมบัติทางไฟฟ้าต่ำลง เช่น การเตรียม PMN โดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ ดังสมการที่ 2.12



โดยเฟสไพโรคลออร์ที่เกิดขึ้นคือ $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ เนื่องจากเลดออกไซด์และไนโอเบียมออกไซด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นนั้นมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าแมกนีเซียมออกไซด์ ดังนั้นเลดออกไซด์และไนโอเบียมออกไซด์จึงเกิดปฏิกิริยากันก่อนเกิดเป็นเฟสไพโรคลออร์ขึ้น ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดเฟสไพโรคลออร์ Swartz และ Shrout จึงนำแมกนีเซียมออกไซด์และไนโอเบียมออกไซด์มาทำปฏิกิริยากันให้ได้สารตั้งต้น (Precursor) ก่อน จากนั้นจึงนำไปทำปฏิกิริยากับเลดออกไซด์ ดังสมการ



พบว่า การเตรียม PMN ด้วยวิธีนี้ทำให้ได้ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ที่มีความบริสุทธิ์สูงถึง 100% โดย MgNb_2O_6 ที่เตรียมได้ก่อนนั้นมีโครงสร้างเป็นโคลัมไบต์ จึงเรียกว่า วิธีโคลัมไบต์ แต่สารบางชนิดเมื่อทำปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้อาจจะได้โครงสร้างเป็นวุลแฟรมไต์ (ABO_3) จึงเรียกวิธีการนี้ว่า วิธีโคลัมไบต์-วุลแฟรมไต์ ซึ่งสามารถเปลี่ยนไอออนของสารเป็นชนิดอื่นแทน Mg^{2+} ได้ เช่น Ni^{2+} Zn^{2+} Sc^{3+} In^{3+} และ Fe^{3+} เป็นต้น ส่วนไอออนของ Nb^{5+} นั้นสามารถใช้ Ta^{5+} และ W^{5+} แทนได้เช่นกัน

ตารางที่ 2.3 การเตรียมสารเพอรอฟสไกต์ที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบด้วยวิธีโคลัมไบต์-วุลแฟรมไต์

วิธี믹ซ์ออกไซด์/วิธีโคลัมไบต์	ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ที่เตรียมด้วยวิธี믹ซ์ออกไซด์/วิธีโคลัมไบต์
$3\text{PbO} + \text{MgO} + \text{Nb}_2\text{O}_5 / 3\text{PbO} + \text{MgNb}_2\text{O}_6$	70%/100%
$3\text{PbO} + \text{MgO} + \text{Ta}_2\text{O}_5 / 3\text{PbO} + \text{MgTa}_2\text{O}_6$	60%/100%
$3\text{PbO} + \text{NiO} + \text{Nb}_2\text{O}_5 / 3\text{PbO} + \text{NiNb}_2\text{O}_6$	80%/100%
$3\text{PbO} + \text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 / 3\text{PbO} + \text{ScTaO}_4$	60%/100%
$3\text{PbO} + \text{In}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 / 3\text{PbO} + \text{InNbO}_4$ (Excess In_2O_3)	20%/70% 70%/95%

2.7 กระบวนการซินเตอร์ [45]

การซินเตอร์ (Sintering) คือกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุ โดยมีการเคลื่อนที่ของอะตอมที่พัฒนาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่างๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังสามารถกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมา ทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาค (Microstructure) ที่ประกอบด้วยเม็ดเกรนที่เชื่อมติดกันของเกรนต่างๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของการซินเตอร์

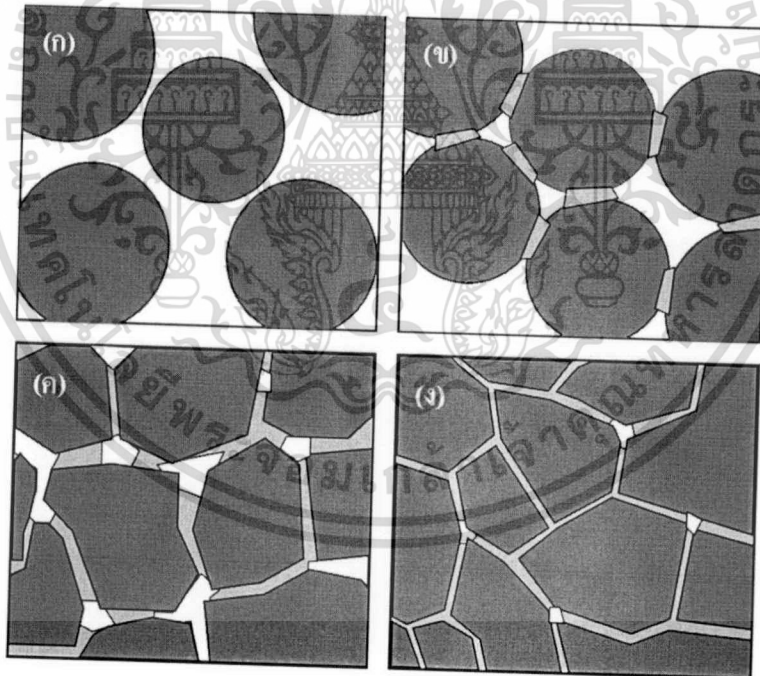
ในกระบวนการซินเตอร์นั้น จะประกอบด้วย 3 ขั้นตอนหลักที่มีความต่อเนื่องกัน คือ

- 1) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (Initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับ การจัดเรียงตัวใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรงหรือ คอ (Neck) ขึ้นมาที่ระหว่างจุด

สัมพัทธ์ของอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานเพิ่มขึ้นอาจเพิ่มขึ้นเป็น 50 - 60% เนื่องจากการที่อนุภาคผงรวมตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง ดังรูปที่ 2.32 (ข)

2) การซินเตอร์ช่วงกลาง (Intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเข้ามาใกล้ชิดกันมากขึ้น ทำให้ชิ้นงานมีการหดตัวอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อยๆ อย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน(กลุ่มของรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (กลุ่มของรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในช่วงนี้ และอาจทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึง 90% ได้ แสดงดังรูปที่ 2.32 (ค)

3) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (Final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้าๆ โดยอาศัยการแพร่ของอากาศากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในช่วงสุดท้ายนี้ แสดงดังรูปที่ 2.32 (ง)



รูปที่ 2.32 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างทางจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์ โดย (ก) อนุภาคผงยึดกันแบบหลวมๆหลังการอัดขึ้นรูป (ข) การซินเตอร์ช่วงต้น (ค) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

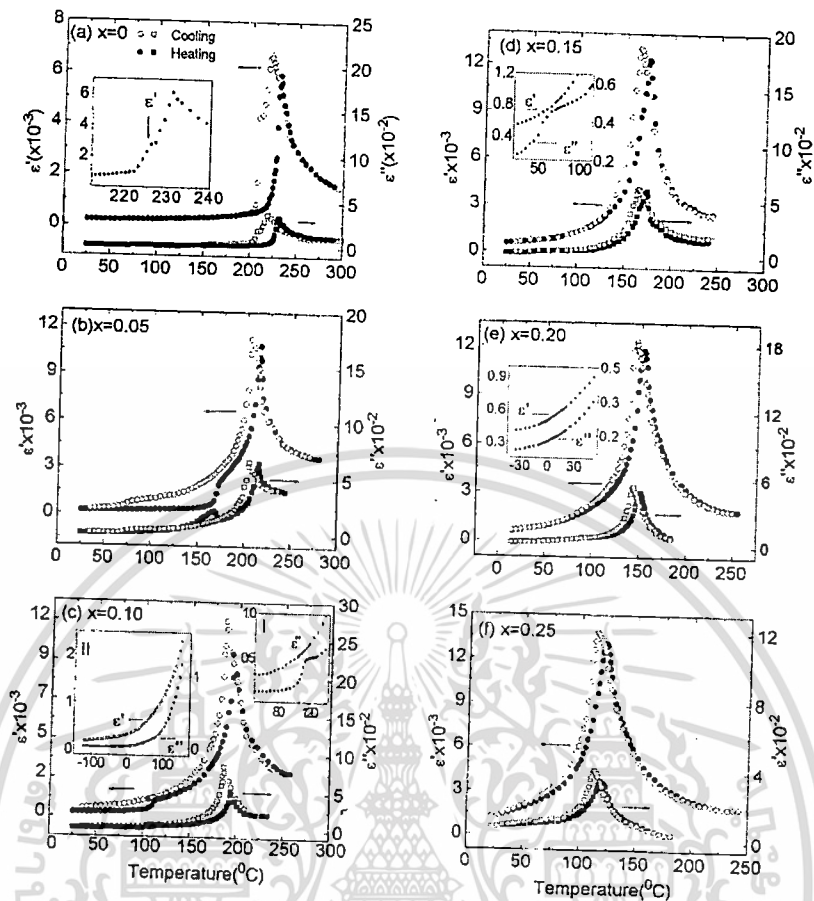
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8 เลดเซอร์โคเนต-รีแลกเซอร์ (PZ-Relaxor)

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกแต่ละชนิดนั้นมีสมบัติเด่นที่แตกต่างกันออกไป และที่ผ่านมานั้นมีงานวิจัยต่างๆ โดยส่วนใหญ่ สนใจการนำเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกมาผสมกันที่สัดส่วนองค์ประกอบใกล้เคียงกับสัดส่วนของบริเวณ MPB เพื่อทำให้มีสมบัติที่โดดเด่นขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาการผสมกันของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแต่ละชนิด โดยใช้ PZ และ PYN เป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่สนใจ ส่วนรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่สนใจนั้นมี 2 ระบบ คือ PCoN และ PZN โดยจะแบ่งงานวิจัยออกเป็น 2 ส่วนคือ ศึกษาการผสมกันของ PZ-PCoN และ PZ-PZN และศึกษาการผสมกันของ PZ-PYN

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผสมของ PZ กับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นยังมีไม่มาก ซึ่งงานวิจัยส่วนมากนั้นจะเป็นการเจือสารบางชนิดที่ตำแหน่ง A (A-site) โดยในปี ค.ศ. 1999 Pokharel และคณะ [46] ได้ทำการเตรียมเซรามิก $(Pb_{1-x}Ba_x)ZrO_3$ หรือ PBZ เมื่อ $x \leq 0.35$ ด้วยวิธีทางเคมี พบว่าเมื่อปริมาณของ Ba เพิ่มขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนเฟสจากออร์โทโรมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอล และที่ $x = 0.15$ จะพบทั้งสองเฟสของออร์โทโรมบิกและรอมโบฮีดรอล และในปีเดียวกัน Pokharel และ Pandey [47] ได้ศึกษาการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น FE ของเซรามิก PBZ ที่เตรียมด้วยวิธีทางเคมี โดยมีการวัดค่าเทียบกับอุณหภูมิขณะเพิ่มและลดอุณหภูมิ พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น FE และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปจนถึงอุณหภูมิคูรี เซรามิก PBZ จะเปลี่ยนจากเฟส FE ไปเป็น PE แต่เมื่อทำการลดอุณหภูมิลงพบว่าจะไม่มีการเปลี่ยนเฟสจาก FE กลับมาเป็น AFE ต่อมาในปี ค.ศ. 2000 Pokharel และ Pandey [48] ได้ศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟสจากการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PBZ พบว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น FE และจาก FE ไปเป็น PE นั้น จะลดลงเมื่อปริมาณของ Ba เพิ่มขึ้น และเมื่อปริมาณของ Ba มีมากกว่าร้อยละ 20 โดยโมล จะไม่พบการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น FE แสดงดังรูปที่ 2.33

ต่อมาในปี 2007 ดร.กอบวุดิ รุจจินากุล และคณะ [49] ได้ศึกษาผลของ Ba ที่มีต่อการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZ ที่เตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบธรรมดา พบว่าโครงสร้างของเซรามิก PBZ นั้นจะเปลี่ยนจากออร์โทโรมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอลเมื่อมีปริมาณของ Ba ร้อยละ 20 โดยโมลขึ้นไป และจะพบทั้งสองโครงสร้างของออร์โทโรมบิกและรอมโบฮีดรอลเมื่อมี Ba ร้อยละ 15 โดยโมล และพบการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น FE และการเปลี่ยนเฟสจาก FE ไปเป็น PE โดยอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสนั้นจะค่อยๆ ลดลงเมื่อปริมาณของ Ba เพิ่มมากขึ้น โดยการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น FE นั้นจะสามารถวัดได้เมื่อมี Ba ต่ำกว่าร้อยละ 10 โดยโมล แสดงว่าสัดส่วนของเฟส AFE และ FE นั้นจะค่อยๆ ลดลงเมื่อมี Ba เพิ่มขึ้น



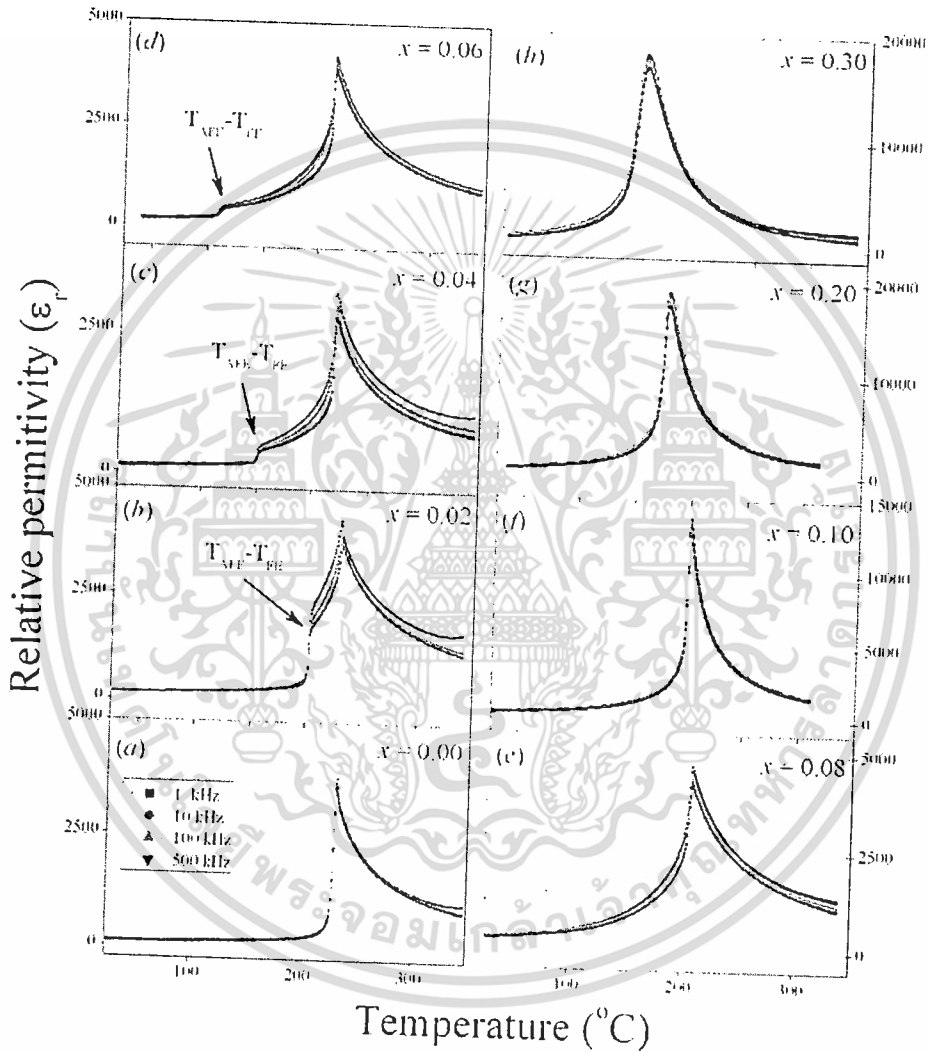
รูปที่ 2.33 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ PBZ [48]

ในปีเดียวกัน ดร.นราธิป วิทยากร และคณะ [50] ได้ทำการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PBZ ที่เตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบธรรมดา โดยพบว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดนั้นจะเพิ่มขึ้นและมีค่าสูงสุดเมื่อปริมาณของ Ba ร้อยละ 20 โดยโมล จากนั้นเมื่อปริมาณของ Ba เพิ่มสูงขึ้นพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะกว้างขึ้นและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดจะค่อยๆ ลดลง

จากนั้น ดร.ธีระชัย บงการณ และ ดร.กอบวุฒิ รุจิงานกุล [51] ได้ศึกษาผลของปริมาณ PbO ที่มากเกินไป ที่มีต่อการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PBZ โดยมีปริมาณของ Ba ร้อยละ 10 โดยโมล ซึ่งเตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบธรรมดา พบว่าปริมาณของ PbO นั้นมีผลต่อการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น FE แต่จะไม่ส่งผลการเปลี่ยนเฟสจาก FE ไปเป็น PE โดยมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น FE สูงขึ้นเมื่อมี PbO ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจะลดลงเมื่อมีปริมาณของ PbO สูงขึ้น

ต่อมา ดร.นราธิป วิทยากร และคณะ [52-54] ได้ศึกษาสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PZ-PNN ที่เตรียมด้วยวิธีโคลัมไบต์ โดยศึกษาเงื่อนไขในการ

เตรียมผงและเซรามิก PZ-PNN ให้มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ พบว่าเมื่อปริมาณของ PNN เพิ่มสูงขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์จะสูงขึ้น และจะมีการเปลี่ยนเฟสจากออร์โทโรมบิกไปเป็นคิวบิกเสมือนเมื่อปริมาณของ PNN เพิ่มสูงขึ้น และเมื่อนำเซรามิก PZ-PNN ที่เตรียมได้ไปวัดสมบัติทางไฟฟ้า พบว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดนั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ PNN เพิ่มสูงขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.34 ส่วนค่าโพลาไรเซชันคงเหลือนั้นจะลดลง



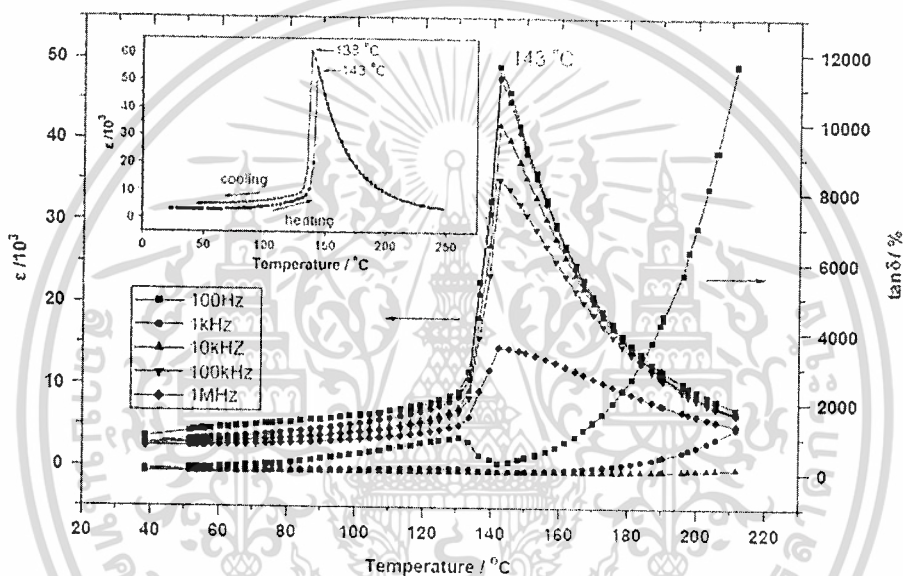
รูปที่ 2.34 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ PZ-PNN [54]

สำหรับสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่นำมาผสมกับ PZ ในงานวิจัยนี้คือ PCoN และ PZN ซึ่งงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารทั้งสองมีดังนี้ ในปี ค.ศ. 1986 Lee และคณะ [55] ทำการศึกษาสารละลายของแข็งในระบบ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ หรือ PMN-PCoN-PT-PZ ที่เตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบธรรมดา พบว่ามี $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ ซึ่งเป็นเฟสไฟโรคลอรั

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดขึ้นเล็กน้อย และโครงสร้างของสารในระบบนี้จะเปลี่ยนจากคิวบิกเหมือนไปเป็นเตตระโกนอลตามสัดส่วนของ PMN และ PCoN ที่เปลี่ยนไป

และในปี ค.ศ. 2005 Xu และคณะ [56] ได้ทำการศึกษาผลึกของ $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ หรือ PCoN-PT ที่สัดส่วนของ PCoN เป็นร้อยละ 64 โดยโมลที่เตรียมด้วยวิธีบริดจ์แมน (Bridgman method) พบว่าผลึกของ PCoN-PT ที่เตรียมด้วยวิธีนี้มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลและมีอุณหภูมิคูรีประมาณ 143 °C โดยค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดของ PCoN-PT ที่เตรียมได้นี้มีค่าประมาณ 4,000 ที่ความถี่ 10 kHz แสดงดังรูปที่ 2.35 และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของผลึกในระบบ PCoN-PT นั้นประมาณร้อยละ 5 ที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 2.35 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ PCoN-PT [56]

ต่อมา ดร.นราธิป วิทยากร และคณะ [3] ได้ศึกษาการเตรียมเซรามิก $(1-x)Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3-xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PZT-PCoN เมื่อ $x = 0.0-0.5$ ด้วยวิธีโคลัมไบต์ ซึ่งสามารถเตรียมให้เป็นโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ได้ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.0-0.4$ และพบว่าเมื่อปริมาณ PCoN เพิ่มขึ้นระบบผลึกจะเปลี่ยนจากเตตระโกนอลไปเป็นรอมโบอีดรอล นอกจากนี้ยังพบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.3$ นั้นมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุด

สำหรับ PZN นั้น ในปีค.ศ. 2000 Zhu และคณะ [57] ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของสารในระบบ $(0.85-x)Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.15BaTiO_3-xPbTiO_3$ หรือ PZN-BT-PT ด้วยวิธีโคลัมไบต์ พบว่าเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มขึ้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารจะขึ้นกับความถี่ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารประเภทรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วนวงวนฮิสเทอรีซิสของ PZN-BT-

PT ที่ได้นั้นจะมีค่าโพลาไรเซชันคงเหลือและค่าสนามบังคับ (E_c) ลดลงเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มขึ้น และในสัดส่วนองค์ประกอบเดียวกันค่าสนามบังคับจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

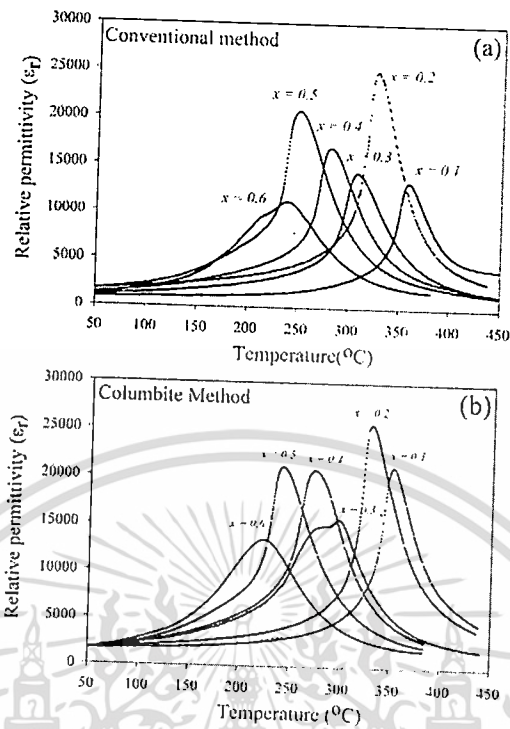
ต่อมา Yoo และคณะ [2] ได้ศึกษาสมบัติของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก $\text{Pb}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.07}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_a(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})_{1-0.070a}]\text{O}_3$ หรือ PMN-PZN-PZT ที่เตรียมด้วยวิธีมิกออกไซด์แบบธรรมดาในปี ค.ศ. 2006 พบว่าจะมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลและค่า c/a จะลดลงเมื่อมีปริมาณของ PZN เพิ่มขึ้น ส่วนอุณหภูมิที่ใช้ในการซินเตอร์ให้เซรามิกมีความหนาแน่นสูงนั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มขึ้น และพบว่าเซรามิก PMN-PZN-PZT นี้มีค่า $k_p = 0.536$

และในปี ค.ศ. 2007 Gan และคณะ [58] ได้ศึกษาการเตรียมเซรามิก $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbZrO_3 - PbTiO_3 หรือ PNN-PZN-PMN-PZ-PT ด้วยวิธีโคลัมไบต์ โดยใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์ประมาณ 850-900 °C พบว่าอุณหภูมิในการซินเตอร์นั้นจะขึ้นกับสัดส่วนองค์ประกอบของสาร โดยมีค่า d_{33} สูงสุดเท่ากับ 393 pC/N ที่สัดส่วนองค์ประกอบ 0.1PNN-0.3PZN-0.15PMN-0.1PZ-0.3PT ซึ่งใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์เท่ากับ 900°C

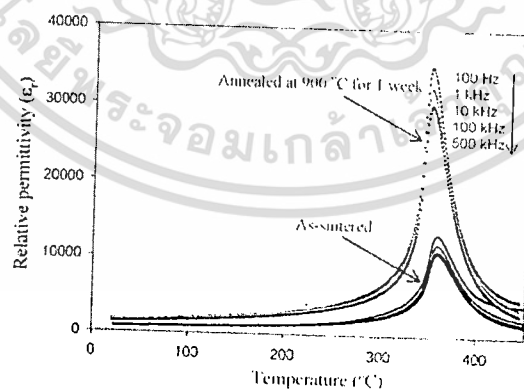
ในปี ค.ศ. 1971 Jaffe และคณะ [14] ได้ทำการศึกษาการผสมกันระหว่าง PZ และ PT ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ได้สารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติที่เรียกว่า PZT และพบบริเวณ MPB ที่เหมาะสมที่สัดส่วนของ Zr : Ti เป็น 52 : 48 ซึ่งให้สมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมาก และมีการเปลี่ยนแปลงจากรอมโบอีดรอลไปเป็นเตตระโกนอล ซึ่งต่อมา PZT จึงเป็นสารที่นิยมใช้งานในอุตสาหกรรมและมีงานวิจัยที่เกี่ยวกับ PZT อย่างเรื่อยมา โดยมีการผสมสารอื่นกับ PZT เพื่อปรับปรุงสมบัติให้โดดเด่นยิ่งขึ้น

ในปี ค.ศ. 2006 Zeng และคณะ [59] ได้เตรียมเซรามิกในระบบ PZN-PZT ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบธรรมดา โดยเติม ZnO ในปริมาณที่มากเกินไป และมีการเจือแลนทานัม (La) ลงไปในระบบด้วย พบว่าการเติม ZnO ในปริมาณที่มากเกินไปนั้นจะช่วยลดการเกิดเฟสไพโรคลอร์ได้ และทำให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงขึ้นอีกด้วย ในขณะที่การเจือ La ลงไปนั้นจะส่งผลให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ลดลง

และในปีเดียวกันนี้ ดร.นราธิป วิทยากร และคณะ [1, 4, 15, 60] ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบการเตรียมเซรามิก PZT-PZN จากวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบธรรมดา และวิธีโคลัมไบต์ พบว่าการเตรียมเซรามิก PZT-PZN ด้วยวิธีแบบโคลัมไบต์นั้นจะให้สมบัติที่ดีกว่า และพบบริเวณ MPB ที่ $x \approx 0.2$ และ $x \approx 0.5$ (x คือสัดส่วนของ PZN) แสดงในรูปที่ 2.36 ส่วนค่า d_{33} สูงสุด และ k_p สูงสุดที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.3$ นั้นมีค่า >600 pC/N และ ~ 0.7 ตามลำดับ จากนั้นได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบผลของเซรามิก PZT-PZN ที่ผ่านการซินเตอร์แบบธรรมดา และเซรามิก PZT-PZN ที่นำไปทำการแอนนัล (Annealing) พบว่าเซรามิกที่ผ่านการแอนนัลนั้นจะมีสมบัติที่ดีขึ้น โดยค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZT-PZN นั้นจะเพิ่มขึ้นจาก 13,000 ไปเป็น 35,000 ที่ความถี่ 1 kHz ดังแสดงในรูปที่ 2.37 และค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (P_r) นั้นก็เพิ่มขึ้นด้วย แสดงในรูปที่ 2.38

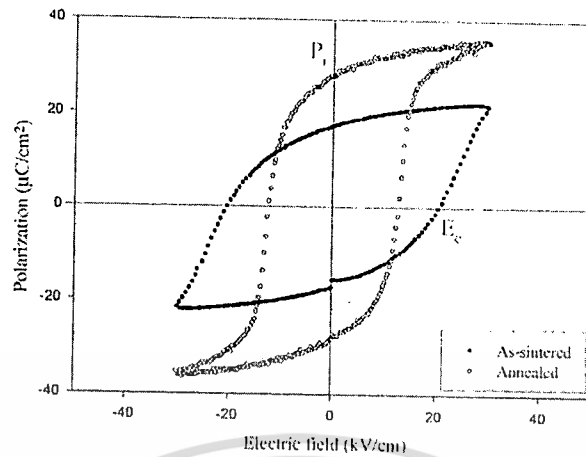


รูปที่ 2.36 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZT-PZN ที่ 1 kHz (ก) เตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบธรรมดา (ข) เตรียมด้วยวิธีโคลัมไบต์ [1]



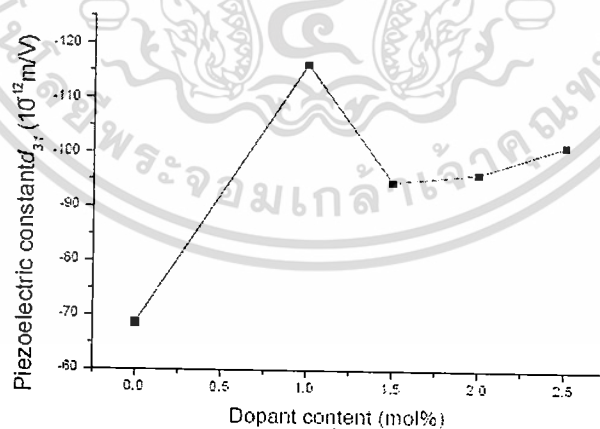
รูปที่ 2.37 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZT-PZN ที่ซินเตอร์แบบธรรมดาและผ่านการแอนนีสล [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.38 ลักษณะวงวนอีเทอร์ซิสของเซรามิก 0.9PZT-0.1PZN ที่ซินเตอร์แบบธรรมดา และผ่านการแอนนีย์ล [15]

เนื่องจาก PYN นั้นเป็นสามารถปรับปรุงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของ PZT ได้จึงคาดว่าถ้าทำการผสมกันระหว่าง PZ และ PYN แล้ว น่าจะได้เซรามิกที่มีสมบัติเด่นเช่นกัน โดยเมื่อปี ค.ศ. 2004 W. Qiu และคณะ [19] ได้ทำการเตรียมเซรามิกในระบบ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Y}_{1/2}\text{N}_{1/2})\text{O}_3$ ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่าการการเจือ PYN นั้น สามารถปรับปรุงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกได้ โดยค่า d_{31} สูงสุดมีค่ามากกว่า PZT บริสุทธิ์ประมาณ 2 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 2.39



รูปที่ 2.39 ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก PZT-PYN ที่ปริมาณ PYN ต่างๆ [19]

บทที่ 3

การวิจัยและการดำเนินงาน

บทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย โดยแบ่งงานวิจัยออกเป็น 3 ส่วน ดังนี้ 1. การเตรียมเซรามิกในระบบเลดเซอร์โคเนต-เลดโคบอลต์ในโอเบต $((1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PZ-PCoN) เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.0 0.02 0.04 0.06 0.08 0.1 0.2 และ 0.3 2. การเตรียมเซรามิกในระบบเลดเซอร์โคเนต-เลดซิงค์ในโอเบต $((1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PZ-PZN) เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.0 0.02 0.04 0.06 0.08 0.1 0.2 และ 0.3 และ 3. การเตรียมเซรามิกในระบบเลดเซอร์โคเนต-เลดอิตเทรียมในโอเบต $((1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ หรือ PZ - PYN) เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 และ 0.08 โดยเซรามิกทั้งสามระบบนี้จะเตรียมด้วยกระบวนการโคลัมไบต์-จูลแฟร์ไมต์ และจะกล่าวถึงขั้นตอนการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (Crystal structure) สมบัติทางกายภาพ (Physical properties) การเปลี่ยนเฟส (Phase transition) สัณฐานวิทยา (Morphology) และสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical properties) ของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยมีรายละเอียดเกี่ยวกับสารเคมี วัสดุอุปกรณ์ กระบวนการเตรียม และการหาลักษณะเฉพาะดังแสดงตามลำดับต่อไปนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. เลดออกไซด์ (PbO) ความบริสุทธิ์ร้อยละ ≥ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
2. เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO₂) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
3. ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ความบริสุทธิ์มากกว่าร้อยละ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
4. โคบอลต์ออกไซด์ (Co₃O₄) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.8 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
5. อิตเทรียม (III) ออกไซด์ (Y₂O₃) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5
6. ไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb₂O₅) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
7. เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
8. โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
9. ผงอะลูมินา (Al₂O₃) ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส
10. กาวเงิน (Silver paste) ผลิตโดยบริษัท Heraeus รุ่น C1000

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. กระจกป้องกันพลาสติกพร้อมฝาปิด
2. ลูกบดอัดเตรียมสเตบิลไลซ์เซอร์โคเนีย (Yttrium stabilized zirconia) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 และ 5 มิลลิเมตร อย่างละ 250 กรัม
3. กระดาษฟอยล์ (Foil)
4. ปีกเกอร์ขนาด 50 100 500 และ 1000 มิลลิลิตร
5. แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (Magnetic bar) ขนาด 5 เซนติเมตร
6. ซ้อนตักสาร
7. เทปกาว
8. ตะแกรง
9. ถ้วยอะลูมินาสำหรับเผาสาร (Alumina crucible) พร้อมฝาปิด
10. โกร่งบดสาร (Agate mortar)
11. กระดาษทรายน้ำเบอร์ 600 800 และ 1000
12. เวอร์เนีย
13. เตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
14. แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูป ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 เซนติเมตร
15. เครื่องอัดไฮโดลิก ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
16. เครื่องชั่งดิจิทัลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
17. ชุดวัดความหนาแน่น
18. เครื่องบดย่อยผสมสารแบบบดย่อยด้วยลูกบด (Ball – milling)
19. เครื่องขัดสาร (Grinder – polisher)
20. ตู้อบสารอุณหภูมิประมาณ 200 °C ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
21. เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอนาไลซิส (Differential thermal analysis หรือ DTA) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น DTA 7
22. เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter หรือ DSC) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer
23. เครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X – ray diffractometer หรือ XRD) ผลิตโดยบริษัท Siemens รุ่น D8 Advance
24. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope หรือ SEM) LEO รุ่น LEO 1455 VP
25. เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) ผลิตโดยบริษัท Horiba Jobin Yvon รุ่น T64000

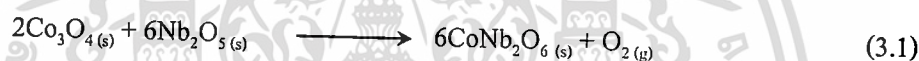
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

26. เครื่องไคลาโตมิเตอร์ (Dilatometer) ผลิตโดยบริษัท Netzsch รุ่น DIL 402 PC
27. เครื่อง LCR meter ผลิตโดยบริษัท Agilent รุ่น 4284A (20 Hz – 1 MHz)
28. ชุดอุปกรณ์ สำหรับการวัดวงวนฮิสเทอรีซิส (Hysteresis measurement set-up) ผลิตโดยบริษัท Radiant รุ่น RT66B
29. เตาเผาไฟฟ้าอุณหภูมิสูง ผลิตโดยบริษัท Nabertherm
30. เครื่องอัลตราโซนิก ผลิตโดยบริษัท Fight

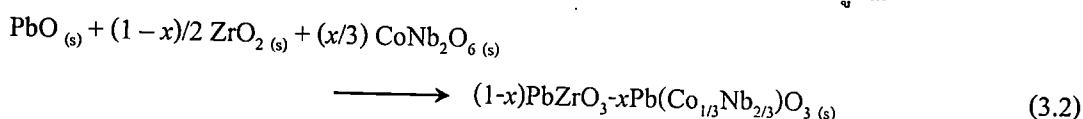
3.3 กระบวนการเตรียมผง

3.3.1 กระบวนการเตรียมผง PZ – PCoN

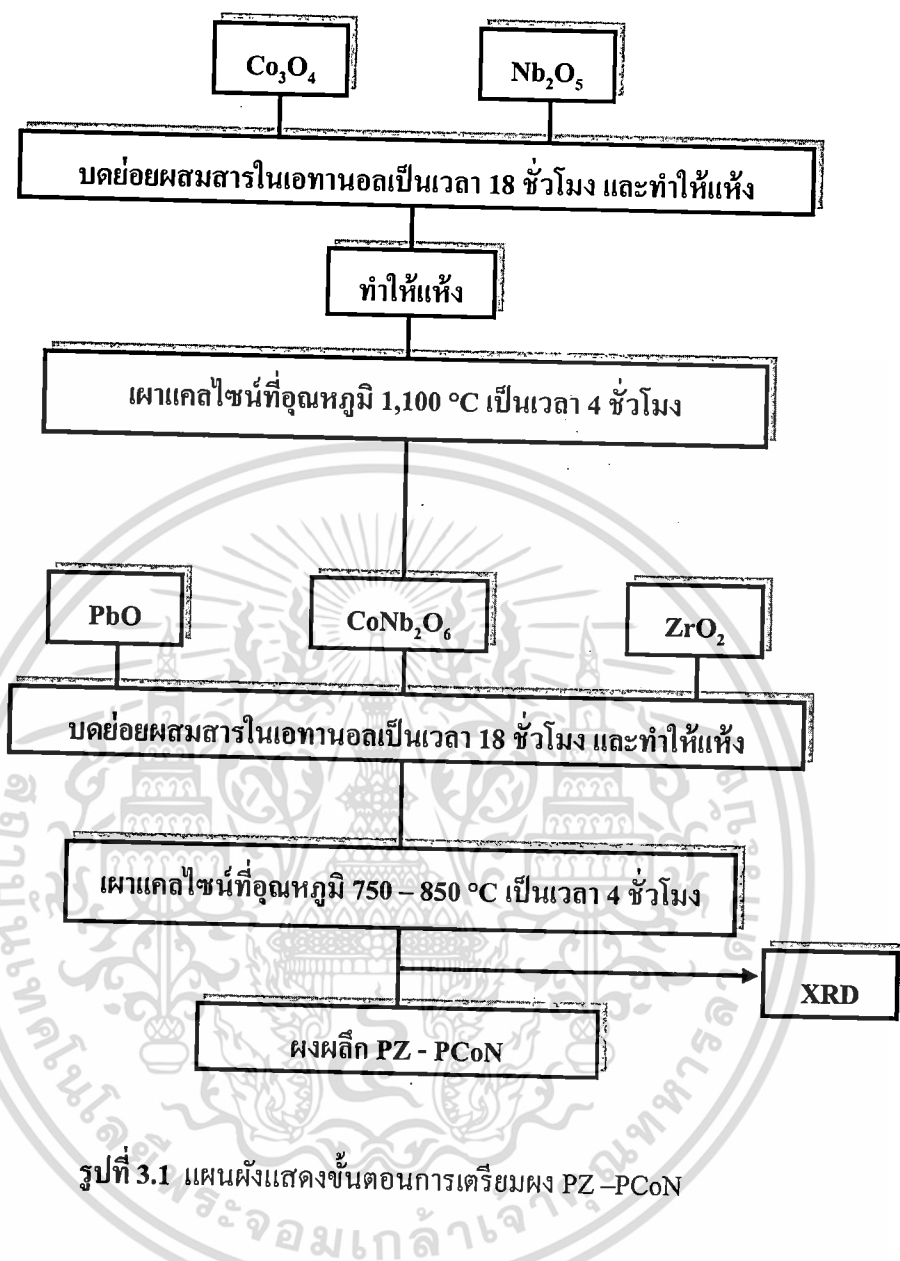
ทำการเตรียมผง $(1-x)\text{PZ} - x\text{PCoN}$ (ดังรูปที่ 3.1) โดยเริ่มจากการเตรียมผงโคบอลต์ในโอเบต (CoNb_2O_6) ที่มีโครงสร้างเป็นโคลัมไบต์ จากสารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูง ได้แก่ Co_3O_4 และ Nb_2O_5 ดังสมการเคมีที่ 3.1



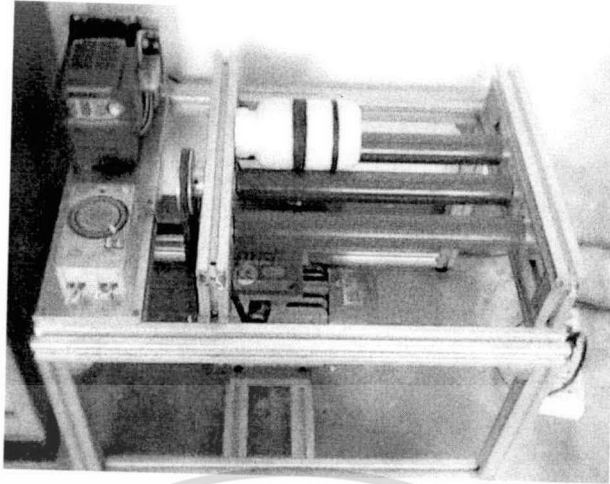
โดยเริ่มจากการชั่งสารตั้งต้นตามสัดส่วนที่ต้องการ แล้วนำมาใส่ในกระป๋องพลาสติก ที่บรรจุด้วยลูกบอลเติมเอทานอลลงไปเพื่อช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปบดย่อยผสมสารด้วยเครื่องบดย่อยผสมสาร (Ball – milling) ดังรูปที่ 3.2 เป็นเวลานาน 18 ชั่วโมง ทำให้แห้งด้วยเตาแผ่นให้ความร้อนพร้อมกับกวนผสมสารด้วยแท่งแม่เหล็ก นำไปอบให้แห้งสนิท จากนั้นนำผงผสมที่ได้ใส่ในถ้วยอะลูมินาปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ $1,100^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$ จากนั้นนำผง CoNb_2O_6 ที่ได้จากการเผาแคลไซน์แล้วมาตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เพื่อยืนยันการเกิดโครงสร้างโคลัมไบต์ โดยสมบูรณ์ของ CoNb_2O_6 จากนั้นนำมาผสมกับ PbO และ ZrO_2 ตามสัดส่วนที่ต้องการดังสมการเคมีที่ 3.2 ด้วยเครื่องบดย่อยผสมสารเป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นนำผงผสมที่ได้ไปทำการเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสม ($750 - 850^\circ\text{C}$) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ $20^\circ\text{C}/\text{นาที}$ โดยอาศัยแผนผังการแคลไซน์ดังแสดงในรูปที่ 3.3 และนำผงที่ได้ไปทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เพื่อยืนยันการเกิดของเฟสเพอรอพสไกต์อย่างสมบูรณ์



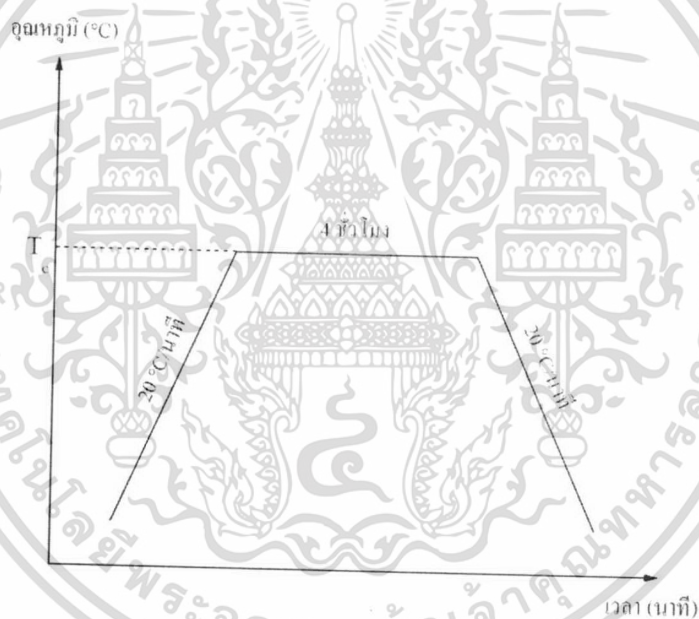
เมื่อ x คือสัดส่วนโดยโมลที่ 0.0 0.02 0.04 0.06 0.08 0.1 0.2 และ 0.3



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



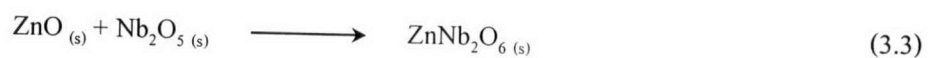
รูปที่ 3.2 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบบดย่อยด้วยลูกบด



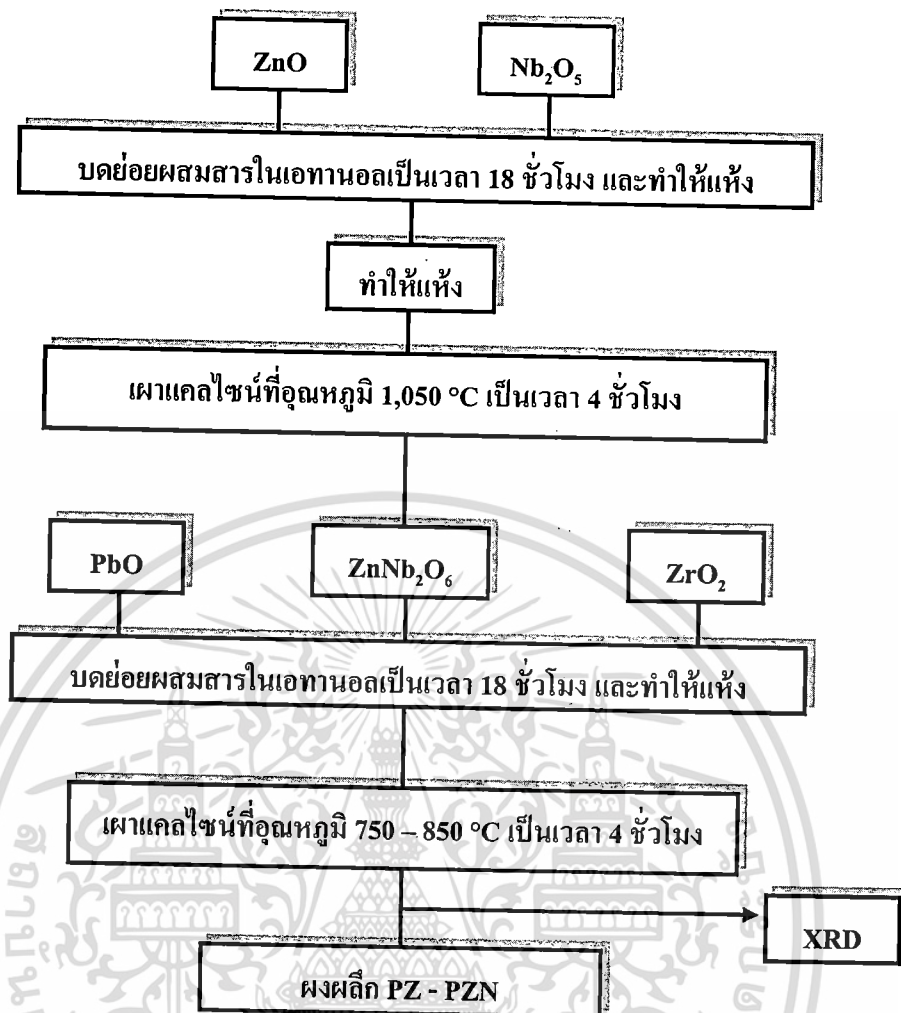
รูปที่ 3.3 แผนผังแสดงการเผาแคลไซน์ (T_c คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์)

3.3.2 กระบวนการเตรียมผง PZ – PZN

ทำการเตรียมผง $(1-x)\text{PZ} - x\text{PZN}$ (ดังรูปที่ 3.4) โดยเริ่มจากการเตรียมผงซิงค์ไนโอเบต (ZnNb_2O_6) ที่มีโครงสร้างเป็นโคลัมไบต์ จากสารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูง ได้แก่ ZnO และ Nb_2O_5 ดังสมการเคมีที่ 3.3

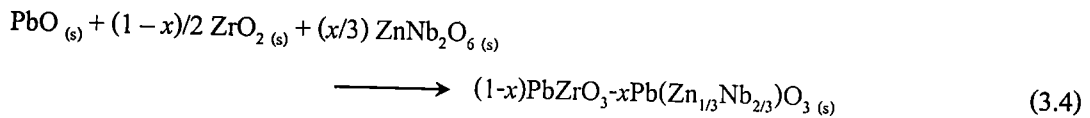


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผลึก PZ-PZN

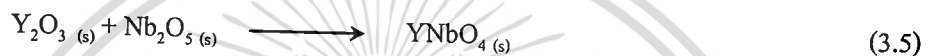
โดยเริ่มจากการชั่งสารตั้งต้นตามสัดส่วนที่ต้องการ แล้วนำไปบดย่อยผสมสารด้วยเครื่องบดย่อยผสมสาร ดังรูปที่ 3.2 เป็นเวลานาน 18 ชั่วโมง ทำให้แห้งด้วยเตาแผ่นให้ความร้อนพร้อมกับกวนผสมสารด้วยแท่งแม่เหล็ก นำไปอบให้แห้งสนิท จากนั้นนำผงผสมที่ได้ใส่ในถ้วยอะลูมินาปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1,050 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5 °C/นาที จากนั้นนำผง $ZnNb_2O_6$ ที่ได้จากการเผาแคลไซน์แล้วมาผสมกับ PbO และ ZrO_2 ตามสัดส่วนที่ต้องการดังสมการเคมีที่ 3.4 ด้วยเครื่องบดย่อยผสมสารเป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นนำผงผสมที่ได้ไปทำการเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสม (750 – 850 °C) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 20 °C/นาที โดยอาศัยแผนผังการแคลไซน์ดังแสดงในรูปที่ 3.3 และนำผงที่ได้ไปทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เพื่อยืนยันการเกิดของเฟสเพอโรฟสไกต์อย่างสมบูรณ์



เมื่อ x คือสัดส่วนโดยโมลที่ 0.0 0.02 0.04 0.06 0.08 0.1 0.2 และ 0.3

3.3.3 กระบวนการเตรียมผง PZ – PYN

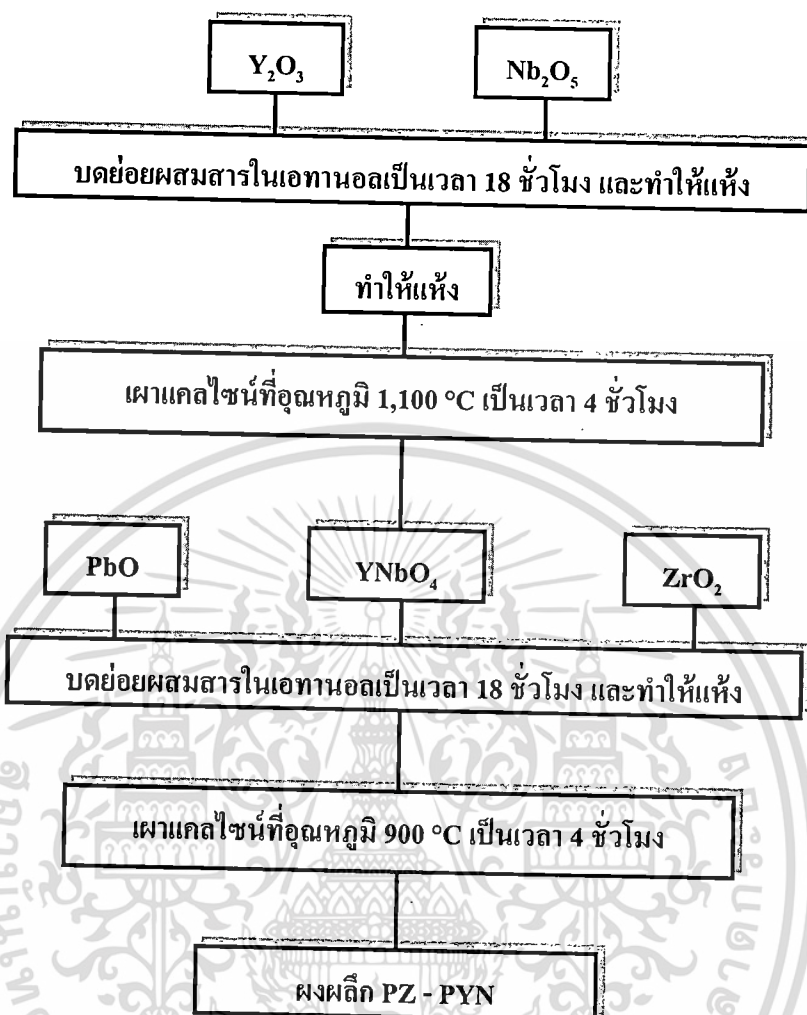
ทำการเตรียมผง $(1-x)\text{PZ} - x\text{PYN}$ (ดังรูปที่ 3.5) โดยเริ่มจากการเตรียมผงอทเตรียมในโอเบต (YNbO_4) ที่มีโครงสร้างเป็นรูปลูกบาศก์ จากสารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูง ได้แก่ Y_2O_3 และ Nb_2O_5 ดังสมการเคมีที่ 3.5



โดยเริ่มจากการชั่งสารตั้งต้นตามสัดส่วนที่ต้องการ แล้วนำมาใส่ในกระป๋องพลาสติก ที่บรรจุด้วยลูกบอลเติมเอทานอลลงไปเพื่อช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปบดย่อยผสมสารด้วยเครื่องบดย่อยผสมสาร ดังรูปที่ 3.2 เป็นเวลานาน 18 ชั่วโมง ทำให้แห้งด้วยเตาแผ่นให้ความร้อนพร้อมกับกวนผสมสารด้วยแท่งแม่เหล็ก นำไปอบให้แห้งสนิท จากนั้นนำผงผสมที่ได้ใส่ในถ้วยอะลูมินาปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ $1,100^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ $5^\circ\text{C}/\text{นาที่}$ จากนั้นนำผง YNbO_4 ที่ได้จากการเผาแคลไซน์แล้วมาผสมกับเลดออกไซด์ (PbO) และ เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ตามสัดส่วนที่ต้องการดังสมการเคมีที่ 3.6 ด้วยเครื่องบดย่อยผสมสารเป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นนำผงผสมที่ได้ไปทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{นาที่}$



เมื่อ x คือสัดส่วนโดยโมลที่ 0.00 0.02 0.04 0.06 และ 0.08

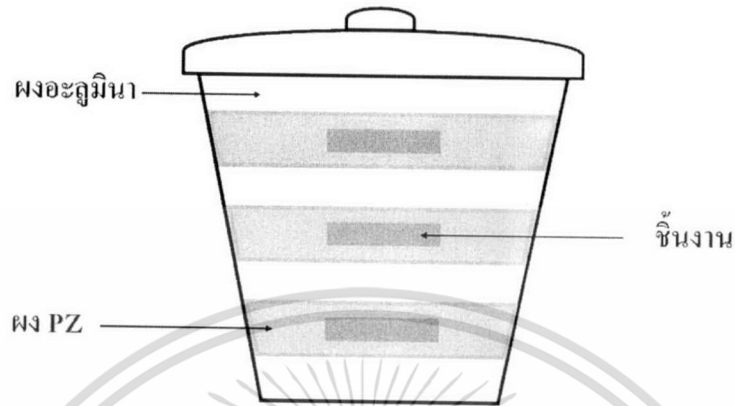


รูปที่ 3.5 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผง PZ-PYN

3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก

ทำการเตรียมเซรามิกโดยนำผงที่เตรียมได้มาทำการขึ้นรูปด้วยการอัด (Pressing) ให้ชิ้นงานมีลักษณะเป็นแผ่นกลม (Disc) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร โดยแบ่งผงที่เตรียมได้มาประมาณ 1.5 กรัม ผสมกับ PVA ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักเพื่อเป็นตัวประสาน (Binder) ให้ผงเกาะกันได้ดีขึ้น ทำการอัดในแม่พิมพ์โลหะด้วยเครื่องอัดในระบบไฮดรอลิกด้วยความดัน 3 ตัน เป็นเวลา 1 นาที เมื่อได้ชิ้นงานที่อัดขึ้นรูปแล้ว (Green body) นำมาจัดเรียงในถ้วยอะลูมินา และกลบชิ้นงานด้วยผง PZ เพื่อควบคุมบรรยากาศในการเผาและป้องกันการระเหยของตะกั่วออกจากชิ้นงานในระหว่างที่ทำการเผา จากนั้นกลบด้วยผงอะลูมินาทับอีกชั้นหนึ่งเพื่อช่วยให้มีการ

ไหลเวียนของความร้อนเข้าสู่ชิ้นงานต่างๆ กันในทุกทิศทาง และนั่นปิดฝาด้วยอะลูมินาให้สนิท ดังแสดงในรูป 3.6 จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1,150 – 1,300 °C เป็นเวลานาน 2-6 ชั่วโมง



รูปที่ 3.6 แสดงการจัดเรียงชิ้นงานในถ้วยอะลูมินาสำหรับการเผาซินเตอร์

สำหรับกระบวนการเผาซินเตอร์นั้นจะทำการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 2 °C/นาที เพื่อกำจัด PVA ออกไปก่อน จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการเผาซินเตอร์ และทำการเผาแซ่เป็นเวลา 2-6 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °C/นาที (ดังรูปที่ 3.7)



รูปที่ 3.7 แผนผังแสดงการเผาซินเตอร์ (T_s คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน

3.5.1 วิธีดีพีเฟอร์เรนเชียลเทอร์มอลอนาไลซิส (DTA)

ทำการทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนของผสมที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ เพื่อเป็นประโยชน์สำหรับการเลือกช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ เพราะเมื่อมีการเกิดปฏิกิริยาเคมี การเปลี่ยนเฟส หรือการเปลี่ยนแปลงสถานะของสาร จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนเกิดขึ้นโดยสามารถตรวจสอบได้โดยวิธี DTA เมื่อพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาจากสมการเคมีข้างต้นพบว่าสารตั้งต้นจะต้องดูดพลังงานเข้าไปเพื่อสลายพันธะระหว่างไอออนบวกกับไอออนลบ เมื่อมีการดูดพลังงานจะทำให้สารมีอุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่าสารอ้างอิง ทำให้เกิดผลต่างของอุณหภูมิโดยสังเกตได้จากพีคที่สูงขึ้น (Exothermic peak) และเมื่อสารทำปฏิกิริยากันสมบูรณ์ สารตัวอย่างจะมีการคายพลังงานออกมา (Endothermic peak) โดยทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิในช่วง $50 - 1,400^{\circ}\text{C}$ ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ $10^{\circ}\text{C}/\text{นาท}$ ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน (N_2) โดยมีอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนอยู่ที่ 20 มิลลิลิตร/นาท

3.5.2 วิธีดีพีเฟอร์เรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (DSC)

ทำการทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เตรียมได้ โดยทำการวัดกระแสความร้อน (heat flow) จากการเปลี่ยนแปลงความร้อนของวัสดุเทียบกับอุณหภูมิ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้จะเกี่ยวข้องกับกระบวนการดูดหรือคายความร้อน หรือการเปลี่ยนแปลงความจุความร้อน เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เพราะวัสดุที่มีสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีการเปลี่ยนเฟสอย่างฉับพลันเมื่อได้รับพลังงานที่เหมาะสม โดยมีการดูดพลังงานเพื่อใช้ในการเปลี่ยนเฟส และเมื่อมีการดูดพลังงานจะทำให้สารตัวอย่างมีอุณหภูมิสูงกว่าสารอ้างอิง ทำให้เกิดผลต่างของอุณหภูมิซึ่งจะได้พีคที่สูงขึ้น (Exothermic peak) และเมื่อสารตัวอย่างเกิดการเปลี่ยนเฟสโดยสมบูรณ์แล้วจะมีการคายพลังงานออกมา ซึ่งสังเกตได้จากพีคที่ลดต่ำลง (Endothermic peak) โดยทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิในช่วง $50 - 300^{\circ}\text{C}$ ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ $10^{\circ}\text{C}/\text{นาท}$ ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน (N_2) โดยมีอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนอยู่ที่ 20 มิลลิลิตร/นาท

3.5.3 การตรวจสอบการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของเซรามิก

การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal expansion) นั้นสามารถตรวจสอบได้โดยใช้เครื่องไดลาโตมิเตอร์ ซึ่งเป็นเครื่องมือวัดการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของวัสดุที่เป็นเซรามิก แก้ว และพลาสติก เป็นต้น โดยสัมประสิทธิ์ทางความร้อน (Thermal coefficient หรือ α) ของสารตัวอย่างนั้นจะเป็นตัวกำหนดอัตราการเปลี่ยนแปลงของปริมาตรของสารตัวอย่างเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ สำหรับงานวิจัยนี้ทำการวัดการขยายตัวทางความร้อนของวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

เนื่องจากวัสดุที่มีสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีการขยายตัวอย่างฉับพลันเมื่อได้รับพลังงานที่เหมาะสม โดยมีการดูดพลังงานเพื่อใช้ในการขยายตัว และเมื่อมีการดูดพลังงานจะทำให้สารตัวอย่างมีอุณหภูมิสูงกว่าสารอ้างอิง ทำให้เกิดผลต่างของอุณหภูมิซึ่งจะได้พีคที่สูงขึ้น (Exothermic peak) และเมื่อสารตัวอย่างเกิดการขยายตัวโดยสมบูรณ์แล้วจะเกิดการหดตัวอย่างฉับพลันและมีการคายพลังงานออกมา ซึ่งสังเกตได้จากพีคที่ลดต่ำลง (Endothermic peak) โดยนำเซรามิกที่ต้องการวัดมาขัดให้เรียบและขนานกันทั้งสองหน้า ให้มีความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร ทำความสะอาดเซรามิกที่ขัดแล้วด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที อบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และนำไปวัดความหนาที่แน่นอน จากนั้นนำไปวัดค่าการขยายตัวโดยวัดจากอุณหภูมิห้องถึง 300 °C ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิเป็น 1 °C/นาที และวัดการขยายตัวจาก 300 °C ถึงอุณหภูมิห้อง ด้วยอัตราการลดลงของอุณหภูมิที่ใกล้เคียงกัน

3.6 การตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

นำสารตัวอย่างที่ได้จากการแคลไซน์และการเผาซินเตอร์ ไปทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยปกติผลึกจะมีลักษณะการเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้น ๆ ซึ่งลักษณะการเรียงตัวนี้จะแตกต่างกันไปในผลึกแต่ละชนิดซึ่งเป็นค่าเฉพาะตัว เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผลึกจะทำให้เกิดการกระเจิงของรังสีเอกซ์จากจุดระนาบเหล่านี้ โดยเป็นไปตามกฎของแบร็ก (Bragg's law) ซึ่งจะสามารถหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ โดยอาศัยสมการที่ 3.8

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.7)$$

- เมื่อ
- d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก hkl
 - θ คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
 - n คือ เลขจำนวนเต็มใดๆ ($n = 1, 2, 3, \dots$)
 - λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ได้จากเป้าทองแดงมีค่า 1.54056 Å

โดยสภาวะในการวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ

อุณหภูมิในการวิเคราะห์	25 °C
มุม 2 θ เริ่มต้น - สิ้นสุด	20 °- 80 °

Step size	0.02 องศา
Time step	1 วินาที

ข้อมูลที่ได้จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สามารถนำมาใช้หาองค์ประกอบทางเคมี หรือ โครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้ นอกจากนี้ยังสามารถทำการคำนวณหาปริมาณของเฟสหลักซึ่ง มีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์ที่เกิดขึ้นในเชิงเปรียบเทียบกับเฟสแปลกปลอม โดยอาศัยสมการที่ 3.9 [22]

$$\text{ปริมาณของเฟสหลัก (\%wt)} = \frac{I_{\text{perov.}} \times 100}{I_{\text{perov.}} + I_{\text{pyro.}}} \quad (3.8)$$

เมื่อ I_{perov} คือ ความเข้มสูงสุดของพีค XRD ของเฟสเพอโรฟสไกต์
 I_{pyro} คือ ความเข้มสูงสุดของพีค XRD ของเฟสแปลกปลอม

3.7 การตรวจสอบองค์ประกอบหลักด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

นำสารตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์แล้วไปตรวจสอบองค์ประกอบหลักด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี ซึ่งรามานสเปกโทรสโกปีนั้นเป็นเทคนิคที่วัดการกระเจิงของแสง ถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1928 โดย C. V. Raman เกิดเนื่องจากการชนกันระหว่างโฟตอนกับ โมเลกุลของสารตัวอย่าง ถ้าพลังงานของโฟตอนนั้นตรงกับพลังงานที่แตกต่างกันระหว่างระดับชั้นต่างของโมเลกุลของสารตัวอย่าง โฟตอนนั้นจะมีการดูดกลืนพลังงานทำให้โมเลกุลของสารตัวอย่างนั้นเปลี่ยนไปอยู่ในระดับชั้นที่สูงขึ้น ซึ่งในการชนกันระหว่างโฟตอนกับ โมเลกุลนั้นจะเกิดกระเจิงของโฟตอนนั้นคือทิศทางการเคลื่อนที่ของโฟตอนนั้นเปลี่ยนไป ซึ่งในการชนกันนี้จะเกิดการแลกเปลี่ยนพลังงานระหว่างโมเลกุลกับโฟตอนบางส่วน ส่งผลให้พลังงานของการกระเจิงของโฟตอนนั้นมีการเพิ่มขึ้นหรือลดลง ซึ่งเรียกว่า ผลรามาน (Raman effect) โดยแสดงผลออกมาเป็นรามานสเปกตรัม ซึ่งพลังงานของการสั่นของพันธะระหว่างโลหะกับลิแกนด์นั้นจะอยู่ในช่วงเลขคลื่นที่เป็น Raman active จึงใช้เป็นใช้เป็นข้อมูลสำหรับหาองค์ประกอบสูตร โครงสร้าง และควมมีเสถียรภาพของสารประกอบเชิงซ้อนได้ [61-66]

โดยสภาวะในการวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ

อุณหภูมิในการวิเคราะห์	25 °C
เลขคลื่นเริ่มต้น - สิ้นสุด	50 – 1000 cm ⁻¹

3.8 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ

3.8.1 การหาค่าความหนาแน่น (Density; ρ) และเปอร์เซ็นต์ค่าความหนาแน่นเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี (Percentage of theoretical density; %TD)

ทำการหาค่าความหนาแน่นของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีส ที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลว จะมีแรงพยุงที่เกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับน้ำหนักของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” โดยนำเซรามิกที่เตรียมได้นำมาต้มในน้ำกลั่นโดยให้น้ำกลั่นท่วมเม็ดเซรามิกจนกระทั่งไม่มีฟองอากาศเกิดขึ้น เพื่อให้น้ำเข้าไปแทนที่อากาศที่อยู่ในรูพรุนของเม็ดเซรามิก จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง แล้วทำการชั่งน้ำหนักเม็ดเซรามิกที่อมน้ำโดยการแทนที่ของน้ำ เป็น w_1 จากนั้นนำเม็ดเซรามิกไปอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปชั่งหาน้ำหนักในอากาศเป็น w_2 แล้วจึงทำการคำนวณหาค่าความหนาแน่นดังสมการที่ 3.10 [63]

$$\rho = \frac{w_2 \cdot \rho_1}{w_2 - w_1} \quad (3.9)$$

เมื่อ ρ คือ ความหนาแน่นของเซรามิก (มีหน่วยเป็น กรัม/ซ.ม.³)
 w_1 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งได้ในน้ำ (มีหน่วยเป็นกรัม)
 w_2 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งได้ในอากาศ (มีหน่วยเป็นกรัม)
 ρ_1 คือ ความหนาแน่นของน้ำ ณ อุณหภูมิที่วัด (มีหน่วยเป็นกรัม/ซ.ม.³)

นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎีได้จากสมการที่ 3.11

$$\%TD = \frac{\rho}{\rho_{TD}} \times 100 \quad (3.10)$$

เมื่อ %TD คือ เปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี
 ρ คือ ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง
 ρ_{TD} คือ ความหนาแน่นของสารตัวอย่างตามทฤษฎี

3.8.2 การหาค่าการหดตัวของเซรามิกหลังการเผาซินเตอร์ (Firing shrinkage)

หลังจากทำการเผาซินเตอร์เซรามิก แล้วนำชิ้นงานมาตรวจวัดการหดตัวของเซรามิก หลังเผาในรูปของการหดตัวเชิงปริมาตร (Volume Shrinkage) โดยคำนวณหาจากปริมาตรของชิ้นงานก่อนและหลังการเผาซินเตอร์โดยอาศัยสมการที่ 3.12

$$V = \pi r^2 \times d \quad (3.11)$$

เมื่อ	V	คือ ปริมาตรของเม็ดเซรามิก(มีหน่วยเป็น ซม.³)
	r	คือ รัศมีของเม็ดเซรามิก(มีหน่วยเป็น ซม.)
	d	คือ ความหนาของเม็ดเซรามิก(มีหน่วยเป็น ซม.)

จากนั้นนำปริมาตรหลังการเผาซินเตอร์ (V_2) มาเปรียบเทียบกับปริมาตรก่อนการเผาซินเตอร์ (V_1) เพื่อคำนวณหาร้อยละการหดตัวของเซรามิก โดยอาศัยสมการที่ 3.13

$$s = \frac{(V_1 - V_2)}{V_1} \times 100 \quad (3.12)$$

เมื่อ	s	คือ ร้อยละการหดตัวของเซรามิก
	V_1 และ V_2	คือ ปริมาตรก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ ตามลำดับ

3.9 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

3.9.1 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$)

ตรวจวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ได้เทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่ โดยนำเซรามิกที่ต้องการทดสอบมาขัดให้เรียบและขนานกันทั้งสองหน้าด้วยเครื่องขัดสาร (Grinder – polisher) โดยใช้กระดาษทรายเบอร์ 800 และ 1000 ตามลำดับ ให้ได้เซรามิกที่มีความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร ทำความสะอาดเซรามิกที่ขัดแล้วด้วยเครื่องอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที อบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำไปวัดความหนา เส้นผ่านศูนย์กลางและพื้นที่หน้าตัด จากนั้นนำมาทำขั้วไฟฟ้า (Electrode) โดยใช้กาวเงินชนิดเผาที่ผิวหน้าของเซรามิกทั้งสองด้าน (โดยระวังไม่ให้เปื้อนบริเวณขอบเซรามิก) และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลานาน 15 นาที ด้วยอัตราการเพิ่ม/ลดอุณหภูมิ 10 °C/นาที เพื่อให้กาวเงินแห้งและติดกับผิวเซรามิกได้ดีขึ้น จากนั้นนำไปวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าตัว

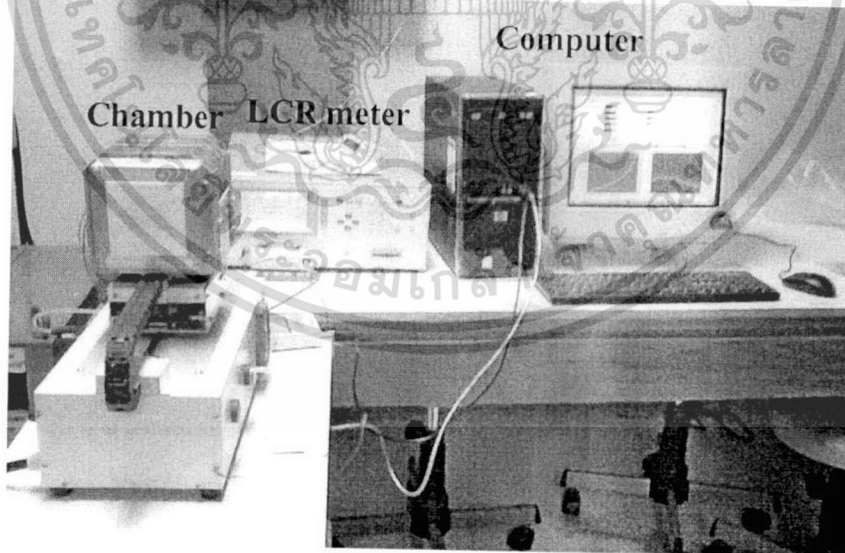
ประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR meter แสดงดังรูปที่ 3.8 และ 3.9 แล้วนำค่าความจุไฟฟ้าที่ได้มาคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์โดยอาศัยสมการ 3.14

$$\epsilon_r = \frac{dC}{\epsilon_0 A} \quad (3.13)$$

- เมื่อ ϵ_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity) ของสารตัวอย่าง
 d คือ ความหนาของสารตัวอย่าง (มีหน่วยเป็น ซม.)
 ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในสุญญากาศ (มีค่า $8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$)
 A คือ พื้นที่ของขั้วไฟฟ้าของสารตัวอย่าง (มีหน่วยเป็น ซม.²)
 C คือ ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ของสารตัวอย่าง

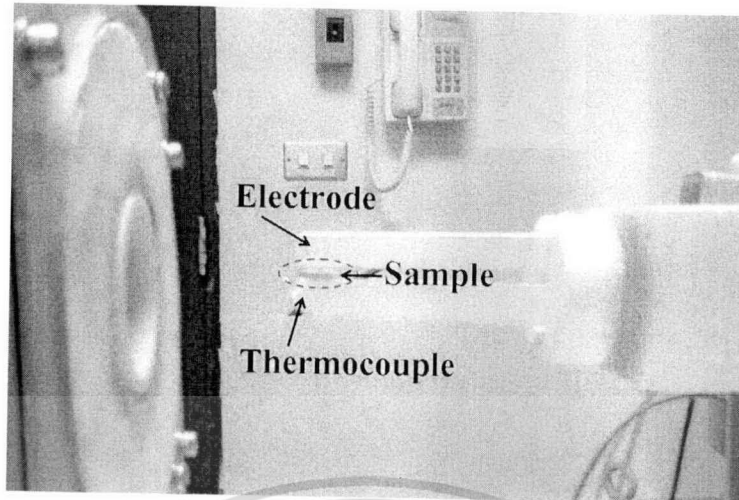
โดยสภาวะในการวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ

- อุณหภูมิในการวิเคราะห์ $25 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$
 อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ $10 \text{ }^\circ\text{C/นาที}$
 ความถี่ $1 \text{ } 10 \text{ } 100 \text{ และ } 1000 \text{ MHz}$



รูปที่ 3.8 เครื่อง LCR meter รุ่น 4284A ผลิตโดยบริษัท Agilent

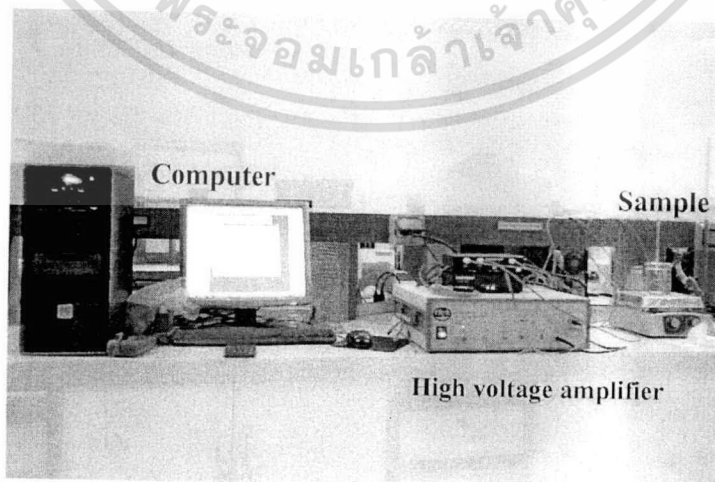
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.9 แสดงลักษณะการจัดวางสารตัวอย่าง

3.9.2 สมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก

ศึกษาสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่ได้ โดยนำไปวัดวงวนฮิสเทอรีซิส (Hysteresis Loop) ซึ่งการวัดวงวนฮิสเทอรีซิสนั้นสามารถทำได้หลายวิธี โดยแต่ละวิธีนั้นมีพื้นฐานมาจากวงจรที่ได้รับการพัฒนาโดย C. B. Sawyer และ C. H. Tower [64] ในการวัดสมบัตินี้ ได้ทำการวัดค่าโพลาริเซชันของเซรามิกทั้งสามระบบที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ที่อุณหภูมิห้องโดยใช้ความเข้มสนามไฟฟ้าที่ 5 10 15 และ 20 กิโลโวลต์/เซนติเมตร โดยแสดงผลเป็นลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสในแบบต่างๆ สำหรับการเตรียมเซรามิกเพื่อนำไปวัดค่าโพลาริเซชันนั้น อาศัยวิธีการเช่นเดียวกับการเตรียมเซรามิกที่ใช้ในการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ดังที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 3.10 แต่ความหนาของเซรามิกที่ใช้ไม่ควรเกิน 0.7 มิลลิเมตร



รูปที่ 3.10 ชุดอุปกรณ์สำหรับการวัดวงวนฮิสเทอรีซิส รุ่น RT66B

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.10 การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก

ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกบริเวณรอยแตกหักภายในของเซรามิกด้วยการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อหาความสัมพันธ์กับพฤติกรรมทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้จะบอกถึงลักษณะรูปร่างและขนาดของเกรน (grain) ของเซรามิกแต่ละระบบที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ได้ รวมไปถึงขนาดและรูปร่างของสิ่งแปลกปลอมที่อาจเกิดขึ้นได้ด้วย โดยนำเซรามิกมาทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำมาอบเพื่อไล่ความชื้นในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำเซรามิกที่ทำความสะอาดแล้ว ไปติดบนแท่นอลูมิเนียม (Stub) ด้วยเทปกาวสองหน้าแบบบางโดยจัดให้พื้นผิวที่ต้องการถ่ายภาพวางตัวอยู่ในแนวที่เหมาะสมและฉาบ (Sputtering) ด้วยทอง จากนั้นนำไปถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยใช้กำลังขยายในช่วง 1,000 – 10,000 เท่า



บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในบทนี้จะเสนอผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมเซรามิกในระบบการเลดเซอร์โคเนต-เลดโคบอลต์ในโอเบต ((1-x)PbZrO₃-xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ หรือ PZ-PCoN) เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.20 และ 0.30 การเตรียมเซรามิกในระบบเลดเซอร์โคเนต-เลดซิงค์ในโอเบต ((1-x)PbZrO₃-xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ หรือ PZ-PZN) เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.20 และ 0.30 และการเตรียมเซรามิกในระบบเลดเซอร์โคเนต-เลดอิทเทรียมในโอเบต((1-x)PbZrO₃-xPb(Y_{1/2}Nb_{1/2})O₃ หรือ PZ – PYN) เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 และ 0.08 ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรมไต์ และจะกล่าวถึงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (Crystal structure) สมบัติทางกายภาพ (Physical properties) การเปลี่ยนเฟส (Phase transition) สัณฐานวิทยา (Morphology) และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้ พร้อมทั้งอภิปรายผลการทดลองที่ได้ตามลำดับต่อไปนี้

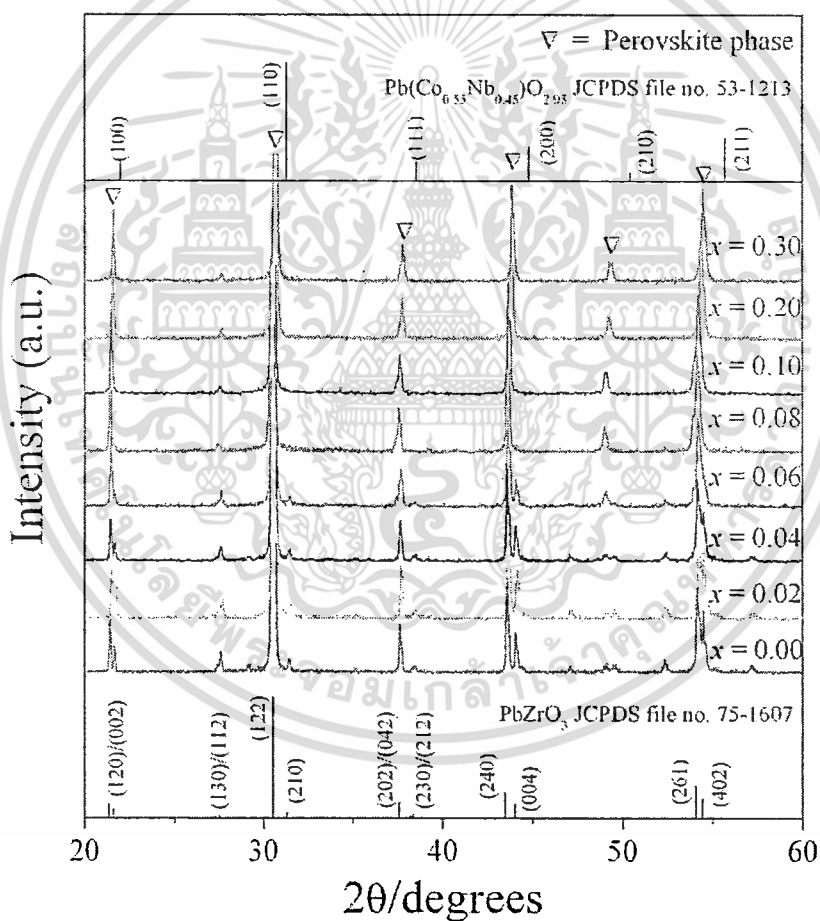
4.1 เลดเซอร์โคเนต-เลดโคบอลต์ในโอเบต (PZ – PCoN)

4.1.1 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

4.1.1.1 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก PZ-PCoN

เมื่อทำการเผาแคลไซน์ผงในระบบ (1-x)PZ-xPCoN เมื่อ x = 0.00-0.30 ตามเงื่อนไขที่กำหนด (เผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 750 ถึง 850 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นและลงอุณหภูมิ 20 °C/นาที่) แล้วนำผงผลึกที่ได้มาทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึก และชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบเปลี่ยนไป แสดงดังรูปที่ 4.1 พบว่ารูปแบบ XRD ของผงผลึก PZ-PCoN ที่ได้นั้นมีลักษณะตรงกับรูปแบบ XRD ของโครงสร้างเพรอฟสไกต์ แสดงโดยใช้สัญลักษณ์ “∇” และไม่พบเฟสแปลกปลอมหรือเฟสไพโรคลอร์ซึ่งเป็นผลึกที่มีโครงสร้างอื่นนอกเหนือจากโครงสร้างเพรอฟสไกต์ที่อาจเกิดเนื่องจากสารตั้งต้น และเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้นอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีโครงสร้างเพรอฟสไกต์นั้นจะสูงขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ 0.00 ≤ x ≤ 0.06 นั้นมีระบบผลึกเป็นแบบออร์โทโรมบิก เนื่องจากมีรูปแบบ XRD สอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของ PbZrO₃ จากแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 75-1607 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นออร์โทโรมบิกที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ดังนี้ a = 5.884 Å b = 11.768

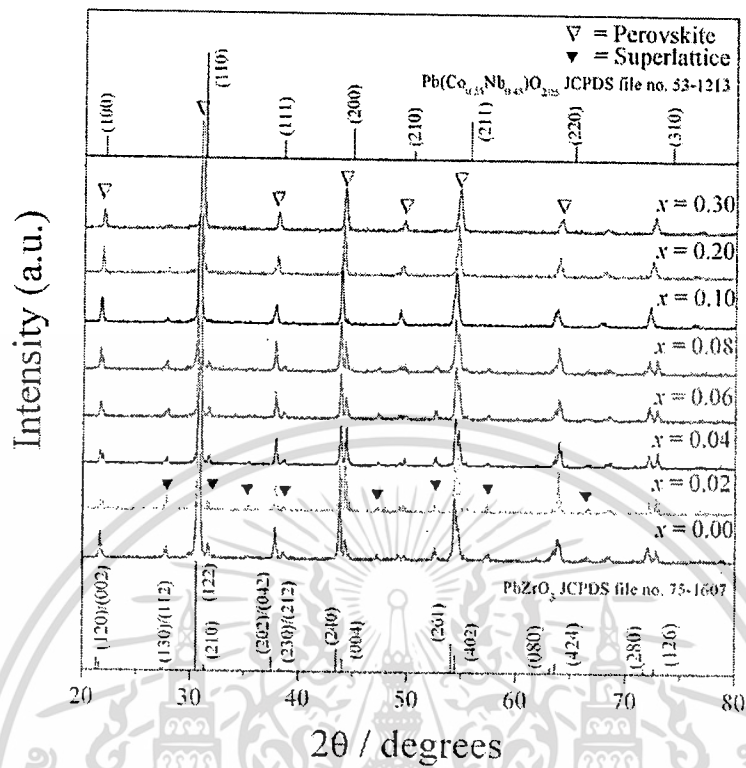
Å และ $c = 8.22$ Å แต่เมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้นเป็น $x = 0.08-0.30$ รูปแบบ XRD ที่ได้จะมีลักษณะใกล้เคียงกับรูปแบบของ $Pb(Co_{0.55}Nb_{0.45})O_{2.95}$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 53-1213 ที่มีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์ที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ $a = 4.0446$ Å ซึ่งผลึก PZ-PCoN จะมีรูปแบบ XRD ใกล้เคียงกับสารประกอบ PCoN จากแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 53-1213 มากขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้น และเมื่อพิจารณาฟีกที่ระนาบ (111) และ (200) ทำให้ทราบว่าผลึก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.08-0.30$ มีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล เพราะว่าฟีกที่ระนาบ (111) นั้นยอดฟีกมีการแยกออก แต่ฟีกที่ระนาบ (200) นั้นเป็นฟีกเดี่ยว เนื่องจากผลึกที่มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอลนั้นจะมีด้าน $a = b \neq c$ และมุม $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



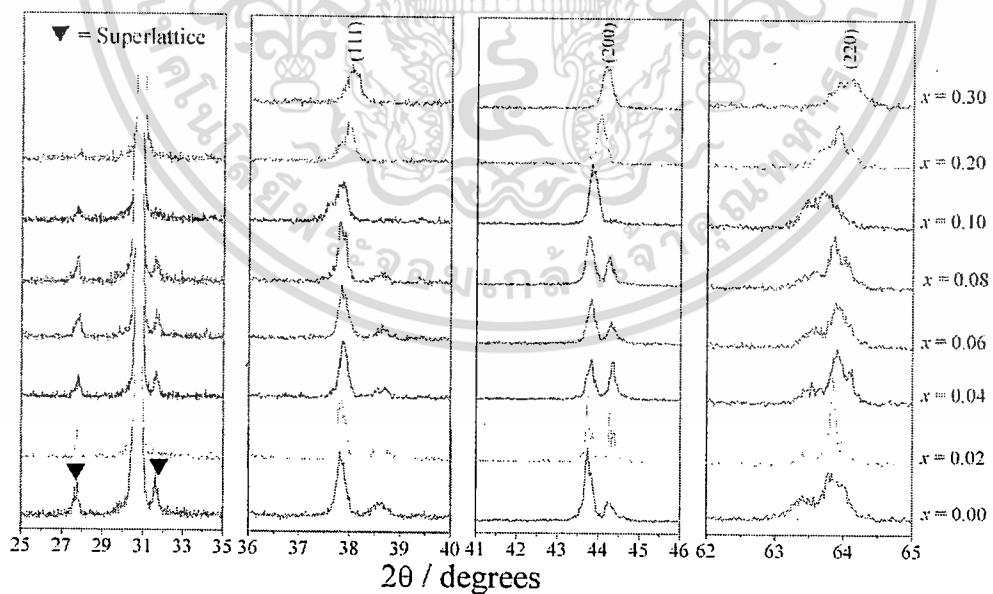
รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึก (1-x) PZ-xPCoN

4.1.1.2 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZ-PCoN

เมื่อนำเซรามิก $(1-x)\text{PZ}-x\text{PCoN}$ เมื่อ $x = 0.00-0.30$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ตามเงื่อนไข (เผาซินเตอร์ที่ช่วงอุณหภูมิ $1,150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{นาที่}$) มาตรวจสอบ โครงผลึกที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4.2 พบว่าเซรามิกในระบบ PZ-PCoN ที่เตรียมได้นั้นมีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์แสดงโดยใช้สัญลักษณ์ “ ∇ ” และไม่พบเฟสแปลกปลอมหรือเฟสไพโรคลอรัลในทุกสัดส่วนองค์ประกอบ โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.10$ นั้นมีระบบผลึกเป็นแบบออร์โทโรมบิก เนื่องจากมีรูปแบบ XRD สอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของ PbZrO_3 จากแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 75-1607 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นออร์โทโรมบิกที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ดังนี้ $a = 5.884\text{ \AA}$ $b = 11.768\text{ \AA}$ และ $c = 8.22\text{ \AA}$ และเมื่อพิจารณารูปแบบ XRD ที่ได้พบว่ามีฟิสิกส์เล็กๆ เกิดขึ้นเรียกว่าซูเปอร์แลตทิซ (Supperlattice) เนื่องจากโครงสร้างออร์โทโรมบิกของ PZ นั้นมีความเป็นระเบียบอย่างมาก (Long-range ordered) ซึ่งซูเปอร์แลตทิซที่เกิดขึ้นนี้เป็นชนิด $\frac{1}{4}(h\ k\ l)$ เนื่องจากรังสีเอกซ์จะเกิดการเลี้ยวเบนเมื่อพบ 4 หน่วยเซลล์ที่มีการเรียงของช่องออกตะซีตรอลของออกซิเจนเหมือนกัน โดยไม่เกิดการเปลี่ยนรูปร่างซึ่งตรงกับ Glazer [65] ดังแสดงในรูปที่ 4.2 โดยใช้สัญลักษณ์ “ \blacktriangledown ” แสดงตำแหน่งที่เกิดซูเปอร์แลตทิซชนิด $\frac{1}{4}(h\ k\ l)$ แต่เมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้นเป็น $x = 0.10-0.30$ รูปแบบ XRD ที่ได้จะมีลักษณะใกล้เคียงกับรูปแบบของ $\text{Pb}(\text{Co}_{0.55}\text{Nb}_{0.45})\text{O}_{2.95}$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 53-1213 ที่มีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์ที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ $a = 4.0446\text{ \AA}$ ซึ่งเซรามิก PZ-PCoN จะมีรูปแบบ XRD ใกล้เคียงกับสารประกอบ PCoN จากแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 53-1213 มากขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้น และเมื่อพิจารณาฟิสิกส์ที่ระนาบ (111) (200) และ (220) ทำให้ทราบว่าผลึก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.10-0.30$ มีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล เพราะว่าฟิสิกส์ที่ระนาบ (111) และ (220) นั้นยอดฟิสิกส์มีการแยกออก แต่ฟิสิกส์ที่ระนาบ (200) นั้นเป็นฟิสิกส์เดี่ยว เนื่องจากผลึกที่มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอลนั้นจะมีด้าน $a = b = c$ และมุม $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$ แสดงดังรูปที่ 4.3 ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้นระบบผลึกของเซรามิก PZ-PCoN จะเปลี่ยนจากออร์โทโรมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอลและจะเปลี่ยนไปเป็นลูกบาศก์เมื่อปริมาณของ PCoN สูงมาก นอกจากนี้อาจพบว่ามีปริมาณ PCoN เพิ่มขึ้นความเข้มของฟิสิกส์ซูเปอร์แลตทิซจะลดลงเนื่องจาก PCoN นั้นมีสมบัติเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกซึ่งเป็นสารประกอบที่ไม่มีความเป็นระเบียบในโครงสร้าง (Disordered) ดังนั้นเมื่อมีปริมาณของ PCoN เพิ่มขึ้นจึงส่งผลให้ความเป็นระเบียบในโครงสร้างผลึกของ PZ ลดลง โดยซูเปอร์แลตทิซจะหายไปเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PCoN มากกว่าร้อยละ 10 โดยโมล



รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(1-x)$ PZ- x PCoN



รูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซูเปอร์แลตทิซชนิด $\frac{1}{4}(hkl)$ ระนาบ (111) (200) และ (220) ของเซรามิก PZ-PCoN

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในระบบ PZ-PCoN นั้นจะมีไอออน Pb^{2+} ($r = 1.630 \text{ \AA}$) อยู่ที่ตำแหน่ง A (A-site) และไอออน Co^{2+} Nb^{5+} และ Zr^{4+} นั้นจะอยู่ที่ตำแหน่ง B (B-site) ของโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์ โดยรัศมีไอออนที่มากที่สุดที่ตำแหน่ง B ในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบของ $(1-x)PbZrO_3-xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ นั้นสามารถคำนวณได้จากสมการ 4.1

$$r_{B-site} = (1-x)[r_{Zr^{4+}}] + x\left[\frac{1}{3}r_{Co^{2+}} + \frac{2}{3}r_{Nb^{5+}}\right] \quad (4.1)$$

เมื่อรัศมีไอออนของ Co^{2+} Nb^{5+} และ Zr^{4+} คือ 0.790 0.780 และ 0.860 \AA ตามลำดับ [66] โดยทั่วไปแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์นั้นจะลดลงเมื่อ x เพิ่มขึ้น เนื่องจากไอออนของ $(Co_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$ ที่มีขนาดเล็กกว่า ($r = 0.783 \text{ \AA}$) ไอออนเซอร์โคเนียม ($r = 0.86 \text{ \AA}$) ทำให้หน่วยเซลล์มีขนาดเล็กลงซึ่งเป็นไปตามกฎ Vegard [67] แต่จากผลที่ได้พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.02 \leq x \leq 0.10$ นั้นพีคเลื่อนไปทางมุมที่ต่ำกว่าแสดงว่าผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้น แต่เมื่อปริมาณของ PCoN สูงกว่าร้อยละ 10 โดยโมลพีคกลับเลื่อนไปทางมุมที่สูงขึ้นนั้นแสดงว่าขนาดผลึกที่ได้นั้นมีขนาดเล็กลง ซึ่งเป็นผลที่เกิดจากรัศมีไอออนของ Co^{2+} และ Nb^{5+} ที่เล็กกว่าขนาดไอออนที่ตำแหน่ง B แสดงดังรูปที่ 4.3 โดยขนาดผลึกของเซรามิก PZ-PCoN นี้จะส่งผลต่อขนาดเกรน (Grain size) ด้วยเพราะหากผลึกมีขนาดใหญ่กว่าขนาดเกรนของเซรามิกจะใหญ่เช่นกัน โดยจะยืนยันผลของขนาดเกรนด้วยภาพถ่าย SEM ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อ 4.1.3.1

จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับค่ามุม 2θ ในสมการที่ 4.2 สามารถหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ $(1-x)PZ-xPCoN$ ดังแสดงในตารางที่ 4.1

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} = \frac{a^2}{h^2} + \frac{b^2}{k^2} + \frac{c^2}{l^2} \quad (4.2)$$

ส่วนค่าทอลาแรนซ์แฟกเตอร์ (Tolerance factor หรือ t) ซึ่งเป็นค่าที่บอกความสามารถในการจัดเรียงอะตอมเพื่อประกอบเป็นโครงผลึกเพอโรฟสไกต์นั้นสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.3 โดยที่ r_A , r_B และ r_O คือ รัศมีไอออนของไอออน A B และ O ตามลำดับ ซึ่งผลการคำนวณค่า t นั้นแสดงในตารางที่ 4.3 โดยทั่วไปนั้นค่า t นั้นจะอยู่ระหว่าง 0.8 ถึง 1.05

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (4.3)$$

ตารางที่ 4.1 แสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ (1-x)PZ-xPCoN

สัดส่วนองค์ประกอบ	โครงสร้างผลึก	t	แลตทิซพารามิเตอร์ (Å)			ปริมาตรของหน่วยเซลล์ (Å ³)
			a	b	c	
x = 0.00	O	0.964	5.826±0.069	11.731±0.038	8.175±0.058	558.76
x = 0.02	O	0.964	5.838±0.083	11.719±0.042	8.179±0.053	559.57
x = 0.04	O	0.964	5.838±0.064	11.681±0.004	8.164±0.030	556.73
x = 0.06	O	0.964	5.841±0.065	11.677±0.004	8.173±0.069	557.42
x = 0.08	O	0.965	5.847±0.042	11.703±0.009	8.179±0.045	559.67
x = 0.10	R	0.965	4.141±0.041	-	-	71.01
x = 0.20	R	0.966	4.127±0.050	-	-	70.29
x = 0.30	R	0.967	4.122±0.045	-	-	70.04

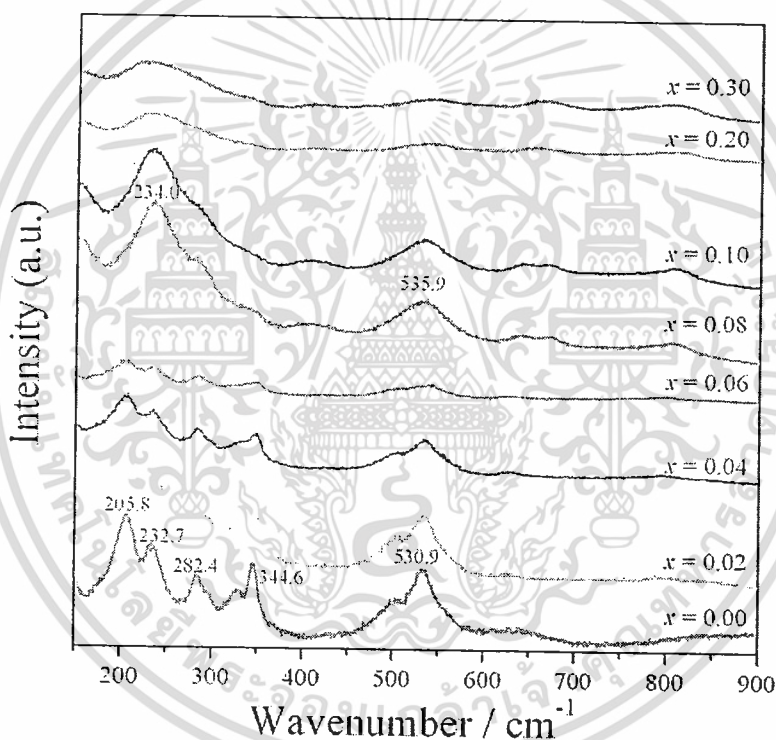
จากการพิจารณาผลการคำนวณค่า t ในตารางที่ 4.1 พบว่าค่า t มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มขึ้น โดยจะมีค่าเข้าใกล้ 1 ตามลำดับ สำหรับโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์นั้นค่า t ที่มีค่าเข้าใกล้ 1 มากที่สุดนับว่าดี เนื่องจากการจัดเรียงอะตอมของโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์ในอุดมคตินั้นจะมีค่า t เท่ากับ 1 และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ในสมการที่ 4.3 พบว่าเมื่อรัศมีไอออนที่ตำแหน่ง B มีค่ามากขึ้นค่า t จะน้อยลง ส่งผลให้การจัดเรียงอะตอมภายในโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์ไม่แข็งแรง เนื่องจากไอออนที่ตำแหน่ง B มีขนาดใหญ่ทำให้เกิดแรงผลักรบกวนภายในโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์ และหากรัศมีไอออนที่ตำแหน่ง B มีค่าน้อยลงจะส่งผลให้ค่า t มีค่ามากกว่า 1 ซึ่งทำให้การจัดเรียงอะตอมภายในโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์ไม่แข็งแรงเช่นกัน เนื่องจากไอออนมีขนาดเล็กแรงในการยึดเหนี่ยวภายในโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์จึงน้อย

จากความสัมพันธ์ระหว่างค่า t และปริมาณของ PCoN ที่เพิ่มขึ้น พบว่าสารละลายของแข็งในระบบ PZ-PCoN นั้นจะมีโครงสร้างผลึกเข้าใกล้ลูกบาศก์มากขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มขึ้นตามลำดับ

4.1.2 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีของผลึก PZ-PCoN

จากการนำผลึก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.00-0.30$ มาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี ดังรูปที่ 4.4 ซึ่งพีกที่เลขคลื่นต่ำกว่า 150 cm^{-1} นั้นแสดงถึงความสัมพันธ์ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่ตำแหน่ง A [68-70] สำหรับรามานสเปกตรัมของ PZ ที่ได้นี้ปรากฏพีกที่เลขคลื่นประมาณ 207, 235, 285, 335, 345, 510 และ 545 cm^{-1} โดยพีกที่ 207 และ 235 cm^{-1} นั้นเป็นพีกของพันธะ O-Zr-O (O-B-O bending) สำหรับพีกที่ 285, 335 และ 345 cm^{-1} นั้นเป็นของ ZrO_2 ส่วนพีกที่ 501 และ 535 cm^{-1} นั้นแสดงถึงพันธะระหว่าง Zr-O (Zr-O stretching) [71, 72] สำหรับผลึกในระบบ PZ-PCoN นั้นเป็นการแทนที่ไอออนเซอร์โคเนียมที่

ตำแหน่ง B ด้วยไอออนของซิงค์และไนโอเบียม โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.02 \leq x \leq 0.06$ นั้น แสดงรูปแบบสเปกตรัมของรามานที่คล้ายกับ PZ ซึ่งแสดงว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบดังกล่าวนี้มี โครงสร้างเป็นออร์โทโรมบิกเช่นเดียวกับ PZ แต่เมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้นเป็น $x = 0.08-0.30$ พีกที่ $200-400$ และ $500-540 \text{ cm}^{-1}$ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน โดยพีกที่บริเวณดังกล่าว จะเกิดเป็นพีกเดี่ยวที่กว้างขึ้น และเลื่อนไปทางเลขคลื่นที่สูงขึ้น นอกจากนี้ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.20$ และ 0.30 นั้นมีความเข้มของพีกที่เลขคลื่นประมาณ $500-540 \text{ cm}^{-1}$ ลดลงอย่างมาก และจาก ข้อมูลที่ได้นี้แสดงว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสที่ $x = 0.08$ ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของผลึกในระบบ PZ-PCoN



รูปที่ 4.4 แสดงรูปแบบรามาสเปกโทรสโกปีของผลึก $(1-x)$ PZ- x PCoN

4.1.3 ผลการตรวจสอบทางกายภาพของเซรามิก PZ-PCoN

4.1.3.1 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของเซรามิก PZ-PCoN

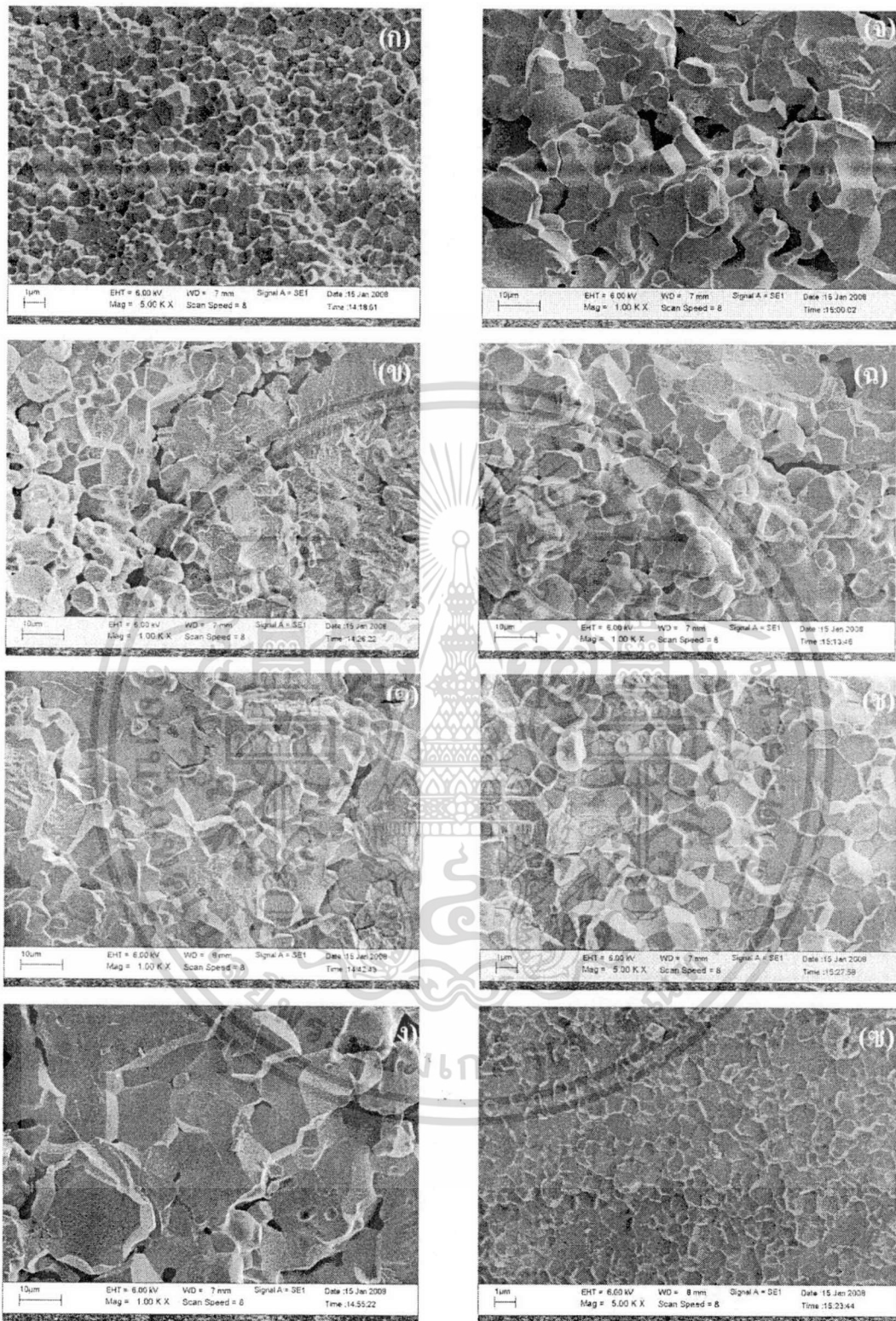
นำเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ มาตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงดังรูปที่ 4.5 ซึ่งเป็นภาพบริเวณรอยหักของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ จากรูปพบว่าไม่มีเกรนที่เป็นเฟสไพโรคลอไรต์ในทุก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัดส่วนองค์ประกอบ เนื่องจากเกรนของเฟสไพโรคลอรันั้นจะมีลักษณะที่ต่างออกไปโดยจะมีลักษณะเป็นรูปพีระมิด หรือเป็นรูปทรงสามเหลี่ยม และจากภาพถ่ายที่ได้นี้ไม่พบเกรนที่มีรูปร่างดังกล่าว ดังนั้นแสดงว่าไม่มีเฟสไพโรคลอรัเกิดขึ้นในสารประกอบ PZ-PCoN ที่เตรียมได้ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบ และการหักส่วนใหญ่เกิดขึ้นที่บริเวณขอบเกรนแสดงให้เห็นว่าที่บริเวณขอบเกรนนั้นมีความแข็งแรงน้อยกว่าเกรน ทำให้เมื่อมีการแตกหรือหักของเซรามิก PZ-PCoN จึงเกิดการที่ที่บริเวณขอบเกรนเป็นส่วนใหญ่ และเมื่อพิจารณาขนาดเกรนของเซรามิก PZ-PCoN ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบพบว่า ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.1$ นั้นขนาดเกรน จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PCoN เพิ่มขึ้น แต่เมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 20 และ 30 โดยโมลขนาดเกรนจะเล็กลงตามลำดับ ซึ่งการโตของเกรนที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.1$ นั้นเนื่องจากความเป็นระเบียบและความเสถียรของโครงสร้างผลึกของ PZ นั้นถูกรบกวนเมื่อมีการเจือไอออน Co^{2+} และ Nb^{5+} ที่สัดส่วนองค์ประกอบของ PCoN ต่ำๆ ลงไปในระบบ ซึ่งแทนที่ Zr^{4+} ด้วยไอออน Co^{2+} และ Nb^{5+} นั้นจะทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนในผลึก (Oxygen vacancy) ทำให้ช่องว่างออกตะฮีดรอลที่เกิดจากออกซิเจนนั้นเกิดการผิดรูปไปซึ่งจะส่งผลต่อความเสถียรโครงสร้างผลึกของ PZ ทำให้เกิดการโตที่ผิดปกติของเกรน (Abnormal grain growth หรือ AGG) [73] แต่เมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มขึ้นกว่าร้อยละ 10 โดยโมลสารประกอบ PZ-PCoN นั้นจะเกิดเป็นสารละลายของแข็งได้โดยสมบูรณ์ โดยระบบผลึกนั้นจะเปลี่ยนจากออร์โทโรมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอลเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มขึ้น ซึ่งผลึกจะมีการโตตามปกติเช่นเดียวกับ PZ โดยผลที่ได้นี้สอดคล้องกับข้อมูลจาก XRD นอกจากนี้ผลที่ได้ยังคล้ายกับผลที่เกิดในระบบ $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ [47] สำหรับขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกในระบบ PZ-PCoN นั้นอยู่ในช่วง 0.74-11.70 ไมโครเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

สัดส่วนองค์ประกอบ	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
$x = 0.00$	1.67 ± 0.14
$x = 0.02$	6.79 ± 0.18
$x = 0.04$	7.75 ± 0.23
$x = 0.06$	11.70 ± 0.15
$x = 0.08$	6.63 ± 0.09
$x = 0.10$	6.11 ± 0.12
$x = 0.20$	1.26 ± 0.08
$x = 0.30$	0.74 ± 0.10



รูปที่ 4.5 แสดงลักษณะของเกรนบริเวณรอยหักของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ
 ต่างๆ (ก) $x = 0.00$ (ข) $x = 0.02$ (ค) $x = 0.04$ (ง) $x = 0.06$ (จ) $x = 0.08$ (ฉ) $x = 0.10$
 (ช) $x = 0.20$ และ (ซ) $x = 0.30$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.3.2 ผลการตรวจสอบความหนาแน่นของเซรามิก PZ-PCoN

เมื่อนำเซรามิก PZ-PCoN ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ตามเงื่อนไขที่กำหนด คือ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °C มาตรวจสอบหาค่าความหนาแน่นด้วยหลักการแทนที่น้ำ และเปรียบเทียบกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎี โดยเป็นร้อยละความหนาแน่นของเซรามิก PZ-PCoN แสดงดังตารางที่ 4.3 จากผลการคำนวณที่ได้ พบว่าแนวโน้มของค่าความหนาแน่นของเซรามิกนั้นไม่สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของ PCoN อาจเนื่องมาจากปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ธรรมชาติของสารแต่ละชนิด และการสูญเสียองค์ประกอบของตะกั่วในเซรามิกระหว่างการเผาซินเตอร์ เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีความหนาแน่นน้อย ซึ่งร้อยละความหนาแน่นของเซรามิก นั้นอยู่ในช่วง 81.2-97.2 โดยทั่วไปนั้นความหนาแน่นของเซรามิกที่สามารถนำไปวัดสมบัติทางไฟฟ้าได้นั้นจะมีค่าประมาณร้อยละ 92 ขึ้นไป แต่ค่าที่คำนวณได้นี้ส่วนใหญ่มีค่าต่ำกว่าร้อยละ 90 ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากความผิดพลาดในขั้นตอนการชั่งน้ำหนักของเซรามิก

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าร้อยละความหนาแน่นของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

สัดส่วนองค์ประกอบ	ร้อยละความหนาแน่นของเซรามิก
$x = 0.00$	97.2 ± 0.11
$x = 0.02$	81.2 ± 0.25
$x = 0.04$	84.0 ± 0.18
$x = 0.06$	87.0 ± 0.16
$x = 0.08$	90.2 ± 0.09
$x = 0.10$	86.1 ± 0.22
$x = 0.20$	84.5 ± 0.14
$x = 0.30$	86.1 ± 0.26

4.1.3.3 ผลการตรวจสอบค่าการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์ของเซรามิก PZ-PCoN

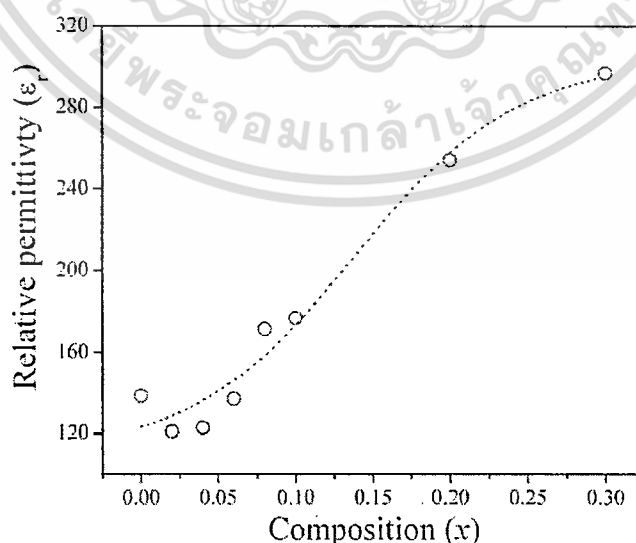
นำเซรามิก PZ-PCoN ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ตามเงื่อนไขที่กำหนด คือ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °C มาตรวจสอบค่าร้อยละการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์ โดยการวัดปริมาตรของเซรามิกก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ โดยร้อยละการหดตัวนั้นแสดงในตารางที่ 4.4 จากการทดลองพบว่าแนวโน้มของค่าการหดตัวที่ได้นั้นไม่สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบของ PCoN ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ธรรมชาติของสารแต่ละชนิด และการสูญเสียองค์ประกอบของตะกั่วในเซรามิกระหว่างการเผาซินเตอร์ เป็นต้น ซึ่งร้อยละการหดตัวของเซรามิกนั้นอยู่ในช่วง 1.2-16.7

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าร้อยละการหดตัวของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

สัดส่วนองค์ประกอบ	ร้อยละการหดตัวของเซรามิก
$x = 0.00$	16.7 ± 0.02
$x = 0.02$	5.2 ± 0.01
$x = 0.04$	5.6 ± 0.04
$x = 0.06$	6.6 ± 0.01
$x = 0.08$	7.4 ± 0.02
$x = 0.10$	6.9 ± 0.01
$x = 0.20$	5.9 ± 0.03
$x = 0.30$	7.0 ± 0.01

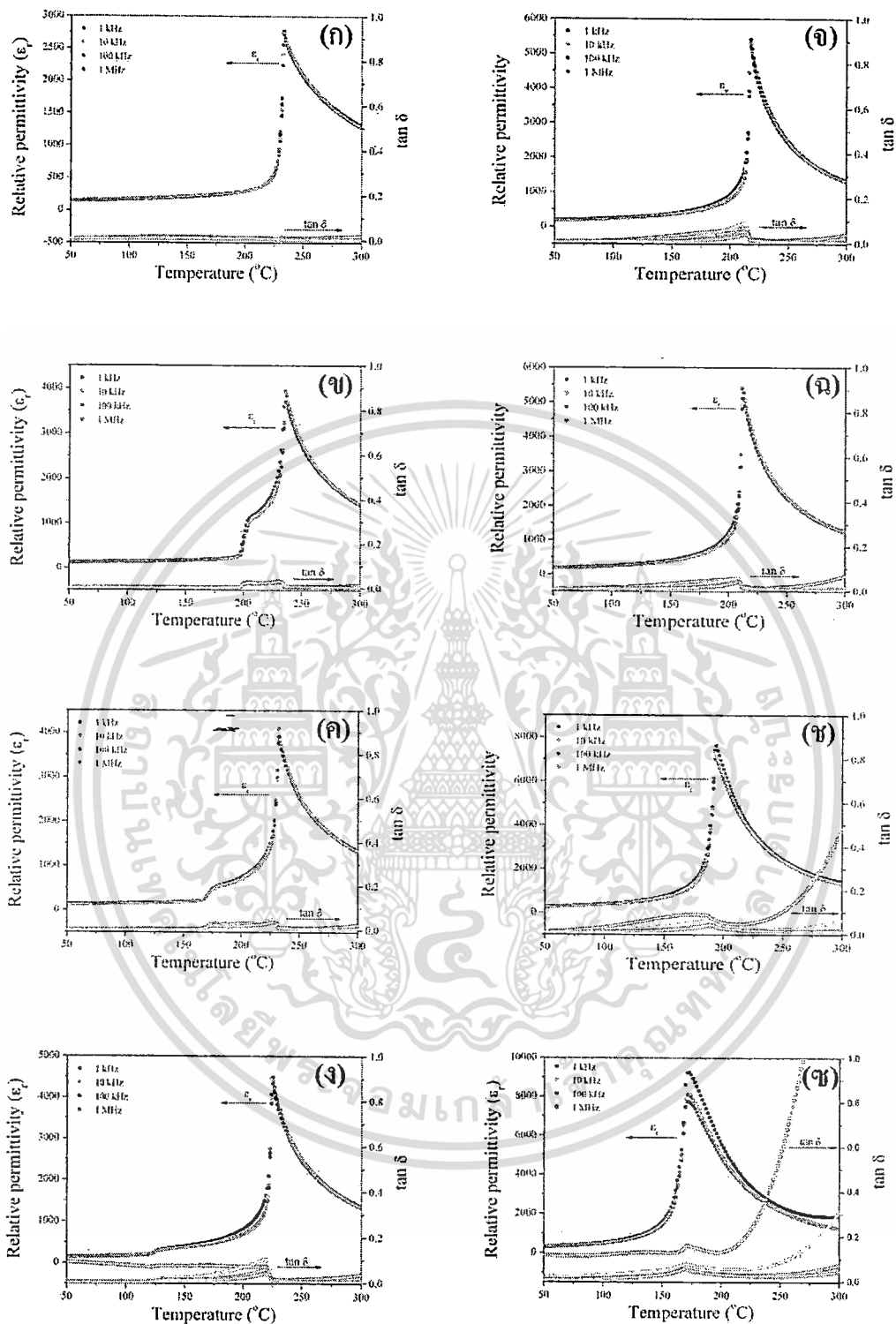
4.1.4 ผลการตรวจสอบทางไดอิเล็กทริก

เมื่อเตรียมเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ได้แล้ว นำมาตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก พบว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity หรือ ϵ_r) ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก PZ-PCoN นั้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN สูงขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.6 ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของ PCoN นั้นต่ำกว่า PZ ดังนั้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มขึ้นจึงส่งผลให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสมีแนวโน้มลดลงเข้าสู่ใกล้อุณหภูมิห้องมากขึ้น ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิกในระบบ PZ-PCoN จึงเพิ่มสูงขึ้นเมื่อมีปริมาณของ PCoN มากขึ้น



รูปที่ 4.6 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PCoN ที่อุณหภูมิห้อง

จากนั้นทำการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิห้องจนถึง 300 °C ที่ความถี่ต่างๆ ได้ผลดังรูปที่ 4.7 จากรูปเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ และค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (Dielectric loss หรือ $\tan\delta$) ที่ความถี่ต่างๆ กับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป จากผลการตรวจสอบนี้บอกถึงค่าอุณหภูมิและความถี่มีผลต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.00$ พีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะแหลม (Sharp peak) เนื่องจาก PZ นั้นมีการจัดเรียงโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ และมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เข้าใกล้ค่า 3,000 ที่อุณหภูมิประมาณ 237 °C โดยเกิดการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (AFE) ไปเป็นพาราอิเล็กทริก (PE) แสดงดังรูปที่ 4.7 (ก) ซึ่งสมบัติไดอิเล็กทริกของ PZ นี้จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ แต่จะไม่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ [74, 75] และเมื่อมีการเจือ PCoN ลงไปในสัดส่วนองค์ประกอบ $0.02 \leq x \leq 0.06$ พบว่าพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่ได้นั้นมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น 2 ช่วง ซึ่งแสดงว่ามีการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็นเฟสอื่นก่อนที่จะเปลี่ยนไปเป็น PE แสดงดังรูปที่ 4.7 (ข) – (ง) จากรูปจะเห็นว่าเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้น อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสทั้งสองช่วงนั้นจะลดลงเข้าใกล้อุณหภูมิห้องมากขึ้น โดยช่วงอุณหภูมิของเฟสกึ่งกลางที่เกิดขึ้นก่อนเปลี่ยนไปเป็น PE นั้นจะกว้างขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณของ PCoN ให้สูงขึ้นจนถึงร้อยละ 30 โดยโมล พบว่าพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะกว้างขึ้นและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์นั้นจะขึ้นกับความถี่ดังรูปที่ 4.7 (ซ) ซึ่งเป็นผลมาจากความเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกของ PCoN นั้นเอง โดยแนวโน้มของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิกในระบบ PZ-PCoN นี้มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้นถึงร้อยละ 30 โดยโมล และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจะลดลงเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้น โดยแนวโน้มของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบที่ความถี่ 10 kHz นั้นแสดงดังรูปที่ 4.8 ส่วนค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกนั้นพบว่ามีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มขึ้น และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ณ อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจะสูงขึ้น เนื่องจาก ณ อุณหภูมิที่ให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงมักจะมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเกิดขึ้นด้วย แสดงดังรูปที่ 4.7 (ก) - (ซ)

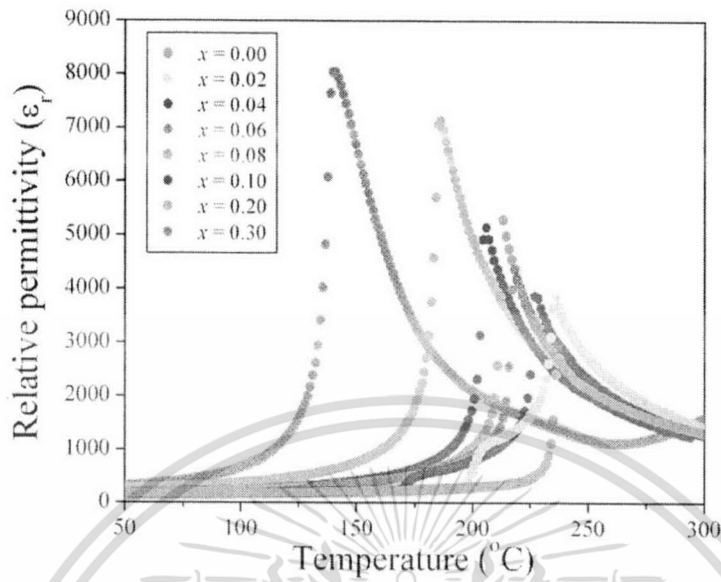


รูปที่ 4.7 แสดงผลของอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PCoN

(ก) $x = 0.00$ (ข) $x = 0.02$ (ค) $x = 0.04$ (ง) $x = 0.06$ (จ) $x = 0.08$ (ฉ) $x = 0.10$

(ช) $x = 0.20$ และ (ซ) $x = 0.30$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 แสดงผลของอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PCoN ที่ความถี่ 10 kHz

ตารางที่ 4.5 แสดงข้อมูลของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่ความถี่ 10 kHz โดยอุณหภูมิคูรีจะลดลงเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มขึ้น โดยค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มมากขึ้น

ตารางที่ 4.5 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZ-PCoN ที่ 10 kHz

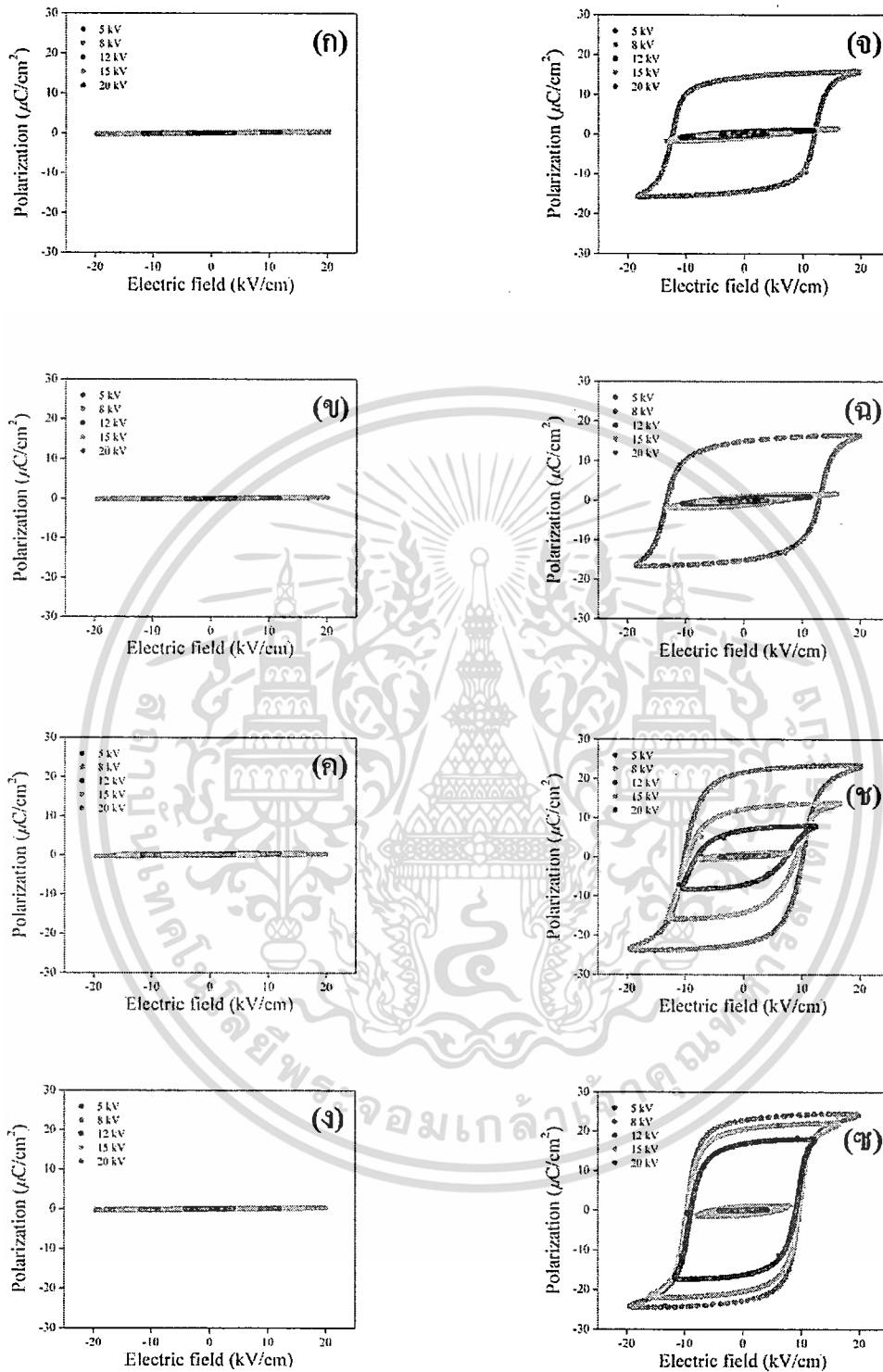
สัดส่วน องค์ประกอบ	อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (°C)		ϵ_r at T_{max}	$\tan \delta$ at T_{max}	$C \times 10^{-6}$ (°C)	ΔT_m (°C)
	ช่วงที่ 1	ช่วงที่ 2				
$x = 0.00$	-	238.0	2,730	0.0156	6.14	1.50
$x = 0.02$	211.9	236.2	3,850	0.0326	6.84	1.51
$x = 0.04$	175.2	232.2	3,860	0.0467	7.21	179
$x = 0.06$	131.3	225.3	4,370	0.1048	6.62	1.80
$x = 0.08$	-	218.2	5,280	0.0900	6.68	4.48
$x = 0.10$	-	213.0	5,140	0.0587	6.80	8.57
$x = 0.20$	-	194.2	7,130	0.0609	5.86	55.39
$x = 0.30$	-	173.1	8,050	0.0808	5.69	88.48

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.5 ผลการตรวจสอบทางเฟอร์โรอิเล็กทริก

เมื่อนำเซรามิก PZ-PCoN ในสัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.00-0.30$ มาตรวจสอบทางเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยการวัดวงวนฮิสเทอรีซิส ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก โดยตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ได้รับและค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.9 ซึ่งผลของศักย์ไฟฟ้าที่มีต่อค่าโพลาริเซชันนั้นแสดงในลักษณะของวงวนเรียกว่าวงวนฮิสเทอรีซิส จากรูปที่ 4.9 พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.00-0.06$ ยังไม่เกิดวงวนฮิสเทอรีซิสขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.9 (ก) – (ง) เนื่องจากทำการวัดที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิห้องนั้นเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบดังกล่าวมีสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสเป็นแบบวงวนคู่ (Double hysteresis loop) และต้องให้สนามไฟฟ้าสูงมากจึงจะเกิดวงวนฮิสเทอรีซิสแบบคู่ได้อย่างสมบูรณ์ แต่การให้สนามไฟฟ้าสูงๆ นั้นมีข้อจำกัดที่สำคัญคือจุดแตกหัก (Break down) ของเซรามิก เพราะเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าสูงๆ จะทำให้เซรามิกแตกก่อนที่จะเกิดวงวนฮิสเทอรีซิสได้อย่างสมบูรณ์ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของ PCoN เป็น $x = 0.08-0.30$ จะพบลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสที่สมบูรณ์ซึ่งมีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยม (Square loop) ซึ่งเป็นลักษณะของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติเมื่อให้สนามไฟฟ้าเท่ากับ 20 kV แสดงดังรูปที่ 4.9 (จ) – (ช) นอกจากนี้พบว่าเมื่อให้สนามไฟฟ้าสูงๆ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (P_r) ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (P_s) และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (E_c) โดยวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิกที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.08-0.30$ จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าสูงๆ เนื่องจากค่าโพลาริเซชันอิ่มตัวและค่าโพลาริเซชันคงเหลือเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้สูงขึ้นการเหนี่ยวนำให้เกิดโพลาริเซชันจะมากขึ้นจนถึงศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสจะเริ่มคงที่ เนื่องจากผลึกถูกเหนี่ยวนำให้เกิดการโพลาริเซชันจนเกือบทั้งหมด ส่วนค่าสนามไฟฟ้าบังคับนั้นค่อนข้างคงที่ ทั้งเนื่องจากที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำๆ นั้นจะเหนี่ยวนำให้ผลึกเกิดการโพลาริเซชันได้น้อยจึงทำให้วงวนฮิสเทอรีซิสที่ได้นั้นค่อนข้างเล็ก

และเมื่อทำการเปรียบเทียบลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ดังรูปที่ 4.10 พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.00-0.06$ นั้นยังไม่เกิดวงวนฮิสเทอรีซิสที่สมบูรณ์เนื่องจากค่าสนามไฟฟ้าที่ต่ำเกินไป แต่ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.08-0.30$ นั้นเกิดวงวนฮิสเทอรีซิสอย่างสมบูรณ์ โดยพบว่าเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มขึ้น ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ และค่าโพลาริเซชันอิ่มตัวของเซรามิกในระบบ PZ-PCoN มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากออร์โทโรมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอลของเซรามิกในระบบ PZ-PCoN นั้นลดลงเข้าใกล้อุณหภูมิห้องมากขึ้นเมื่อปริมาณ PCoN เพิ่มขึ้น ดังนั้นสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก PZ-PCoN จึงเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PCoN เพิ่มขึ้น

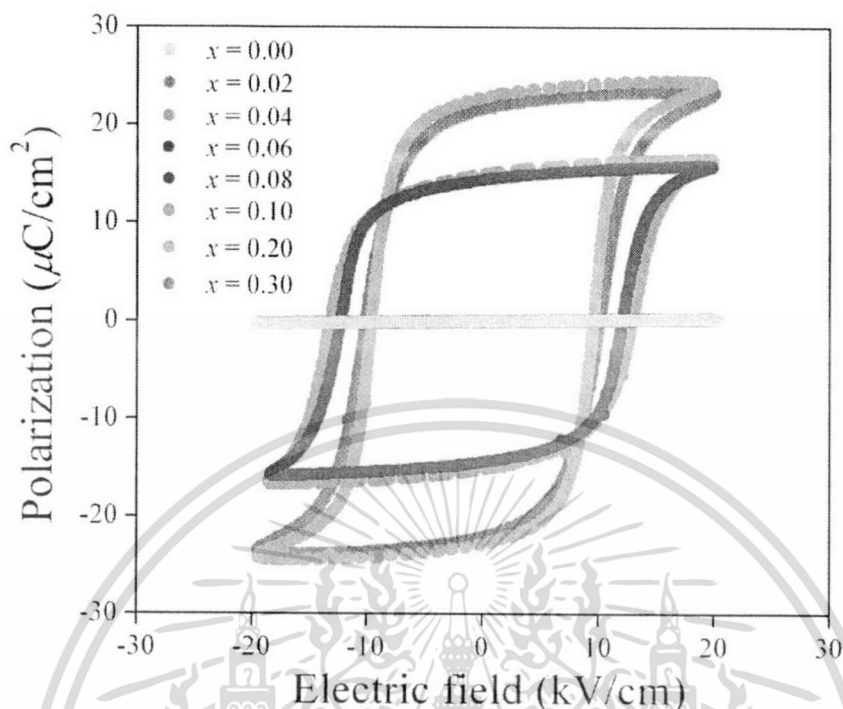


รูปที่ 4.9 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZ-PCoN ที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ

(ก) $x = 0.00$ (ข) $x = 0.02$ (ค) $x = 0.04$ (ง) $x = 0.06$ (จ) $x = 0.08$ (ฉ) $x = 0.10$

(ช) $x = 0.20$ และ (ซ) $x = 0.30$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

ส่วนค่าสนามไฟฟ้าบังคับนั้นมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ PCoN สูงขึ้น เนื่องจาก PCoN นั้นเป็นสารที่มีสมบัติเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกซึ่งค่าสนามไฟฟ้าบังคับของสารกลุ่มนี้ส่วนใหญ่จะมีค่าน้อย ดังนั้นเมื่อมีปริมาณของ PCoN สูงขึ้นจึงส่งผลให้ค่าสนามไฟฟ้าบังคับของเซรามิกในระบบ PZ-PCoN ลดลง โดยค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว และค่าสนามไฟฟ้าบังคับของเซรามิกในระบบ PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.08-0.30$ นั้นแสดงในตารางที่ 4.6

จากผลการวัดวงวนฮิสเทอรีซิสที่ได้นี้สามารถใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงที่พบในพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ได้ ซึ่งทำให้ทราบว่า การเปลี่ยนแปลง 2 ช่วงที่พบในพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์นั้นเป็นการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น FE และเปลี่ยนไปเป็น PE เมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี เนื่องจากลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสที่วัดที่อุณหภูมิห้องที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.08-0.30$ นั้นมีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยมซึ่งแสดงว่ามีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ สำหรับสัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.02-0.06$ นั้นที่อุณหภูมิห้องยังมีสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกอยู่ ซึ่งสอดคล้องกับผลทางไดอิเล็กทริกที่พีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์นั้นจะลดลงเข้าไปใกล้อุณหภูมิห้องมากขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.6 แสดงค่าโพลาริเซชันอิมิตัว (P_s) โพลาริเซชันคงเหลือ (P_r) และสนามไฟฟ้าบังคับ (E_c) ของเซรามิก PZ-PCoN ที่สนามไฟฟ้า 20 kV

สัดส่วนองค์ประกอบ	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	R_{sq}
$x = 0.00$	-	-	-	-
$x = 0.02$	-	-	-	-
$x = 0.04$	-	-	-	-
$x = 0.06$	-	-	-	-
$x = 0.08$	15.83	14.37	12.25	1.92
$x = 0.10$	16.71	14.97	13.08	1.88
$x = 0.20$	24.57	22.81	9.57	1.94
$x = 0.30$	23.95	21.68	10.11	1.88

และเพื่อยืนยันว่าการเปลี่ยนแปลงที่พบในพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์นั้นเป็นการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก AFE \rightarrow FE และ FE \rightarrow PE จึงนำไปตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC และทดสอบการขยายตัวทางความร้อนด้วยเครื่องไดลาโตมิเตอร์ เพราะวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นมีการเปลี่ยนแปลงอันดับหนึ่ง (First order phase transition) ดังนั้นเมื่อนำไปทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคดังกล่าวจะมีพีคของกาเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้น

4.1.6 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน

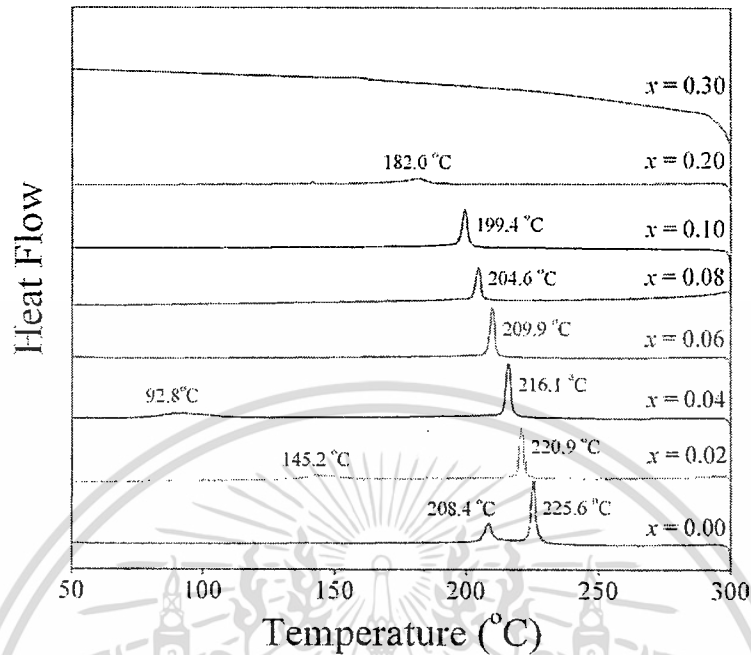
4.1.6.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC

เมื่อนำเซรามิก PZ-PCoN มาตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นสองช่วงเช่นเดียวกับการวัดสมบัติทางไดอิเล็กทริก โดยเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.06$ นั้นมีการเปลี่ยนเฟส จาก AFE \rightarrow FE และ FE \rightarrow PE เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ และเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้นอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสจะลดลงและพีคที่พบนั้นจะมีพื้นที่ใต้พีคลดลงเช่นกัน เนื่องจาก PCoN นั้นเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากอุณหภูมิแบบที่ละน้อย (Diffuse phase transition) ดังนั้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้นพื้นที่ใต้พีคจึงลดลง ซึ่งพื้นที่ใต้พีคนั้นจะบอกถึงพลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟส โดยอุณหภูมิและพลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสนั้นแสดงในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(1-x)\text{PZ}-x\text{PCoN}$ ในแต่ละสัดส่วน องค์ประกอบจากเทคนิค DSC

สัดส่วน องค์ประกอบ	อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (°C)		ΔH (J / g)	
	AFE→FE	FE→PE	AFE→FE	FE→PE
$x = 0.00$	208.4	225.6	1.19	2.63
$x = 0.02$	145.2	220.9	1.60	3.44
$x = 0.04$	92.8	216.1	1.71	3.47
$x = 0.06$	33.3	209.9	1.03	2.83
$x = 0.08$	-	204.6	-	2.78
$x = 0.10$	-	199.4	-	2.40
$x = 0.20$	-	182.0	-	1.20
$x = 0.30$	-	158.2	-	0.44

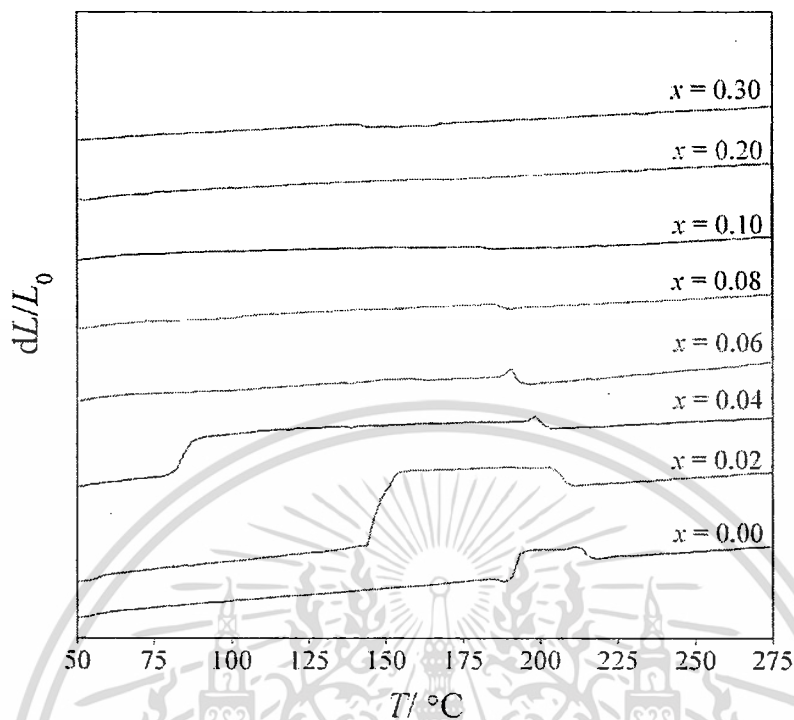
รูปที่ 4.11 แสดงผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของเซรามิก PZ-PCoN พบฟีกเอ็นโดเทอร์มิกสองฟีกที่ $0.0 \leq x < 0.08$ โดยฟีกที่อุณหภูมิต่ำกว่าเป็นการเปลี่ยนเฟสจาก AFE→FE ส่วนฟีกที่อุณหภูมิสูงกว่าเป็นการเปลี่ยนเฟสจาก FE→PE สำหรับ PZ นั้นจะแสดงฟีกเอ็นโดเทอร์มิกสองฟีกที่ 225.6 °C และ 208.4 °C สำหรับการเปลี่ยนเฟสจาก AFE→FE และ FE→PE ตามลำดับ ซึ่ง PZ นั้นสามารถเกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติได้ในช่วงอุณหภูมิที่อยู่ระหว่างเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกกับพาราอิเล็กทริกแต่เป็นช่วงที่แคบมาก โดยจะเกิดในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีประมาณ 10-25 °C โดยการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติของ PZ นั้นสามารถชักนำให้เกิดได้ โดยให้กระแสไฟฟ้า อุณหภูมิ หรือ ความดันอุทกสถิต (Hydrostatic pressure) [22, 26, 44] นอกจากนี้ยังพบว่าฟีกของการเปลี่ยนเฟสจาก AFE→FE และ FE→PE นั้นจะเลื่อนไปทางที่อุณหภูมิต่ำลงเข้าใกล้อุณหภูมิห้องมากขึ้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ x เพิ่มสูงขึ้นจนกระทั่ง $x \leq 0.08$ จะพบฟีกการเปลี่ยนเฟสจาก FE→PE เพียงฟีกเดียว นอกจากนี้ยังพบว่าช่วงอุณหภูมิที่เกิดเฟส FE นั้นจะกว้างขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN สูงขึ้น โดยช่วงกว้างของอุณหภูมิของเฟส FE มีค่าประมาณ 2.6 31.9 58.4 92.4 และ 133.2 °C สำหรับสัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.00$ 0.02 0.04 0.06 และ 0.08 ตามลำดับ และเมื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่ได้จากการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิที่ได้จาก DSC พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZ-PCoN แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบนั้นมีแนวโน้มไปทางเดียวกัน แต่มีค่าไม่เท่ากัน ทั้งนี้เป็นผลเนื่องจากอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิที่ใช้ในแต่ละเทคนิคนั้นไม่เท่ากัน



รูปที่ 4.11 แสดงผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของเซรามิก PZ-PCoN

4.1.6.2 ผลการตรวจสอบการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของเซรามิก PZ-PCoN

จากการตรวจสอบการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของเซรามิก PZ-PCoN ด้วยเครื่องไดลาโตมิเตอร์นั้น พบว่าเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ จะมีการเปลี่ยนแปลงดังรูปที่ 4.12 จากรูปพบว่า ในช่วงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสนั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น ซึ่งเซรามิกเกิดการขยายและหดตัวเนื่องจากอุณหภูมิ สังเกตได้จากลักษณะของพีคที่สูงขึ้นและต่ำลง โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่าพีคจะสูงขึ้นเนื่องจากการขยายตัวของเซรามิกซึ่งเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก AFE→FE ส่วนพีคที่ลดต่ำลงที่อุณหภูมิสูงกวานั้นเนื่องจากการหดตัวของเซรามิกที่เกิดการเปลี่ยนเฟสจาก FE→PE โดยช่วงอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงนี้จะกว้างขึ้นและมีความสูงของพีคลดลงเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งจะเห็นการเปลี่ยนแปลงนี้ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.0 \leq x \leq 0.08$ นอกจากนี้พีคที่แสดงการเปลี่ยนเฟสนี้จะเลื่อนไปทางอุณหภูมิที่ต่ำลงเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จากไดอิเล็กทริก และ DSC สำหรับอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงนั้นแสดงในตารางที่ 4.8 นอกจากนี้พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZ-PCoN แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ ที่ได้จากเทคนิคต่างๆ นั้นมีแนวโน้มไปทางเดียวกัน แต่มีค่าไม่เท่ากัน ทั้งนี้เป็นผลเนื่องจากอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิที่ใช้ในแต่ละเทคนิคนั้นไม่เท่ากัน



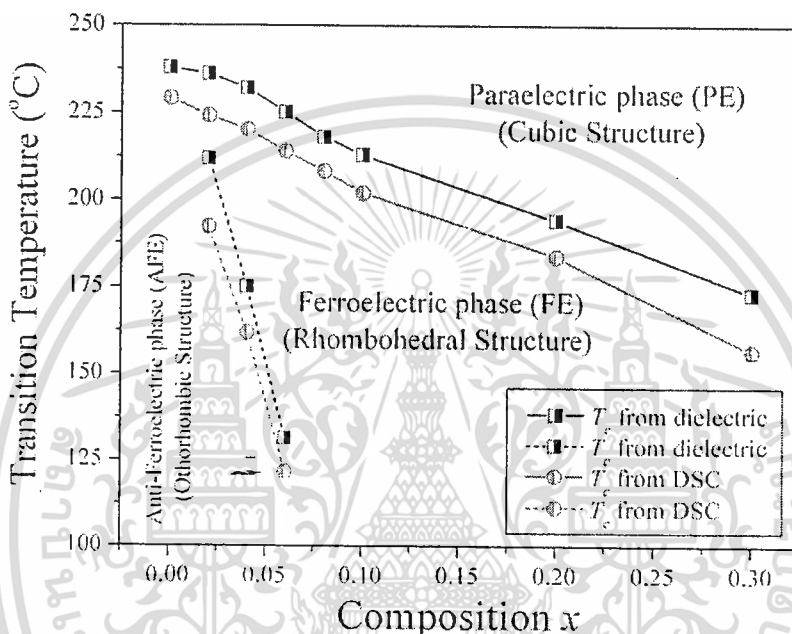
รูปที่ 4.12 แสดงผลวิเคราะห์ด้วยเครื่องไคลาโตมิเตอร์ของเซรามิก PZ-PCoN

ตารางที่ 4.8 แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(1-x)\text{PZ}-x\text{PCoN}$ ในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบที่ทดสอบด้วยเครื่องไคลาโตมิเตอร์

สัดส่วนองค์ประกอบ	อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ($^\circ\text{C}$)	
	AFE \rightarrow FE	FE \rightarrow PE
$x = 0.00$	190.9	215.7
$x = 0.02$	146.4	205.8
$x = 0.04$	84.9	200.8
$x = 0.06$	40.3	193.2
$x = 0.08$	-	188.4
$x = 0.10$	-	183.3
$x = 0.20$	-	166.1
$x = 0.30$	-	143.9

จากข้อมูลที่ได้จาก XRD ไคโอเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และ DSC สามารถสร้างแผนภาพเฟสของเซรามิกระบบ PZ-PCoN ได้ ดังรูปที่ 4.13 จากรูปจะเห็นว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสลดลง

เกือบเป็นเส้นตรงเมื่อ x เพิ่มขึ้น โดยแผนภาพเฟสนี้จะประกอบด้วยสามเฟสของผลึกในระบบนี้ คือ พาราอิเล็กทริกที่มีระบบผลึกเป็นลูกบาศก์ เฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีระบบผลึกเป็นรอมโบฮีดรอล และ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีระบบผลึกเป็นออร์โธโรมบิก จากแผนภาพเฟสที่ได้สามารถกล่าวได้ว่า ที่ปริมาณ PCoN ต่ำๆ คือ $x < 0.10$ นั้นมีระบบผลึกเป็นออร์โธโรมบิก และเปลี่ยนเป็นรอมโบฮีดรอลที่ x เข้าใกล้ 0.10



รูปที่ 4.13 แผนภาพแสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของ $(1-x)\text{PZ}-x\text{PCoN}$ เมื่อ $x = 0.0-0.3$

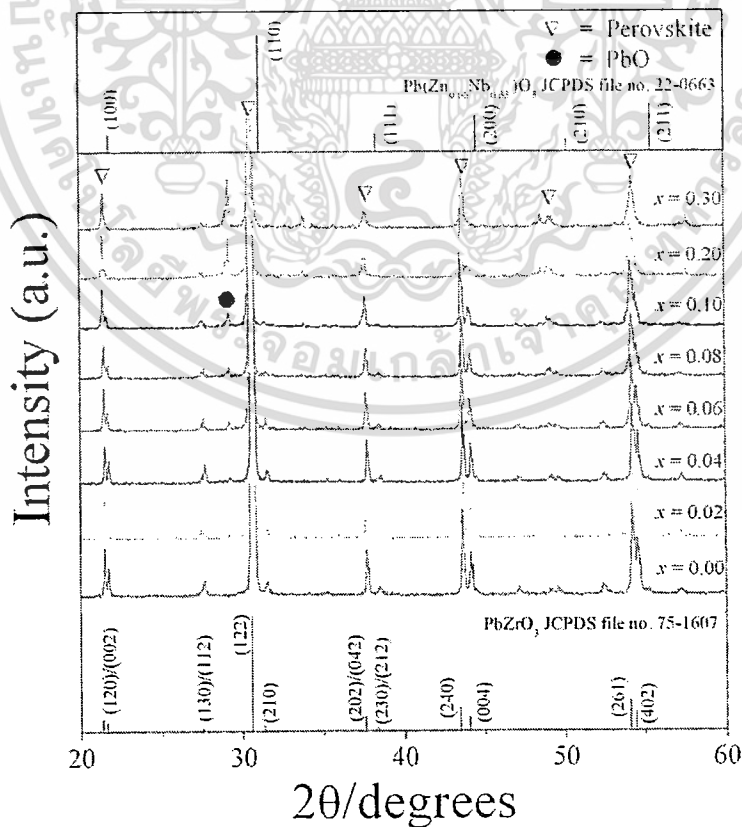
4.2 เลดเซอร์โคเนต-เลดซิงค์ไนโอเบต (PZ – PZN)

4.2.1 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

4.2.1.1 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึก PZ-PZN

เมื่อทำการเผาแคลไซน์ผงในระบบ $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$ เมื่อ $x = 0.00-0.30$ ตามเงื่อนไขที่กำหนด (เผาแคลไซน์ที่ช่วงอุณหภูมิ 750 ถึง 850 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นและลงอุณหภูมิ 20 °C/นาที) แล้วนำผลึกที่ได้มาทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึก และชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบเปลี่ยนไป แสดงดังรูปที่ 4.14 พบว่ารูปแบบ XRD ของผลึก PZ-PZN ที่ได้นั้นมีลักษณะตรงกับรูปแบบ XRD ของโครงสร้างเพรอฟสไกต์ แสดงโดยใช้สัญลักษณ์ “ ∇ ” โดยไม่พบเฟสไพโรคลออร์ แต่ยังคงพบว่ามี PbO ที่เป็นสารตั้งต้นเหลืออยู่ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.02-$

0.30 เนื่องจากการเตรียมผสม PZ-PZN นั้นจะเพิ่มปริมาณของ PbO ร้อยละ 2 โดยโมลในทุกสัดส่วนองค์ประกอบเพื่อป้องกันการระเหยของ PbO ในขณะที่ทำการเผาแคลไซน์ และเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้ผลึกที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์นั้นจะสูงขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.20$ นั้นมีระบบผลึกเป็นแบบออร์โทโรมบิก เนื่องจากมีรูปแบบ XRD สอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของ PbZrO_3 จากแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 75-1607 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นออร์โทโรมบิกที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ดังนี้ $a = 5.884 \text{ \AA}$ $b = 11.768 \text{ \AA}$ และ $c = 8.22 \text{ \AA}$ แต่เมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นเป็น $x = 0.30$ รูปแบบ XRD ที่ได้จะมีลักษณะใกล้เคียงกับรูปแบบของ $\text{Pb}(\text{Zn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66})\text{O}_3$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 22-0663 ที่มีโครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรอลที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ $a = 5.7419 \text{ \AA}$ ซึ่งผลึก PZ-PZN จะมีรูปแบบ XRD ใกล้เคียงกับสารประกอบ PZN จากแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 22-0663 มากขึ้นเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้น และเมื่อพิจารณาฟลักที่ระนาบ (111) และ (200) ทำให้ทราบว่าผลึก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.08-0.30$ มีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล และเนื่องจากผลึกที่มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอลนั้นมีด้าน $a = b = c$ และมุม $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ จึงส่งผลให้ฟลักที่ระนาบ (111) นั้นยอดฟลักมีการแยกออก แต่ฟลักที่ระนาบ (200) เป็นฟลักเดี่ยว

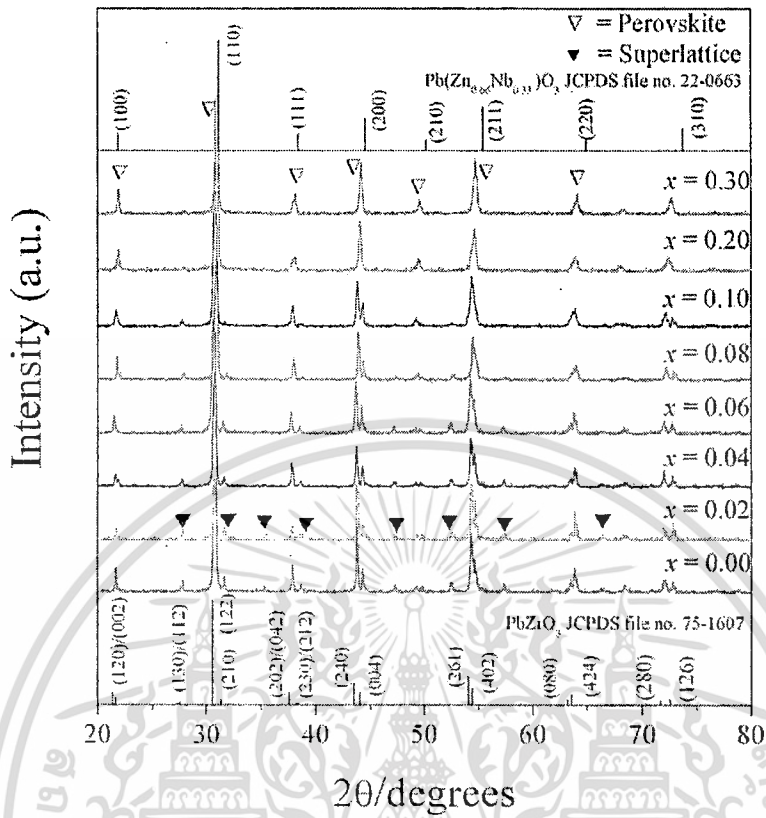


รูปที่ 4.14 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึก $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$

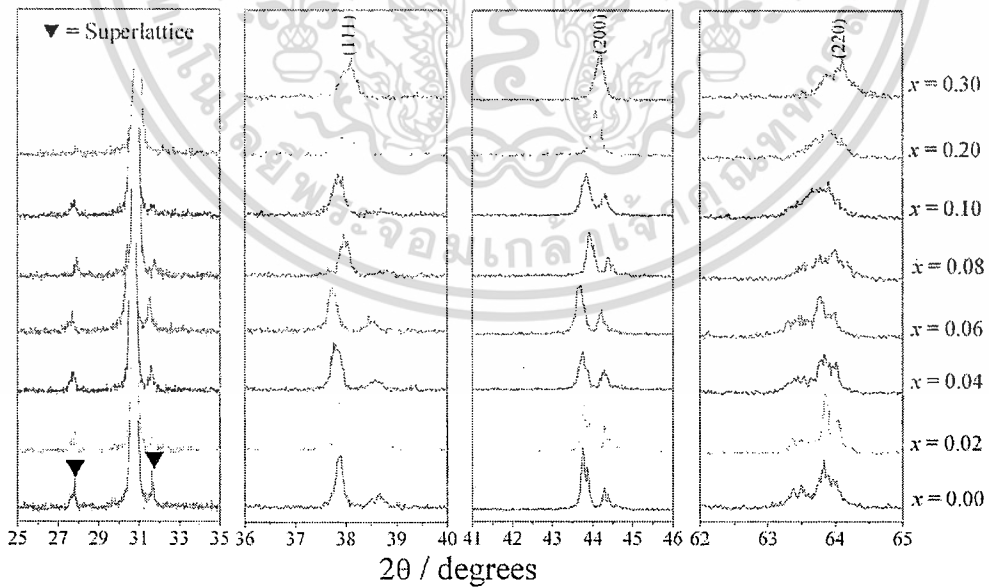
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.1.2 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZ-PZN

เมื่อนำเซรามิก (1-x)PZ-xPZN เมื่อ $x = 0.00-0.30$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ตามเงื่อนไข (เผาซินเตอร์ในช่วงอุณหภูมิ 1,200 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 5 °C/นาท) มาตรวจสอบโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นด้วย XRD ดังรูปที่ 4.15 พบว่าเซรามิกในระบบ PZ-PZN ที่เตรียมได้นั้นมีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์แสดงโดยใช้สัญลักษณ์ “ ∇ ” และไม่พบเฟสแปลกปลอมหรือเฟสไพโรคลอร์ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบ นอกจากนี้ PbO ที่เหลืออยู่หลังจากการเผาแคลไซน์นั้นยังระเหยออกไปหมดในขั้นตอนการเผาซินเตอร์นี้ โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.10$ นั้นมีระบบผลึกเป็นแบบออร์โทโรมบิก เนื่องจากมีรูปแบบ XRD สอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของ PbZrO_3 จากแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 75-1607 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นออร์โทโรมบิกที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ดังนี้ $a = 5.884 \text{ \AA}$ $b = 11.768 \text{ \AA}$ และ $c = 8.22 \text{ \AA}$ และเมื่อพิจารณารูปแบบ XRD ที่ได้พบว่ามีพีคซูเปอร์แลตทิซเกิดขึ้น เนื่องจากโครงสร้างออร์โทโรมบิกที่จัดเรียงอย่างเป็นระเบียบของ PZ ซึ่งซูเปอร์แลตทิซที่เกิดขึ้นนี้เป็นชนิด $\frac{1}{4} (h k l)$ เช่นเดียวกับเซรามิกในระบบ PZ-PCoN ดังแสดงในรูปที่ 4.15 โดยใช้สัญลักษณ์ “ \blacktriangledown ” แสดงตำแหน่งที่เกิดซูเปอร์แลตทิซชนิด $\frac{1}{4} (h k l)$ แต่เมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นเป็น $x = 0.20$ และ 0.30 รูปแบบ XRD ที่ได้จะมีลักษณะใกล้เคียงกับรูปแบบของ $\text{Pb}(\text{Zn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66})\text{O}_3$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 22-0663 ที่มีโครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรอลที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ $a = 5.7419 \text{ \AA}$ ซึ่งเซรามิก PZ-PZN จะมีรูปแบบ XRD ใกล้เคียงกับสารประกอบ PZN จากแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 22-0663 มากขึ้นเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้น และเมื่อพิจารณาค่าพีคที่ระนาบ (111) (200) และ (220) ทำให้ทราบว่าเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.10 < x \leq 0.30$ มีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล เพราะว่าพีคที่ระนาบ (111) และ (220) นั้นยอดพีคมีการแยกออก แต่พีคที่ระนาบ (200) นั้นเป็นพีคเดี่ยว เนื่องจากผลึกที่มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอลนั้นจะมีด้าน $a = b = c$ และมุม $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ แสดงดังรูปที่ 4.16 ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นระบบผลึกของเซรามิก PZ-PZN จะเปลี่ยนจากออร์โทโรมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอล นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อปริมาณ PZN เพิ่มขึ้นความเข้มของพีคซูเปอร์แลตทิซจะลดลงเนื่องจาก PZN นั้นมีสมบัติเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกซึ่งเป็นสารประกอบที่ไม่มีความเป็นระเบียบในโครงสร้าง ดังนั้นเมื่อมีปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นจึงส่งผลให้ความเป็นระเบียบในโครงสร้างผลึกของ PZ ลดลง โดยซูเปอร์แลตทิซจะหายไปเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PZN มากกว่าร้อยละ 10 โดยโมล



รูปที่ 4.15 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$



รูปที่ 4.16 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซูเปอร์แลตทิซชนิด $\frac{1}{4}(hkl)$ ระนาบ (111) (200) และ (220) ของเซรามิก PZ-PZN

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในระบบ PZ-PZN นั้นจะมีไอออน Pb^{2+} ($r = 1.630 \text{ \AA}$) อยู่ที่ตำแหน่ง A (A-site) และไอออน Zn^{2+} Nb^{5+} และ Zr^{4+} นั้นจะอยู่ที่ตำแหน่ง B (B-site) ของโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์ โดยรัศมีไอออนที่มากที่สุดที่ตำแหน่ง B ในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบของ $(1-x)PbZrO_3-xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ นั้นสามารถคำนวณได้จากสมการ 4.4

$$r_{B-site} = (1-x)[r_{Zr^{4+}}] + x\left[\frac{1}{3}r_{Zn^{2+}} + \frac{2}{3}r_{Nb^{5+}}\right] \quad (4.4)$$

เมื่อรัศมีไอออนของ Zn^{2+} Nb^{5+} และ Zr^{4+} คือ 0.880 0.780 และ 0.860 \AA ตามลำดับ [66] โดยทั่วไปแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์นั้นจะลดลงเมื่อ x เพิ่มขึ้น เนื่องจากไอออนของ $(Zn_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$ ที่มีขนาดเล็กกว่า ($r = 0.83 \text{ \AA}$) ไอออนเซอร์โคเนียม ($r = 0.86 \text{ \AA}$) ทำให้หน่วยเซลล์มีขนาดเล็กลงซึ่งเป็นไปตามกฎ Vegard [67] แต่จากผลที่ได้พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.02 \leq x \leq 0.06$ นั้นพีคจะเลื่อนไปทางมุมที่ต่ำกว่าแสดงว่าผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นถึงร้อยละ 6 โดยโมล แต่เมื่อปริมาณของ PZN สูงเกินร้อยละ 8 โดยโมลขนาดผลึกที่ได้นั้นมีขนาดเล็กลง ซึ่งเป็นผลที่เกิดจากรัศมีไอออนของ Zn^{2+} และ Nb^{5+} ที่เล็กกว่าขนาดไอออนที่ตำแหน่ง B แสดงดังรูปที่ 4.18 และที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.1 \leq x \leq 0.3$ พีคกลับเลื่อนไปทางมุมที่สูงขึ้นแสดงว่าผลึกมีขนาดเล็กลงตามลำดับ โดยขนาดผลึกของเซรามิก PZ-PZN นี้จะส่งผลต่อขนาดเกรน ด้วยเพราะหากผลึกมีขนาดใหญ่กว่าขนาดเกรนของเซรามิกจะใหญ่เช่นกัน โดยจะยืนยันผลของขนาดเกรนด้วยภาพถ่าย SEM ซึ่งจะกล่าวต่อไปในหัวข้อ 4.2.3.1

โดยค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และค่า r ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ $(1-x)PZ-xPZN$ นั้น สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับค่ามุม 2θ ในสมการที่ 4.2 และค่า r ในสมการที่ 4.3 แสดงในตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 แสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ $(1-x)PZ-xPZN$

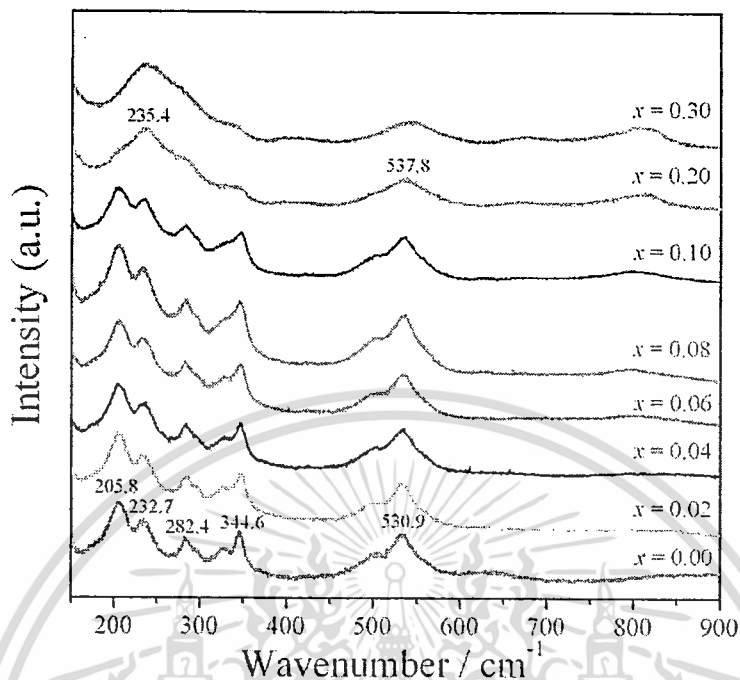
สัดส่วน องค์ประกอบ	โครงสร้าง ผลึก	r	แลตทิซพารามิเตอร์ (\AA)			ปริมาตรของ หน่วยเซลล์ (\AA^3)
			a	b	c	
$x = 0.00$	O	0.964	5.826 ± 0.069	11.731 ± 0.038	8.175 ± 0.058	558.76
$x = 0.02$	O	0.964	5.841 ± 0.080	11.696 ± 0.015	8.173 ± 0.056	558.30
$x = 0.04$	O	0.964	5.848 ± 0.083	11.700 ± 0.004	8.175 ± 0.049	559.35
$x = 0.06$	O	0.964	5.861 ± 0.038	11.719 ± 0.002	8.186 ± 0.026	562.20
$x = 0.08$	O	0.964	5.820 ± 0.115	11.675 ± 0.035	8.156 ± 0.069	554.14
$x = 0.10$	O	0.964	5.835 ± 0.065	11.675 ± 0.004	8.173 ± 0.069	556.80
$x = 0.20$	R	0.965	4.107	-	-	69.28
$x = 0.30$	R	0.966	4.095	-	-	68.67

จากการพิจารณาผลการคำนวณค่า ν ในตารางที่ 4.9 พบว่าค่า ν เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งค่า ν สำหรับโครงผลึกเพอโรฟสไกต์นั้นต้องการค่า ν ที่มีค่าเข้าใกล้ 1 มากที่สุด เนื่องจากการจัดเรียงอะตอมในอุดมคตินั้นจะมีค่า ν เท่ากับ 1 และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ในสมการที่ 4.3 พบว่าหากรัศมีไอออนที่ตำแหน่ง B มีค่ามากขึ้นค่า ν จะน้อยลง ส่งผลให้การจัดเรียงอะตอมภายในโครงผลึกเพอโรฟสไกต์ไม่แข็งแรง เนื่องจากไอออนที่ตำแหน่ง B มีขนาดใหญ่ทำให้เกิดแรงผลักภายในโครงผลึกเพอโรฟสไกต์ และหากรัศมีไอออนที่ตำแหน่ง B มีค่าน้อยลงจะส่งผลให้ค่า ν มีค่ามากกว่า 1 ซึ่งทำให้การจัดเรียงอะตอมภายในโครงผลึกเพอโรฟสไกต์ไม่แข็งแรงเช่นกัน เนื่องจากไอออนมีขนาดเล็กแรงในการยึดเหนี่ยวภายในโครงผลึกเพอโรฟสไกต์จึงน้อย

จากความสัมพันธ์ระหว่างค่า ν และปริมาณของ PZN ที่เพิ่มขึ้น พบว่าสารละลายของแข็งในระบบ PZ-PZN นั้นจะมีโครงสร้างผลึกเข้าใกล้ลูกบาศก์มากขึ้นเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ

4.2.2 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีของผงผลึก PZ-PZN

จากการนำผงผลึก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.00-0.30$ มาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี ดังรูปที่ 4.17 ซึ่งพีกที่เลขคลื่นต่างๆ นั้นแสดงถึงความสัมพันธ์ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่ตำแหน่ง A [68-70] และรามานสเปกตรัมของ PZ ที่ได้นั้นปรากฏพีกที่เลขคลื่นประมาณ 207, 235, 285, 335, 345, 510 และ 545 cm^{-1} โดยพีกที่ 207 และ 235 cm^{-1} นั้นเป็นพีกของพันธะ O-Zr-O (O-B-O bending) สำหรับพีกที่ 285, 335 และ 345 cm^{-1} นั้นเป็นของ ZrO_3 ส่วนพีกที่ 501 และ 535 cm^{-1} นั้นแสดงถึงพันธะระหว่าง Zr-O (Zr-O stretching) [75-72] ดังได้กล่าวมาแล้วในตอนต้น สำหรับผงผลึกในระบบ PZ-PZN นั้นเป็นการแทนที่ไอออนเซอร์โคเนียมที่ตำแหน่ง B ด้วยไอออนของซิงค์และไนโอเบียม โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.02 \leq x \leq 0.10$ นั้นแสดงรูปแบบสเปกตรัมของรามานที่คล้ายกับ PZ ซึ่งแสดงว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบดังกล่าวนี้มีโครงสร้างเป็นออร์โทโรมบิกเช่นเดียวกับ PZ แต่เมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นเป็น $x = 0.20$ และ 0.30 พีกที่ 200-400 และ 500-540 cm^{-1} จะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน โดยพีกที่บริเวณดังกล่าวจะเกิดเป็นพีกเดี่ยวที่กว้างขึ้น และเลื่อนไปทางเลขคลื่นที่สูงขึ้น นอกจากนี้ความเข้มของพีกที่เลขคลื่นประมาณ 500-540 cm^{-1} ลดลงอย่างมาก และจากข้อมูลที่ได้นี้แสดงว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสที่ $x = 0.20$ ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของผงผลึกในระบบ PZ-PZN

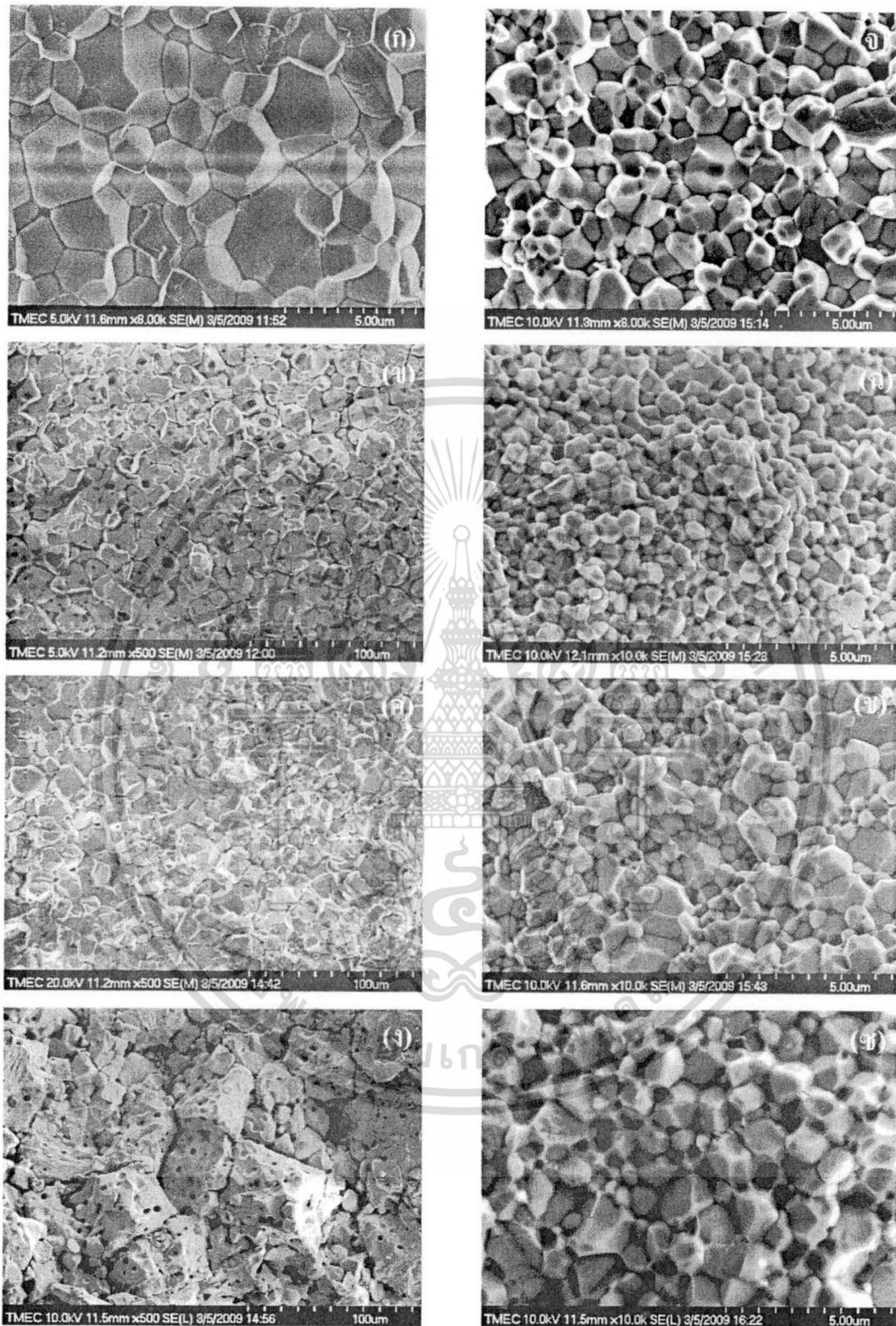


รูปที่ 4.17 แสดงรูปแบบรามาสเปกโทรสโกปีของผงผลึก (1-x) PZ-xPZN

4.2.3 ผลการตรวจสอบทางกายภาพของเซรามิก PZ-PZN

4.2.3.1 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของเซรามิก PZ-PZN

นำเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ มาตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงดังรูปที่ 4.18 ซึ่งเป็นภาพบริเวณรอยหักของเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ จากรูปพบว่าไม่มีเกรนที่เป็นเฟสไพโรคลอร์ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบ และการหักส่วนใหญ่เกิดขึ้นที่บริเวณขอบเกรนแสดงให้เห็นว่าที่บริเวณขอบเกรนนั้นมีความแข็งแรงน้อยกว่าเกรน ทำให้เมื่อมีการแตกหรือหักของเซรามิก PZ-PZN จึงเกิดที่บริเวณขอบเกรนเป็นส่วนใหญ่ และเมื่อพิจารณาขนาดเกรนของเซรามิก PZ-PZN ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบพบว่า ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.06$ นั้นขนาดเกรน จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PZN เพิ่มขึ้น แต่เมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มขึ้นเป็น $0.08 \leq x \leq 0.30$ โดยโมลขนาดเกรนจะเล็กลงตามลำดับ ซึ่งการโตของเกรนที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.06$ นั้นเกิดเนื่องจากความเป็นระเบียบและความเสถียรของโครงสร้างผลึกของ PZ นั้นถูกรบกวนเมื่อมีการเจือไอออน Zn^{2+} และ Nb^{5+} ที่สัดส่วนองค์ประกอบของ PZN ต่ำๆ ลงไปในระบบ ซึ่งการแทนที่ Zr^{4+} ด้วยไอออน Zn^{2+} และ Nb^{5+} นั้นจะทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนในผลึก



รูปที่ 4.18 แสดงลักษณะของเกรนบริเวณรอยหักของเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ (ก) $x = 0.00$ (ข) $x = 0.02$ (ค) $x = 0.04$ (ง) $x = 0.06$ (จ) $x = 0.08$ (ฉ) $x = 0.10$ (ช) $x = 0.20$ และ (ซ) $x = 0.30$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งการเกิดช่องว่างของออกซิเจนในโครงสร้างผลึกนั้นจะส่งผลให้ช่องว่างออกตะฮีดรอลที่เกิดจากออกซิเจนนั้นเกิดการผิกรูปไปทำให้ความเสถียร โครงสร้างผลึกของ PZ นั้นลดลงทำให้เกิดการโตที่ผิดปกติของเกรน (AGG) [73] เช่นเดียวกับเซรามิกในระบบ PZ-PCoN แต่เมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงกว่าร้อยละ 8 โดยโมลสารประกอบ PZ-PZN นั้นจะเกิดเป็นสารละลายของแข็งได้โดยสมบูรณ์และเกรนมีการโตแบบปกติ โดยระบบผลึกนั้นจะเปลี่ยนจากออร์โทโรมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอลเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มขึ้น โดยแนวโน้มของขนาดเกรนที่ได้จากการถ่ายภาพ SEM นั้นต่างจากผลที่ได้จาก XRD ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเตรียมตัวอย่างในการทำ XRD นั้นอาจวางตัวอย่างสูงหรือต่ำกว่าตัวรองรับสารตัวอย่าง (Holder) ซึ่งจะส่งผลต่อมุมตกกระทบของรังสีเอกซ์สำหรับขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกในระบบ PZ-PZN นั้นอยู่ในช่วง 0.54-27.50 ไมโครเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

สัดส่วนองค์ประกอบ	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
$x = 0.00$	1.67 ± 0.14
$x = 0.02$	11.96 ± 0.21
$x = 0.04$	12.22 ± 0.17
$x = 0.06$	27.50 ± 0.19
$x = 0.08$	1.02 ± 0.23
$x = 0.10$	0.54 ± 0.15
$x = 0.20$	0.77 ± 0.11
$x = 0.30$	1.04 ± 0.07

4.2.3.2 ผลการตรวจสอบความหนาแน่นของเซรามิก PZ-PZN

เมื่อ นำเซรามิก PZ-PZN ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ตามเงื่อนไขที่กำหนด คือ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1,200 °C มาตรวจสอบหาค่าความหนาแน่นด้วยหลักการแทนที่น้ำ และเปรียบเทียบกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎี โดยเป็นร้อยละความหนาแน่นของเซรามิก PZ-PZN แสดงดังตารางที่ 4.11 จากผลการคำนวณที่ได้แนวโน้มของค่าความหนาแน่นของเซรามิกนั้นไม่สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของ PZN ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ธรรมชาติของสารแต่ละชนิดและการสูญเสียองค์ประกอบของตะกั่วในเซรามิกระหว่างการเผาซินเตอร์ เป็นต้น ซึ่งร้อยละความหนาแน่นของเซรามิกนั้นอยู่ในช่วง 89.0-97.2 โดยทั่วไปนั้นความหนาแน่นของเซรามิกที่สามารถนำไปวัดสมบัติทางไฟฟ้าได้นั้นจะมีค่าประมาณร้อยละ 92 ขึ้นไป แต่ค่าที่คำนวณได้นี้ส่วนใหญ่มีค่า

ต่ำกว่าร้อยละ 90 เช่นเดียวกับเซรามิกในระบบ PZ-PCoN ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากความผิดพลาดในขั้นตอนการชั่งน้ำหนักของเซรามิก

ตารางที่ 4.11 แสดงค่าร้อยละความหนาแน่นของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

สัดส่วนองค์ประกอบ	ร้อยละความหนาแน่นของเซรามิก
$x = 0.00$	97.2 ± 0.11
$x = 0.02$	90.1 ± 0.21
$x = 0.04$	91.2 ± 0.26
$x = 0.06$	90.5 ± 0.30
$x = 0.08$	89.0 ± 0.13
$x = 0.10$	90.5 ± 0.09
$x = 0.20$	84.4 ± 0.16
$x = 0.30$	89.4 ± 0.14

4.2.3.3 ผลการตรวจสอบค่าการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์ของเซรามิก PZ-PZN

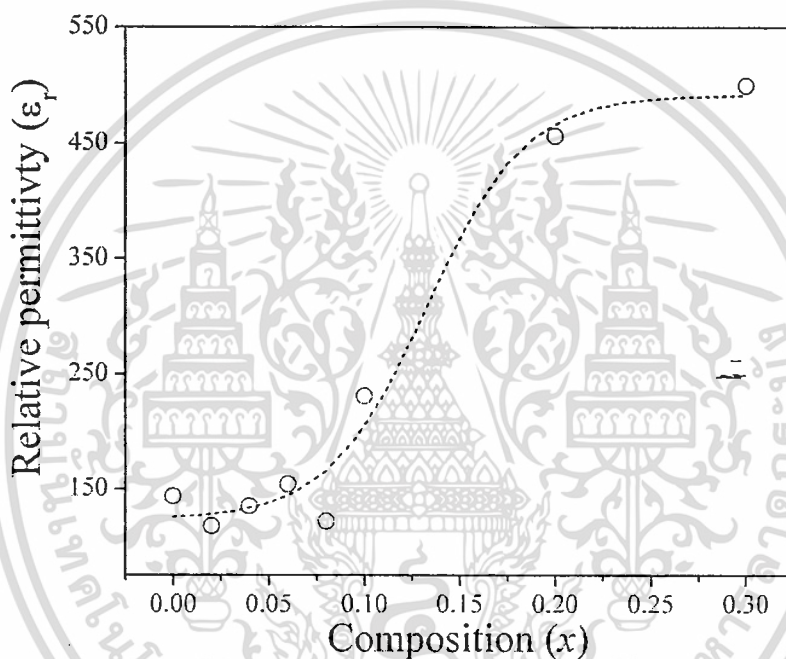
นำเซรามิก PZ-PZN ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ตามเงื่อนไขที่กำหนด คือ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ มาตรวจสอบค่าร้อยละการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์โดยการวัดปริมาตรของเซรามิกก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ โดยร้อยละการหดตัวนั้นแสดงในตารางที่ 4.12 จากการทดลองพบว่า แนวโน้มของค่าการหดตัวที่ได้นั้นไม่สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบของ PZN ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ธรรมชาติของสารแต่ละชนิด และการสูญเสียองค์ประกอบของตะกั่วในเซรามิกระหว่างการเผาซินเตอร์ เป็นต้น ซึ่งร้อยละการหดตัวของเซรามิกนั้นอยู่ในช่วง 16.5-19.9

ตารางที่ 4.12 แสดงค่าร้อยละการหดตัวของเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

สัดส่วนองค์ประกอบ	ร้อยละการหดตัวของเซรามิก
$x = 0.00$	16.7 ± 0.02
$x = 0.02$	19.7 ± 0.01
$x = 0.04$	19.1 ± 0.03
$x = 0.06$	17.8 ± 0.03
$x = 0.08$	19.1 ± 0.02
$x = 0.10$	18.7 ± 0.01
$x = 0.20$	19.9 ± 0.02
$x = 0.30$	16.5 ± 0.01

4.2.4 ผลการตรวจสอบทางไดอิเล็กทริก

เมื่อเตรียมเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ได้แล้ว นำมาตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก พบว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก PZ-PZN นั้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ PZN สูงขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.19 เนื่องจากอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของ PZN นั้นต่ำกว่า PZ ดังนั้นเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มขึ้นจึงส่งผลให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสมีแนวโน้มลดลงเข้าใกล้อุณหภูมิห้องมากขึ้น ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิกในระบบ PZ-PZN จึงเพิ่มสูงขึ้นเมื่อมีปริมาณของ PZN มากขึ้น



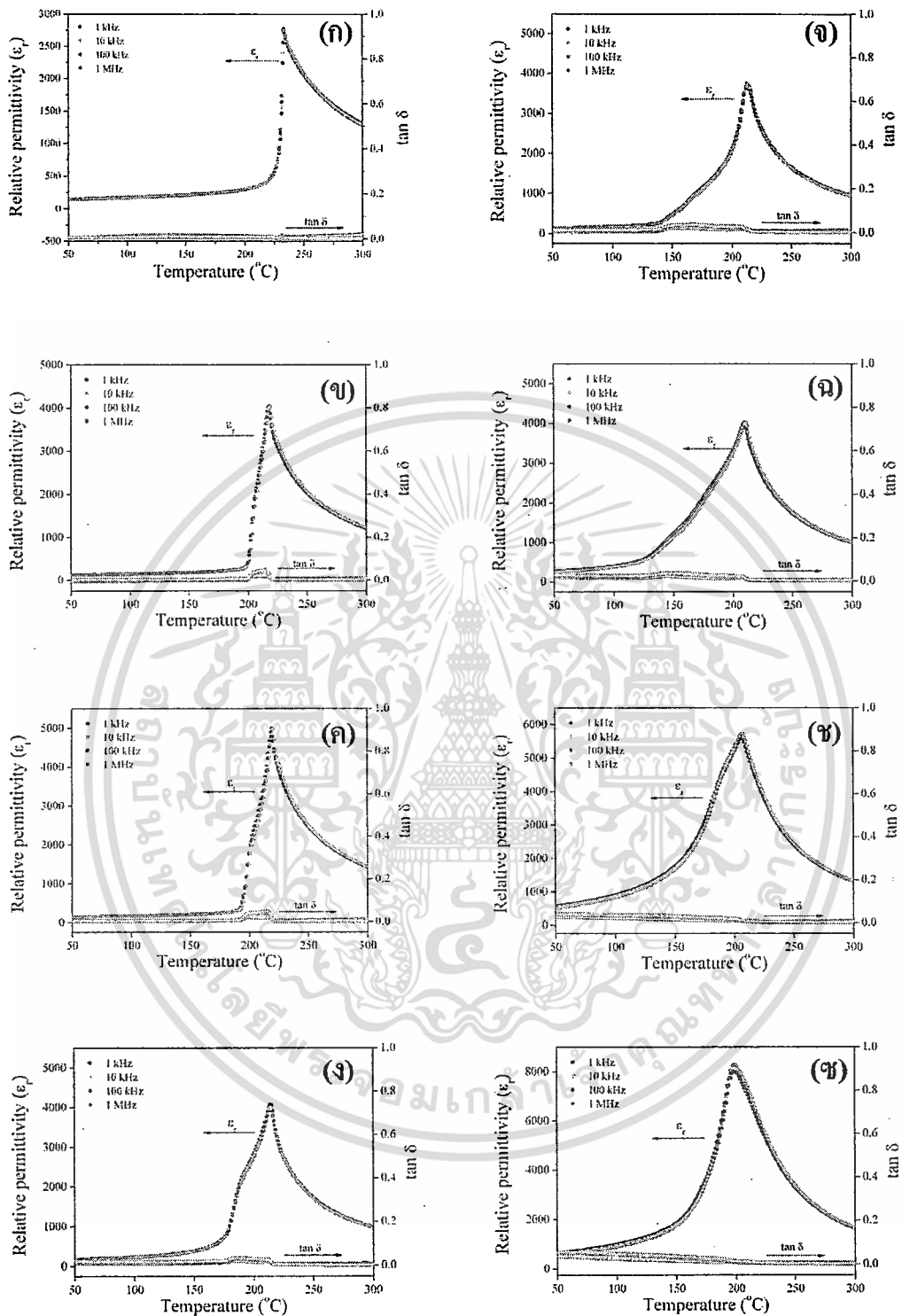
รูปที่ 4.19 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PZN ที่อุณหภูมิห้อง

จากนั้นทำการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิห้องจนถึง 300 °C ที่ความถี่ต่างๆ ได้ผลดังรูปที่ 4.20 จากรูปเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ และค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่ความถี่ต่างๆ กับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป จากผลการตรวจสอบนี้บอกถึงค่าอุณหภูมิและความถี่มีผลต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ จากรูปพบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.00$ พีกของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะแหลม เนื่องจาก PZ นั้นมีการจัดเรียงโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบและมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เข้าใกล้ค่า 3,000 ที่อุณหภูมิประมาณ 237 °C โดยเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก AFE → PE แสดงดังรูปที่ 4.20 (ก) ซึ่งสมบัติไดอิเล็กทริกของ PZ นี้จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ แต่จะไม่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ [74, 75] และเมื่อมีการเจือ PCoN ลงไปในสัดส่วนองค์ประกอบ $0.02 \leq x \leq 0.10$ พบว่าพีกของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่

ได้นั้นมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น 2 ช่วง ซึ่งแสดงว่ามีการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็นเฟสอื่นก่อนที่ จะเปลี่ยนไปเป็น PE แสดงดังรูปที่ 4.20 (ข) – (ค) จากรูปจะเห็นว่าเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้น อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสทั้งสองช่วงนั้นจะลดลงเข้าใกล้อุณหภูมิห้องมากขึ้น โดยช่วงอุณหภูมิ ของเฟสกึ่งกลางที่เกิดขึ้นก่อนเปลี่ยนไปเป็น PE นั้นจะกว้างขึ้นเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มขึ้น แต่ เนื่องจากช่วงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZ-PZN นั้นอยู่ในช่วงประมาณ 140-230 °C ซึ่งไม่ห่างกันมากเหมือนกับเซรามิกในระบบ PZ-PCoN (-30-230 °C) จึงทำให้เห็นการเปลี่ยนแปลง ไม่ชัดเจนเหมือนเซรามิกในระบบ PZ-PCoN และเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นจนถึงร้อยละ 30 โดยโมล พบว่าพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะกว้างขึ้นและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะขึ้นกับความถี่ ดังรูปที่ 4.20 (ข) ซึ่งเป็นผลมาจากความเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZN นั้นเอง โดย แนวโน้มของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิกในระบบ PZ-PZN นี้มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อ ปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นถึงร้อยละ 30 โดยโมล และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจะลดลงเมื่อ ปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้น โดยแนวโน้มของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบที่ ความถี่ 10 kHz นั้นแสดงดังรูปที่ 4.21 ส่วนค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกในแต่ละสัดส่วน องค์ประกอบนั้นพบว่ามีค่าไม่ต่างกันมาก นอกจากนี้ยังพบว่าค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ณ อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจะสูงขึ้น เนื่องจาก ณ อุณหภูมิที่ทำให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงมักจะมีค่า การสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเกิดขึ้นด้วย แสดงดังรูปที่ 4.20 (ก) - (ข) ซึ่งข้อมูลของค่าสภาพยอม สัมพัทธ์และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่ความถี่ 10 kHz นั้นแสดงดังตารางที่ 4.13

ตารางที่ 4.13 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZ-PZN ที่ 10 kHz

สัดส่วน องค์ประกอบ	อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (°C)		ϵ_r at T_{max}	$\tan \delta$ at T_{max}	$C \times 10^6$ (°C)	ΔT_m (°C)
	ช่วงที่ 1	ช่วงที่ 2				
$x = 0.00$	-	238.0	2,730	0.0156	6.14	1.50
$x = 0.02$	204.2	218.0	3,990	0.0388	6.70	1.25
$x = 0.04$	200.6	219.0	4,940	0.0378	5.90	1.30
$x = 0.06$	187.9	213.9	4,010	0.0258	8.84	2.05
$x = 0.08$	144.6	212.3	3,690	0.0252	8.98	16.80
$x = 0.10$	139.6	209.1	3,970	0.0207	8.20	18.19
$x = 0.20$	-	205.6	5,600	0.0168	6.40	17.49
$x = 0.30$	-	198.1	7,960	0.0142	5.05	14.12

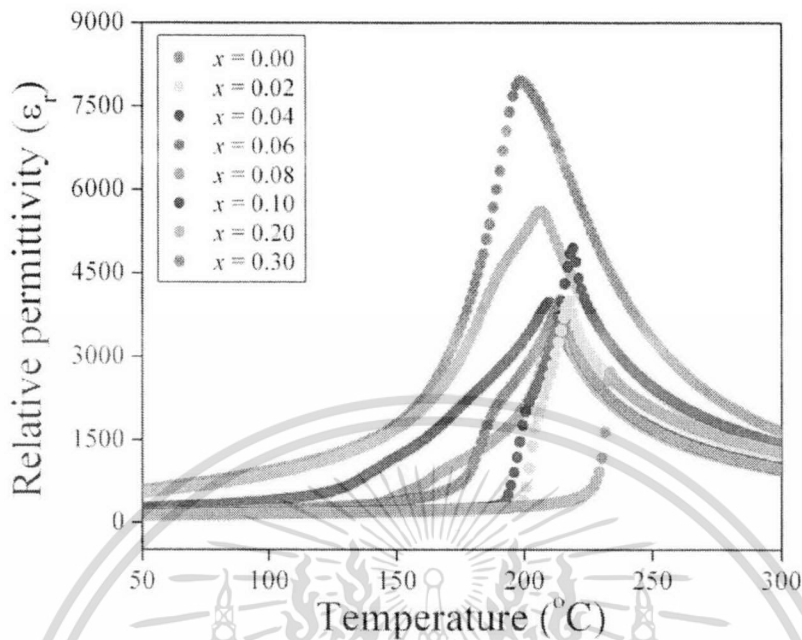


รูปที่ 4.20 แสดงผลของอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PZN

(ก) $x = 0.00$ (ข) $x = 0.02$ (ค) $x = 0.04$ (ง) $x = 0.06$ (จ) $x = 0.08$ (ฉ) $x = 0.10$

(ช) $x = 0.20$ และ (ซ) $x = 0.30$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.21 แสดงผลของอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PZN ที่ความถี่ 10 kHz

4.2.5 ผลการตรวจสอบทางเฟอร์โรอิเล็กทริก

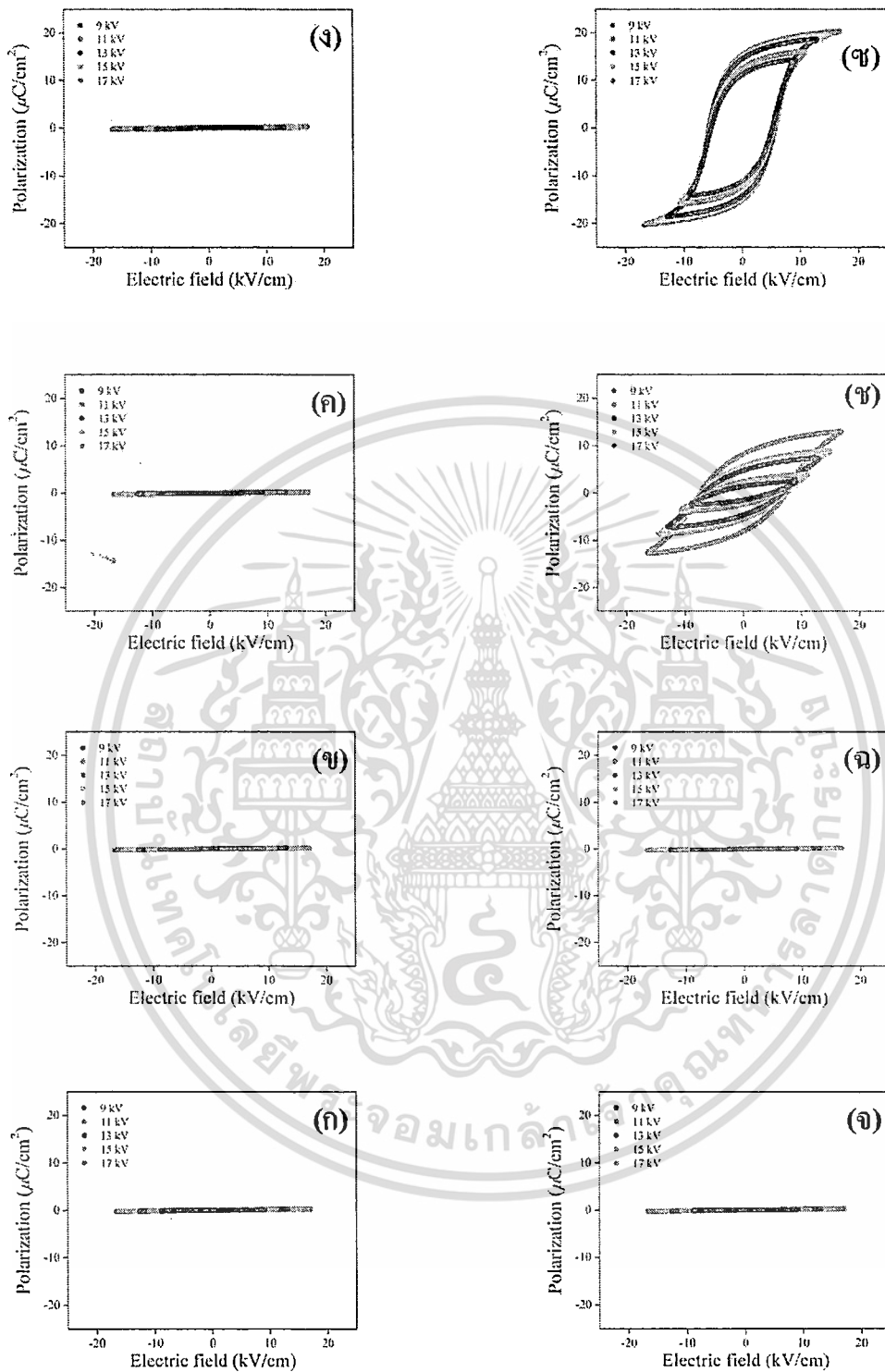
เมื่อนำเซรามิก PZ-PZN ในสัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.00-0.30$ มาตรวจสอบทางเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยการวัดวงวนฮิสเทอรีซิส ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก โดยตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ได้รับและค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.22 ซึ่งผลของศักย์ไฟฟ้าที่มีต่อค่าโพลาริเซชันนั้นแสดงในลักษณะของวงวนเรียกว่าวงวนฮิสเทอรีซิส จากรูปที่ 4.22 พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.00-0.10$ ยังไม่เกิดวงวนฮิสเทอรีซิสขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.22 (ก) – (ค) เนื่องจากทำการวัดที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิห้องนั้นเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบดังกล่าวมีสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสเป็นแบบวงวนคู่ และต้องให้สนามไฟฟ้าสูงมากจึงจะเกิดวงวนฮิสเทอรีซิสแบบคู่ได้อย่างสมบูรณ์ แต่การให้สนามไฟฟ้าสูงๆ นั้นมีข้อจำกัดที่สำคัญคือจุดแตกหักของเซรามิก เพราะเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าสูงๆ จะทำให้เซรามิกแตกก่อนที่จะเกิดวงวนฮิสเทอรีซิสได้อย่างสมบูรณ์ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของ PZN เป็น $x = 0.20$ และ 0.30 จะพบลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสที่สมบูรณ์ซึ่งมีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยม ซึ่งเป็นลักษณะของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ เมื่อให้สนามไฟฟ้าเท่ากับ 17 kV แสดงดังรูปที่ 4.22 (ข) – (ง) เมื่อให้สนามไฟฟ้าสูงขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (P_r) ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (P_s) และค่าสนามไฟฟ้า

บังคับ (E_c) โดยวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิกที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.20$ และ 0.30 จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น เนื่องจากค่าโพลาริเซชันอิมิตัวและค่าโพลาริเซชันคงเหลือเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้สูงขึ้นการเหนี่ยวนำให้เกิดโพลาริเซชันจะมากขึ้นจนถึงศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสจะเริ่มคงที่ เนื่องจากผลึกถูกเหนี่ยวนำให้เกิดการโพลาริเซชันจนเกือบทั้งหมด ส่วนค่าสนามไฟฟ้าบังคับนั้นค่อนข้างคงที่ ทั้งเนื่องจากที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ นั้นจะเหนี่ยวนำให้ผลึกเกิดการโพลาริเซชันได้น้อยจึงทำให้วงวนฮิสเทอรีซิสที่ได้นั้นค่อนข้างเล็ก

และเมื่อทำการเปรียบเทียบลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ดังรูปที่ 4.23 พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.00-0.10$ นั้นยังไม่เกิดวงวนฮิสเทอรีซิสที่สมบูรณ์เนื่องจากค่าสนามไฟฟ้าที่ต่ำเกินไป แต่ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.20$ และ 0.30 นั้นเกิดวงวนฮิสเทอรีซิสอย่างสมบูรณ์ โดยพบว่าเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มขึ้น ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ และค่าโพลาริเซชันอิมิตัวของเซรามิกในระบบ PZ-PZN มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากออร์โทโรมบิกไปเป็นรอมโบอีตรอลของเซรามิกในระบบ PZ-PZN นั้นลดลงเข้าใกล้อุณหภูมิห้องมากขึ้นเมื่อปริมาณ PZN เพิ่มขึ้น ดังนั้นสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก PZ-PZN จึงเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PZN เพิ่มสูงขึ้น

ส่วนค่าสนามไฟฟ้าบังคับนั้นมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ PZN สูงขึ้น เนื่องจาก PZN นั้นเป็นสารที่มีสมบัติเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกซึ่งค่าสนามไฟฟ้าบังคับของสารกลุ่มนี้ส่วนใหญ่จะมีค่าน้อย ดังนั้นเมื่อมีปริมาณของ PZN สูงขึ้นจึงส่งผลให้ค่าสนามไฟฟ้าบังคับของเซรามิกในระบบ PZ-PZN ลดลง โดยค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ค่าโพลาริเซชันอิมิตัว และค่าสนามไฟฟ้าบังคับของเซรามิกในระบบ PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.20$ และ 0.30 นั้นแสดงในตารางที่ 4.14

จากผลการวัดวงวนฮิสเทอรีซิสที่ได้นี้สามารถใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงที่พบในพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ได้ ซึ่งทำให้ทราบว่า การเปลี่ยนแปลง 2 ช่วงที่พบในพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์นั้นเป็นการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น FE และเปลี่ยนไปเป็น PE เมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี เนื่องจากลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสที่วัดที่อุณหภูมิห้องที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.20$ และ 0.30 นั้นมีลักษณะเข้าใกล้สี่เหลี่ยมซึ่งแสดงว่ามีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ สำหรับสัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.02-0.10$ นั้นที่อุณหภูมิห้องยังมีสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกอยู่ ซึ่งสอดคล้องกับผลทางไดอิเล็กทริกที่พีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะลดลงเข้าใกล้อุณหภูมิห้องมากขึ้นเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้น

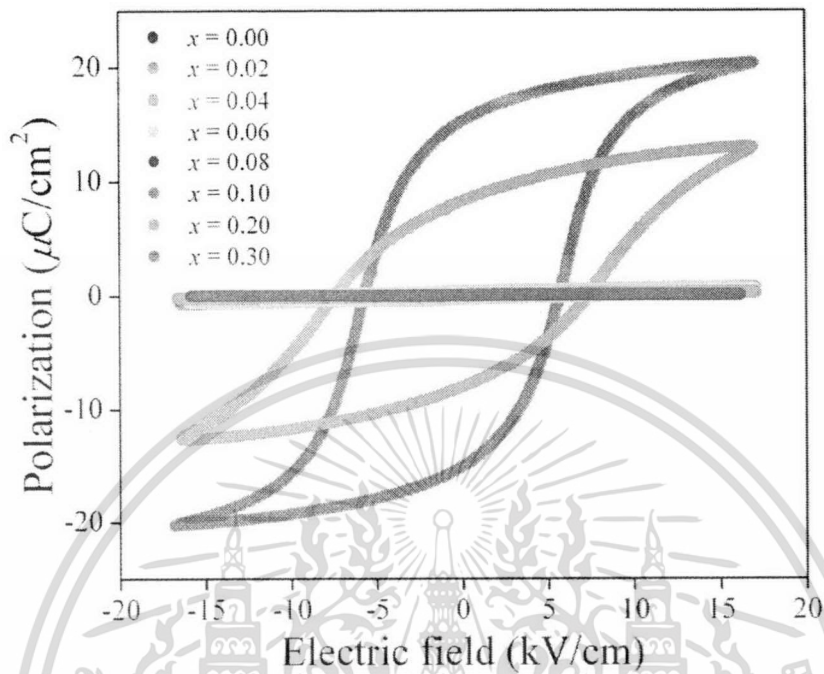


รูปที่ 4.22 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZ-PZN ที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ

(ก) $x = 0.00$ (ข) $x = 0.02$ (ค) $x = 0.04$ (ง) $x = 0.06$ (จ) $x = 0.08$ (ฉ) $x = 0.10$

(ช) $x = 0.20$ และ (ซ) $x = 0.30$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.23 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

ตารางที่ 4.14 แสดงค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (P_s) โพลาริเซชันคงเหลือ (P_r) และสนามไฟฟ้าบังคับ (E_c) ของเซรามิก PZ-PZN ที่สนามไฟฟ้า 17 kV

สัดส่วนองค์ประกอบ	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	R_{sq}
$x = 0.00$	-	-	-	-
$x = 0.02$	-	-	-	-
$x = 0.04$	-	-	-	-
$x = 0.06$	-	-	-	-
$x = 0.08$	-	-	-	-
$x = 0.10$	-	-	-	-
$x = 0.20$	13.00	8.21	7.42	1.71
$x = 0.30$	20.38	15.17	5.75	1.75

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.6 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของเซรามิก PZ-PZN

4.2.6.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC

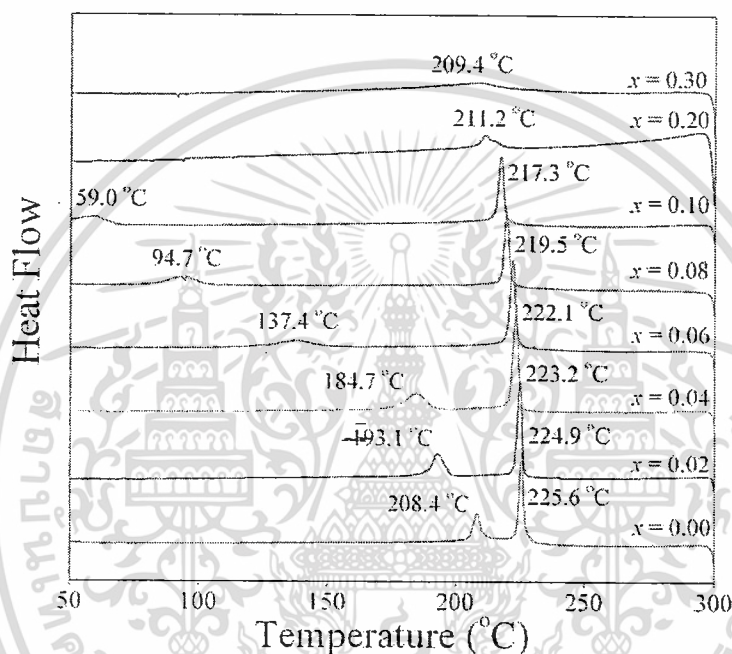
เมื่อนำเซรามิก PZ-PZN มาตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นสองช่วงเช่นเดียวกับการวัดสมบัติทางไดอิเล็กทริก โดยเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.10$ นั้นมีการเปลี่ยนเฟส จาก AFE \rightarrow FE และ FE \rightarrow PE เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ และเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสจะลดลงและพีคที่พบนั้นจะมีพื้นที่ใต้พีคลดลงเช่นกัน เนื่องจาก PZN นั้นเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากอุณหภูมิแบบที่ละน้อย ดังนั้นเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นพื้นที่ใต้พีคจึงลดลง ซึ่งพื้นที่ใต้พีคนั้นจะบอกถึงพลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสโดยอุณหภูมิและพลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสนั้นแสดงในตารางที่ 4.15

ตารางที่ 4.15 แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(1-x)$ PZ- x PZN ในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ

สัดส่วนองค์ประกอบ	อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (°C)		ΔH (J/g)	
	AFE \rightarrow FE	FE \rightarrow PE	AFE \rightarrow FE	FE \rightarrow PE
$x = 0.00$	208.4	225.6	1.19	2.63
$x = 0.02$	193.1	224.9	1.83	3.28
$x = 0.04$	184.7	223.2	1.62	3.28
$x = 0.06$	137.4	222.1	1.24	3.59
$x = 0.08$	94.7	219.5	1.38	3.32
$x = 0.10$	59.0	217.3	1.27	2.56
$x = 0.20$	-	211.2	-	1.51
$x = 0.30$	-	209.4	-	0.85

ซึ่งผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของเซรามิก PZ-PZN นั้นแสดงดังรูปที่ 4.24 โดยพบพีคเอ็นโดเทอร์มิกสองพีคที่ $0.00 \leq x \leq 0.10$ โดยพีคที่อุณหภูมิต่ำกว่าเป็นอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจาก AFE \rightarrow FE ส่วนพีคที่อุณหภูมิสูงกว่าเป็นอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจาก FE \rightarrow PE สำหรับ PZ นั้นจะแสดงพีคเอ็นโดเทอร์มิกสองพีคที่ 225.6 °C และ 208.4 °C สำหรับการเปลี่ยนเฟสจาก AFE \rightarrow FE และ FE \rightarrow PE ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าพีคของการเปลี่ยนเฟสจาก AFE \rightarrow FE และ FE \rightarrow PE นั้นจะเลื่อนไปทางที่อุณหภูมิต่ำลงเข้าใกล้อุณหภูมิห้องมากขึ้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ x เพิ่มสูงขึ้นจนกระทั่ง $x \leq 0.20$ จะพบพีคการเปลี่ยนเฟสจาก FE \rightarrow PE เพียงพีคเดียว

นอกจากนี้ยังพบว่าช่วงอุณหภูมิที่เกิดเฟส FE นั้นจะกว้างขึ้นเมื่อปริมาณของ PZN สูงขึ้น โดยช่วงกว้างของอุณหภูมิของเฟส FE ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.00$ 0.02 0.04 0.06 และ 0.08 มีค่าประมาณ 2.6 31.8 38.5 84.7 124.8 และ 158.3 °C ตามลำดับ และเมื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่ได้จากการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิที่ได้จาก DSC พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZ-PZN แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบนั้นมีแนวโน้มไปทางเดียวกัน แต่มีค่าไม่เท่ากัน ทั้งนี้เป็นผลเนื่องจากอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิที่ใช้ในแต่ละเทคนิคนั้นไม่เท่ากัน

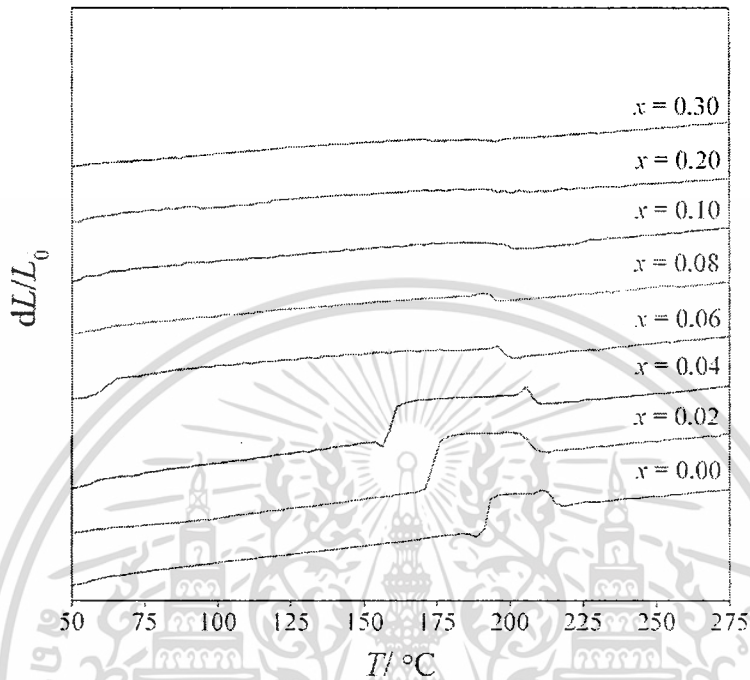


รูปที่ 4.24 แสดงผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของเซรามิก PZ-PZN

4.2.6.2 ผลการตรวจสอบการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของเซรามิก PZ-PZN

การตรวจสอบการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของเซรามิก PZ-PZN ด้วยเครื่องไดลาโตมิเตอร์ นั้น พบว่าเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ จะมีการเปลี่ยนแปลงดังรูปที่ 4.25 จากรูปพบว่า ในช่วงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสนั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น ซึ่งเซรามิกเกิดการขยายและหดตัวเนื่องจากอุณหภูมิ สังกัดได้จากลักษณะของพีคที่สูงขึ้นและต่ำลง โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่าพีคจะสูงขึ้นเนื่องจากการขยายตัวของเซรามิกซึ่งเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก AFE→FE ส่วนพีคที่ลดต่ำลงที่อุณหภูมิสูงกวานั้นเนื่องจากการหดตัวของเซรามิกที่เกิดการเปลี่ยนเฟสจาก FE→PE โดยช่วงอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงนี้จะกว้างขึ้นและมีความสูงของพีคลดลงเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มขึ้น ซึ่งจะเห็นการเปลี่ยนแปลงนี้ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.0 \leq x \leq 0.08$ นอกจากนี้พีคที่แสดงการ

เปลี่ยนเฟสนี้จะเลื่อนไปทางอุณหภูมิที่ต่ำลงเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จาก DSC สำหรับอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงนั้นแสดงในตารางที่ 4.16

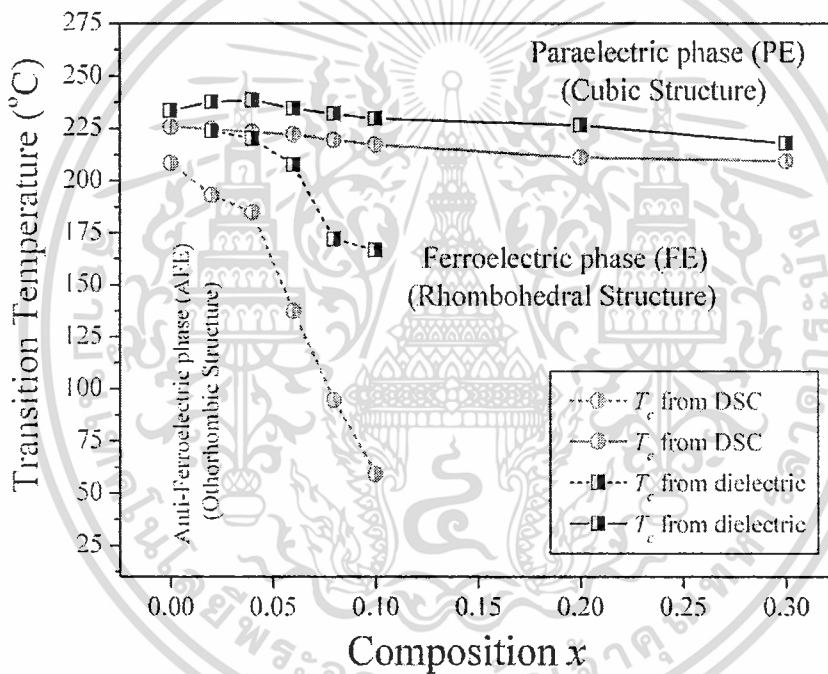


รูปที่ 4.25 แสดงผลวิเคราะห์ด้วยเครื่องโกลาโตมิเตอร์ของเซรามิก PZ-PZN

ตารางที่ 4.16 แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$ ในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบที่ทดสอบด้วยเครื่องโกลาโตมิเตอร์

สัดส่วนองค์ประกอบ	อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (°C)	
	AFE→FE	FE→PE
$x = 0.00$	190.9	215.7
$x = 0.02$	173.5	205.8
$x = 0.04$	158.7	208.3
$x = 0.06$	60.7	198.3
$x = 0.08$	-	193.4
$x = 0.10$	-	200.8
$x = 0.20$	-	193.4
$x = 0.30$	-	190.8

จากข้อมูลที่ได้จาก XRD ไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และ DSC นี้สามารถสร้างแผนภาพเฟสของเซรามิกระบบ PZ-PZN ได้ ดังรูปที่ 4.26 จากรูปจะเห็นว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสลดลงเกือบเป็นเส้นตรงเมื่อ x เพิ่มขึ้น แต่ช่วงการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมินั้นจะแคบกว่าเซรามิกในระบบ PZ-PCoN ทั้งนี้เนื่องจากช่วงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของ PZ-PZN นั้นแคบกว่า PZ-PCoN มาก จึงทำให้ช่วงอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนเฟสที่แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบนั้นใกล้เคียงกันมาก โดยแผนภาพเฟสนี้จะประกอบด้วยสามเฟสของผลึกในระบบนี้ คือ พาราอิเล็กทริกที่มีระบบผลึกเป็นลูกบาศก์ เฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีระบบผลึกเป็นรอมโบฮีดรอล และแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีระบบผลึกเป็นออร์โทโรมบิก จากแผนภาพเฟสที่ได้สามารถกล่าวได้ว่าที่ปริมาณ PZN ต่างๆ คือ $x \leq 0.10$ นั้นมีระบบผลึกเป็นออร์โทโรมบิก และเปลี่ยนเป็นรอมโบฮีดรอลที่ x เข้าใกล้ 0.20



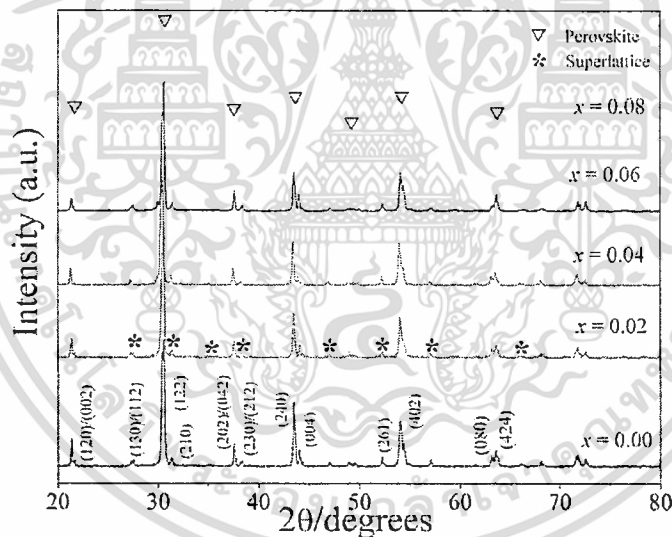
รูปที่ 4.26 แผนภาพแสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของ $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$ เมื่อ $x = 0.00-0.30$

4.3 เลดเซอร์โคเนต-เลดอิตเทรียมไนโอเบต (PZ – PYN)

4.3.1 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก PZ – PYN

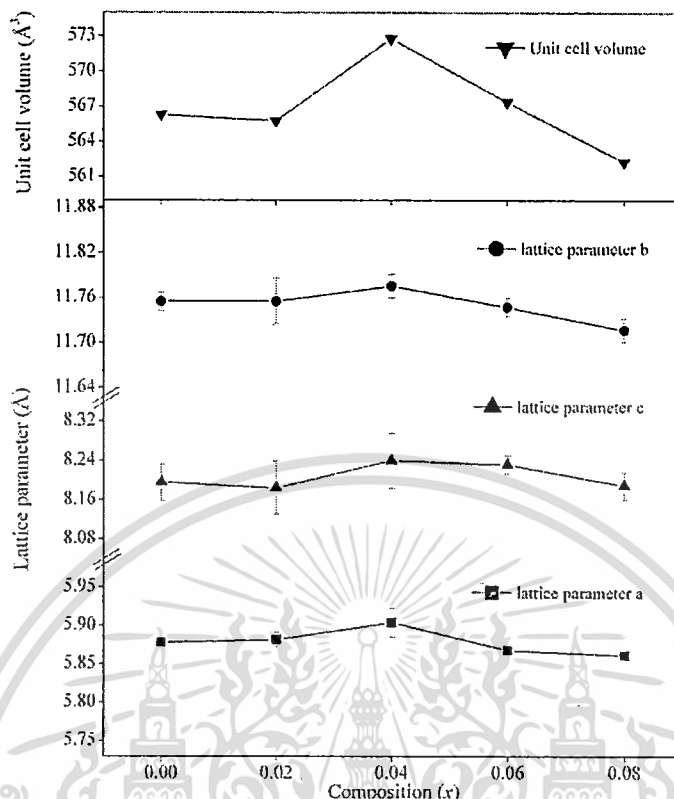
เมื่อนำเซรามิก $(1-x)\text{PZ}-x\text{PYN}$ เมื่อ $x = 0.00-0.08$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ตามเงื่อนไข (เผาซินเตอร์ในช่วงอุณหภูมิ $1,300^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ $5^\circ\text{C}/\text{นาท}$) มาตรวจสอบโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นด้วย XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.27 พบว่าลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสี

เอกซ์ของเซรามิกที่ทุกสัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.00 - 0.08$ นั้นแสดงเฟสเดียวของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ และไม่พบเฟสแปลกปลอมหรือเฟสไพโรคลอรัในทุกสัดส่วนองค์ประกอบ มีระบบผลึกเป็นแบบออร์โทโรมบิก เนื่องจากมีรูปแบบ XRD สอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของ PbZrO_3 จากเพิ่มข้อมูล JCPDS เลขที่ 75-1607 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นออร์โทโรมบิกที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ดังนี้ $a = 5.884 \text{ \AA}$ $b = 11.768 \text{ \AA}$ และ $c = 8.22 \text{ \AA}$ และเมื่อพิจารณารูปแบบ XRD ที่ได้พบว่ามีพีคเล็กๆ เกิดขึ้นเรียกว่าซูเปอร์แลตทิซ (Superlattice) เนื่องจากโครงสร้างออร์โทโรมบิกของ PZ นั้นมีความเป็นระเบียบอย่างมาก (Long-range ordered) ซึ่งซูเปอร์แลตทิซที่เกิดขึ้นนี้เป็นชนิด $\frac{1}{4} (h k l)$ เนื่องจากรังสีเอกซ์จะเกิดการเลี้ยวเบนเมื่อพบ 4 หน่วยเซลล์ที่มีการเอียงของช่องออกตะฮีดรอลของออกซิเจนเหมือนกัน โดยไม่เกิดการเปลี่ยนรูปร่างซึ่งตรงกับ Glazer [65] ดังแสดงในรูปที่ 4.27 โดยใช้สัญลักษณ์ "*" แสดงตำแหน่งที่เกิดซูเปอร์แลตทิซชนิด $\frac{1}{4} (h k l)$ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อปริมาณ PYN เพิ่มขึ้นความเข้มของพีคซูเปอร์แลตทิซจะลดลงซึ่งชี้ให้เห็นว่าเมื่อมีปริมาณของ PYN เพิ่มสูงขึ้นจึงส่งผลให้ความเป็นระเบียบในโครงสร้างผลึกของ PZ ลดลง



รูปที่ 4.27 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก (1-x) PZ-xPYN

จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับค่ามุม 2θ ในสมการที่ 4.2 สามารถหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ (1-x)PZ-xPYN ซึ่งผลการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และปริมาตรหน่วยเซลล์แสดงได้ดังรูปที่ 4.28



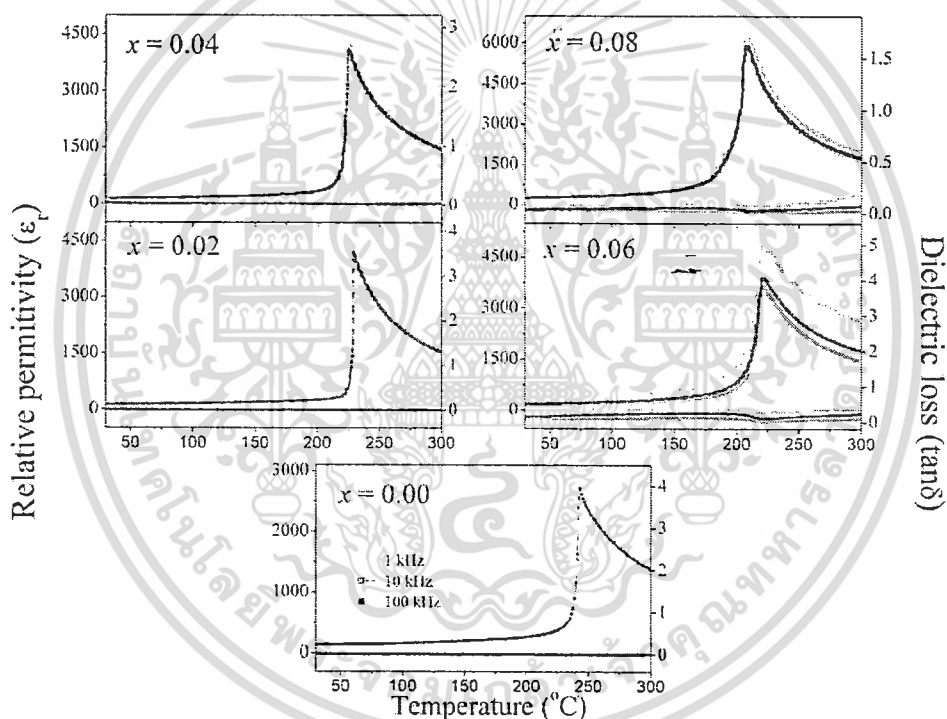
รูปที่ 4.28 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และปริมาตรหน่วยเซลล์ของเซรามิก (1-x) PZ-xPYN

จากการพิจารณาผลการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ในรูปที่ 4.28 พบว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าแลตทิซพารามิเตอร์เทียบกับสัดส่วนองค์ประกอบของ PYN เป็นไปอย่างไม่มีนัยสำคัญ ทั้งนี้เนื่องมาจากการแทนที่ของไอออน Y^{3+} ที่ตำแหน่งของไอออนบวกในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์สำหรับ PZ ไอออน Pb^{2+} ที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน 12 มีขนาดรัศมีไอออน 1.46 Å ส่วนไอออน Zr^{4+} ที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน 6 มีขนาดรัศมีไอออน 0.72 Å ดังนั้นในสารละลายของแข็ง (1-x)PZ-xPYN ไอออน Nb^{5+} มีเลขโคออร์ดิเนชัน 6 มีขนาดรัศมีไอออน 0.64 Å ซึ่งมีขนาดเล็กกว่า Zr^{4+} จะเข้าแทนที่ในตำแหน่งของไอออน Zr^{4+} ในขณะที่รัศมีไอออนของไอออน Y^{3+} ที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเป็น 12 และ 6 มีค่าเป็น 1.234 Å และ 0.900 Å ตามลำดับ ซึ่งมีขนาดระหว่างขนาดของไอออน Pb^{2+} และ Zr^{4+} ทำให้ไอออน Y^{3+} สามารถเข้าไปแทนที่ได้ทั้งในตำแหน่งของ Pb^{2+} และ Zr^{4+} จึงส่งผลให้แลตทิซพารามิเตอร์ และปริมาตรหน่วยเซลล์เกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นลงอย่างไม่มีนัยสำคัญเช่นเดียวกับที่พบในระบบอื่น [76, 77]

4.3.2 ผลการตรวจสอบทางไดอิเล็กทริก

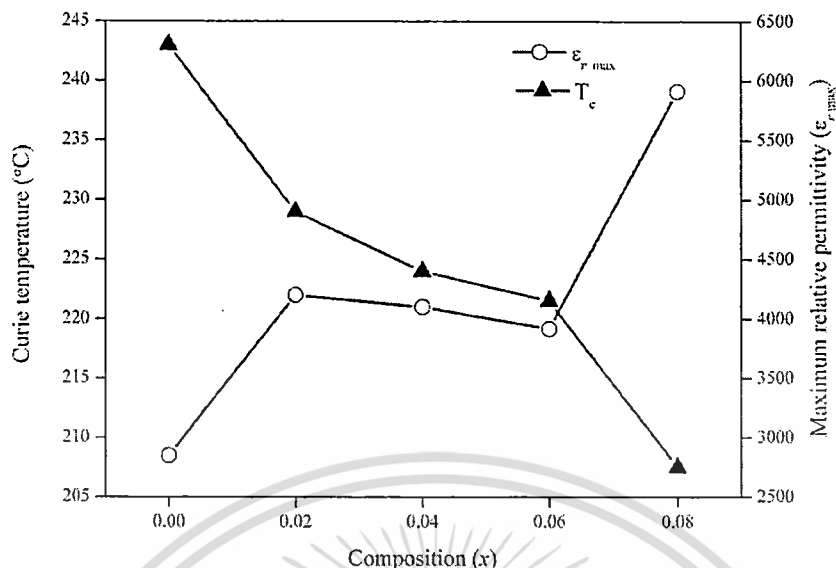
เมื่อเตรียมเซรามิก PZ-PYN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ได้แล้ว นำมาตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก ได้ผลดังรูปที่ 4.29 จากรูปเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่ความถี่ต่างๆ กับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป จากผลการตรวจสอบนี้บอกถึงค่าอุณหภูมิและความถี่

มีผลต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PYN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.00$ พีกของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะแหลม (Sharp peak) เนื่องจาก PZ นั้นมีการจัดเรียงโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ และมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เข้าใกล้ค่า 3,000 ที่อุณหภูมิประมาณ 243 °C โดยเกิดการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (AFE) ไปเป็นพาราอิเล็กทริก (PE) ซึ่งสมบัติไดอิเล็กทริกของ PZ นี้จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ แต่จะไม่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ [74, 75] และเมื่อมีการเจือ PYN ลงไปในสัดส่วนองค์ประกอบ $0.02 \leq x \leq 0.08$ พบว่าพีกของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่ได้นั้นมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นเพียง 1 ครั้ง ซึ่งน่าจะเกิดจากการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น PE เช่นเดียวกับ PZ บริสุทธิ์ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณของ PYN เพิ่มขึ้น พบว่าพีกของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะกว้างขึ้น



รูปที่ 4.29 แสดงผลของอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PYN

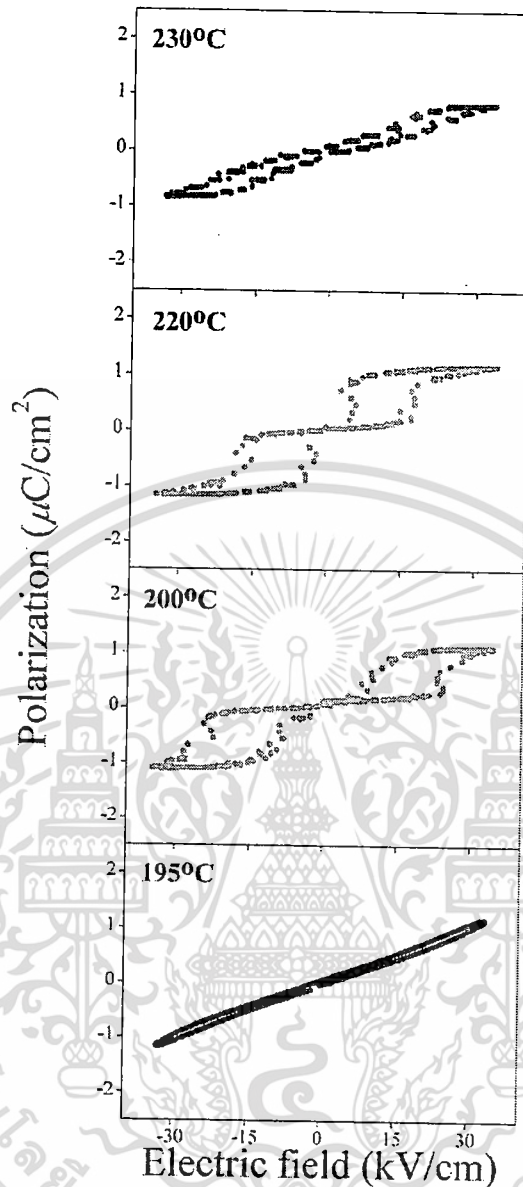
เมื่อนำค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสมาสร้างกราฟเทียบกับสัดส่วนองค์ประกอบ x พบว่าเมื่อปริมาณของ PYN เพิ่มอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจะลดลงเข้าใกล้อุณหภูมิห้องมากขึ้นเมื่อปริมาณ PYN เพิ่มขึ้น และที่ทุกสัดส่วนองค์ประกอบของ x จะมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดสูงกว่าของ PZ บริสุทธิ์ดังแสดงในรูปที่ 4.30



รูปที่ 4.30 กราฟแสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของ เซรามิก PZ-PYN เทียบกับสัดส่วนองค์ประกอบ

4.3.3 ผลการตรวจสอบทางเฟอร์โรอิเล็กทริก

เมื่อนำเซรามิก PZ-PYN มาตรวจสอบทางเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยการวัดวงวนฮิสเทอรีซิส ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก โดยตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ได้รับและค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้น ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.31 ซึ่งผลของศักย์ไฟฟ้าที่มีต่อค่าโพลาริเซชันของเซรามิก 0.96PZ-0.04PYN ที่อุณหภูมิต่างๆ จากรูปพบว่าที่อุณหภูมิ 195 °C ศักย์ไฟฟ้า 35 kV สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดโพลาริเซชันได้เพียงเล็กน้อย และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นถึง 200 °C พบว่าวงวนฮิสเทอรีซิสมีลักษณะเป็นวงวนฮิสเทอรีซิสคู่ซึ่งเป็นลักษณะของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก จากผลการวัดวงวนฮิสเทอรีซิสทำให้ยืนยันได้ว่าเฟสที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิที่มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดสูงเป็นเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิที่มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดสูงเป็นเฟสพาราอิเล็กทริกซึ่งมีลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสเป็นเส้นตรงมีความชัน



รูปที่ 4.31 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก 0.96PZ-0.04PYN ที่อุณหภูมิต่างๆ

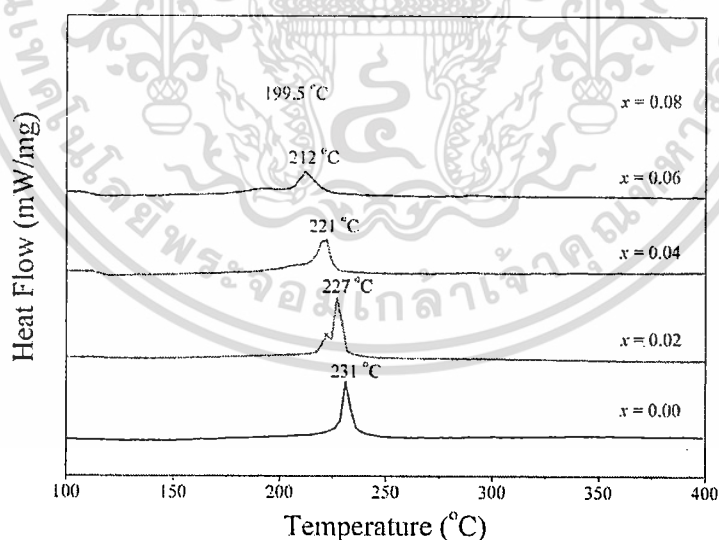
4.3.4 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC

เมื่อนำเซรามิก PZ-PYN มาตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นเพียง 1 ครั้ง เช่นเดียวกับการวัดสมบัติทางไดอิเล็กทริก โดยเซรามิก PZ-PYN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.08$ นั้นมีการเปลี่ยนเฟส จาก AFE \rightarrow PE เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น และเมื่อปริมาณของ PYN เพิ่มสูงขึ้นอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสจะลดลงและพีคที่พบนั้นจะมีพื้นที่ใต้พีคลดลง ซึ่งพื้นที่ใต้พีคนั้นจะบอกถึงพลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟส โดยอุณหภูมิและพลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสนั้นแสดงในตารางที่ 4.17

ตารางที่ 4.17 แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(1-x)\text{PZ}-x\text{PYN}$ ในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ

สัดส่วนองค์ประกอบ (x)	อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH (J g^{-1})
$x = 0.00$	231.0	4.0
$x = 0.02$	227.0	2.3
$x = 0.04$	221.0	2.2
$x = 0.06$	212.0	1.9
$x = 0.08$	199.5	0.9

ซึ่งผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของเซรามิก PZ-PYN นั้นแสดงดังรูปที่ 4.32 โดยพบพิกเอ็นโดเทอร์มิก 1 พิกที่ $0.00 \leq x \leq 0.08$ โดยเป็นพิกของการเปลี่ยนเฟสจาก AFE \rightarrow PE นอกจากนี้ยังพบว่าพิกของการเปลี่ยนเฟสจาก AFE \rightarrow PE นั้นจะเลื่อนไปทางที่อุณหภูมิต่ำลงเข้าใกล้อุณหภูมิห้องมากขึ้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ x เพิ่มสูงขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่ได้จากการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิที่ได้จาก DSC พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZ-PYN แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบนั้นมีแนวโน้มไปทางเดียวกัน แต่มีค่าไม่เท่ากัน ทั้งนี้เป็นผลเนื่องจากอัตราการจัดเรียงและลงของอุณหภูมิที่ใช้ในแต่ละเทคนิคนั้นไม่เท่ากัน



รูปที่ 4.32 แสดงผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของเซรามิก PZ-PYN

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 สรุปผลการทดลองของเซรามิกในระบบ PZ-PCoN

1. สามารถเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $(1-x)\text{PZ}-x\text{PCoN}$ ที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ได้ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์

2. เมื่อนำเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ มาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในแต่ละสัดส่วนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ PZ จนมีลักษณะคล้ายรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ PCoN และ โครงผลึกจะเปลี่ยนจากออร์โทโรมบิก เป็นรอมโบฮีดรอล เมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้น

3. จากข้อมูลทางไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และพฤติกรรมทางความร้อน พบว่าเซรามิกในระบบ PZ-PCoN มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ และจากเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติไปเป็นพาราอิเล็กทริก ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.10$ โดยที่อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงจะลดต่ำลงเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้น

4. จากข้อมูลทางไดอิเล็กทริก และพฤติกรรมทางความร้อน พบว่าเซรามิกในระบบ PZ-PCoN มีการเปลี่ยนเฟสจากการเปลี่ยนแปลงอันดับหนึ่ง (First order phase transition) ไปเป็นอันดับสอง (Second order phase transition) เมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้น

5. เมื่อทำการวัดวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ จะพบวงวนฮิสเทอรีซิสที่สมบูรณ์ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.08 \leq x \leq 0.30$

5.1.2 สรุปผลการทดลองของเซรามิกในระบบ PZ-PZN

1. สามารถเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$ ที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ได้ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์

2. เมื่อนำเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ มาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในแต่ละสัดส่วนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ PZ จนมีลักษณะคล้ายรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ PZN และ โครงผลึกจะเปลี่ยนจากออร์โทโรมบิก เป็นรอมโบฮีดรอล เมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้น

3 จากข้อมูลทางไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และพฤติกรรมทางความร้อน พบว่าเซรามิกในระบบ PZ-PZN มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ และจากเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติไปเป็นพาราอิเล็กทริก ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.10$ โดยที่อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงเฟสจะลดต่ำลงเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้น

4 จากข้อมูลทางไดอิเล็กทริก และพฤติกรรมทางความร้อน พบว่าเซรามิกในระบบ PZ-PZN มีการเปลี่ยนเฟสจากการเปลี่ยนแปลงอันดับหนึ่ง (First order phase transition) ไปเป็นอันดับสอง (Second order phase transition) เมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้น

5. เมื่อทำการวัดวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ จะพบวงวนฮิสเทอรีซิสที่สมบูรณ์ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.20$ และ 0.30

5.1.3 สรุปผลการทดลองของเซรามิกในระบบ PZ-PYN

1. สามารถเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $(1-x)\text{PZ}-x\text{PYN}$ ที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.0 - 0.08$ ได้ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์ – วุลแฟรมไนด์

2. เมื่อนำเซรามิก PZ-PYN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ มาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าที่ทุกสัดส่วนองค์ประกอบมีโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิก

3 จากข้อมูลทางไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และพฤติกรรมทางความร้อน พบว่าเซรามิกในระบบ PZ-PYN มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นพาราอิเล็กทริก ที่ทุกสัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.08$ โดยที่อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงเฟสจะลดต่ำลงเมื่อปริมาณของ PYN เพิ่มสูงขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรเพิ่มช่วงของสัดส่วนองค์ประกอบของสารในระบบ PZ-PCoN PZ-PZN และ PZ-PYN ให้กว้างและละเอียดมากยิ่งขึ้นเพื่อให้ได้ผลที่ชัดเจนยิ่งขึ้น

2. ควรทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่มีต่อสารในระบบ PZ-PCoN PZ-PZN และ PZ-PYN ว่าอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์นั้นมีผลต่อสมบัติของเซรามิกอย่างไร

3. ควรทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพของเซรามิกในระบบ PZ-PCoN PZ-PZN และ PZ-PYN ว่ามีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าอย่างไร เพื่อให้ได้ผลที่สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

4. ควรทำการศึกษาผลของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดอื่นๆ เพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่ให้มากยิ่งขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, H. He, M. A. Marquardt and D. P. Cann. 2006. "Dielectric properties and morphotropic phase boundaries in the $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ pseudo-binary system". **J. Electroceram.** Volume 16, 141-149.
- [2] J. Yoo, C. Lee, K. Chung, D. Paik and Y. Jeong. 2006 "Microstructural and piezoelectric properties of PZN substituted PMN-PZT ceramics for multilayer piezoelectric transformer". **J. Electroceram.** Volume 17, 519-524.
- [3] N. Vittayakorn and T. Tunkasiri. 2007. "Dielectric properties and phase transition of polycrystalline lead zirconate titanate-lead cobalt niobate". **Phys. Scr.** T129, 199-204.
- [4] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M. A. Marquardt and D. P. Cann. 2004. "The morphotropic phase boundary and dielectric properties of the $x\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ perovskite solid solution". **J. Appl. Phys.** Volume 96, 5103-5109.
- [5] T. R. Shrout and P. Seung-Eek. 1997. "Characteristics of relaxor-based piezoelectric single crystals for ultrasonic transducers". **IEEE.** Volume 44, 1140-1147.
- [6] K. Muramata, T. Takenaka and T. Fujii. 1992. "Piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ prepared by HIP". **Ferroelectrics.** Volume 134, 133-138.
- [7] B. Jadidian, I. A. Cornejo, E. K. Akdogan and A. Safari. 1998. "Dielectric and electromechanical properties of $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3$ system: a processing-property study". **IEEE ISAF'98.** 337-340.
- [8] G. Shirane, E. Sawaguchi and S. Hoshino. 1951. "Antiferroelectric Structure of Lead Zirconate". **Phys. Rev.** Volume 83, 1078-1078.
- [9] G. Shirane, F. Jona, F. Mazzi and R. Pepinsky. 1957. "X-Ray and Neutron Diffraction Study of Antiferroelectric Lead Zirconate, PbZrO_3 ". **Phys. Rev.** Volume 105, 849-856.
- [10] G. H. Heartling. 1999. "Ferroelectric Ceramics: History and Technology". **J. Am. Ceram. Soc.** Volume 82, 797-818.
- [11] M. Unruan, N. Vittayakorn, R. Wongmaneeuang, A. Prasatkhetragarn, S. Ananta and R. Yimnirun. 2008. "Synthesis and properties of $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics". **J. Alloys Compd.** Volume 466, 264-267.
- [12] G. A. Smolenskii and A. L. Agranovskaya. 1958. "Dielectric polarization of and loss of some complex compounds". **Sov. Phys.-Tech. Phys.** 1380-1380.

- [13] Y. Xu. 1991. **Ferroelectric Materials and Their Application**. Elsevier Science Publishers B. V.
- [14] B. Jaffe and W. R. Cook. 1971. **Piezoelectric ceramic**. R.A.N. Publishers.
- [15] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul and D. P. Cann. 2007. "Investigation of the influence of thermal treatment on the morphologies, dielectric and ferroelectric properties of PZT-based ceramics". **J. Alloys. Compd.**. Volume 440, 259-264.
- [16] Y. Yokomizo, T. Takahashi and S. Nomura. 1970. "Ferroelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ". **J. Phys. Soc. Jpn.**. Volume 28, 1278-1284.
- [17] M. Villegas, A. C. Caballero, C. Moure and R. E. Newham. 2000. "Influence of Processing Parameters on the Sintering and Electrical Properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -Based Ceramics". **J. Am. Ceram. Soc.**. Volume 83, 141-146.
- [18] A. N. Salak, N. P. Vyshatko, V. M. Ferreira, N. M. Olekhnovich, and A. D. Shilin. 2003. "Structure Transformations and Dielectric Properties of $\text{PbY}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ and $\text{PbHo}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ Compounds" **Mater. Res. Bull.** Volume 38, 453-460.
- [19] W. Qiu and H. H. Hng. 2004. "Effects of Addition of $\text{Pb}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PYN) on Microstructure and Piezoelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ " **Ceram. Inter.** **30**, 2171-2176
- [20] N. K. Kim and J. A. Lee. 2005. "Development of perovskite in Fe-substituted $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ and dielectric characteristics". **Mater. Res. Bull.**. Volume 40, 1839-1846.
- [21] A.S. Bhalla, R. Guo and R. Roy. 2000. "The Perovskite Structure - A Review of Its Role in Ceramic Science and Technology". **Mat. Res. Innovat.**. Volume 4, 3-26.
- [22] A. J. Moulson and J. M. Herbert. 2003. **Electroceramics**. 2nd ed. London : Johnwiley and Sons.
- [23] J. Valasek. 1921. "Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt". **Phys. Rev.**. Volume 17, 475-481.
- [24] A. Safari, R. K. Panda and V. F. Janas. 1996. "Ferroelectricity: Materials, Characteristics & Applications". **Key Eng. Mat.**. Volume 122-124, 35-70.
- [25] **Domain**. [online]. Available ; <http://www.phy.cam.ac.uk/research/emsuite/Pictures/BT%20below%20PT.jpg>

- [26] T. Bongkarn, G. Rujijanagul and S. J. Milne. 2005. "Effect of Excess PbO on Phase Formation and Properties of $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ Ceramics" **Mater. Lett.** Volume 59, 1200-1205.
- [27] Z. Xu, D. Viehland and D. A. Payne. 1995. "An Incommensurate-Commensurate Phase Transformation in Antiferroelectric Tin-modified Lead Zirconate Titanate". **J. Mater. Res.** Volume 10, 453-460.
- [28] X. Dai, J. F. Li and D. Veihland. 1995. "Weak Ferroelectricity in Antiferroelectric Lead Zirconate". **Phys. Rev. B.** Volume 51, 2651-2655.
- [29] G. Shirane, E. Sawaguchi and Y. Takagi. 1951. "Dielectric Properties of Lead Zirconate" **Phys. Rev.** Volume 84, 476-481.
- [30] J. Handerek, M. Pawelczyk and Z. Ujma. 1981. "The Influence of an Electric Field and Hydrostatic Pressure on Dielectric Properties and Phase Transitions in PbZrO_3 ". **J. Phys. C: Solid State Phys.** Volume 14, 2007-2016.
- [31] B. A. Scott and G. Burns. 1972. "Crystal Growth and Observation of the Ferroelectric Phase of PbZrO_3 ". **J. Am. Ceram. Soc.** Volume 55, 331-333.
- [32] L. E. Cross. 1967. "Antiferroelectric-Ferroelectric Switching in a Simple "Kittel" Antiferroelectric". **J. Phys. Soc. Jpn.** Volume 23, 77-82.
- [33] M. E. Lines and A. M. Glass. 1977. **Principles and applications of ferroelectrics and related materials.** Oxford University, New York.
- [34] W. N. Lawless. 1984. "Glasslike Thermal Properties of Antiferroelectric PbZrO_3 at Low Temperatures". **Phys. Rev. B.** Volume 30, 6555-6559.
- [35] E. E. Oren, E. Taspinar and A. C. Tas. 1997. "Preparation of Lead Zirconate by Homogeneous Precipitation and Calcination". **J. Am. Ceram. Soc.** Volume 80, 2714-2716.
- [36] Y. S. Rao and C. S. Sunandana. 1992. "Low-Temperature Synthesis of Lead Zirconate". **J. Mater. Sci. Lett.** Volume 11, 595-597.
- [37] D. M. Ibrahim and H. W. Hennicke. 1981. "Preparation of Lead Zirconate by a Sol Gel Method". **Trans. J. Br. Ceram. Soc.** Volume 80, 18-22.
- [38] J. Fang, J. Wang, S. C. Ng, L. M. Gan, C. H. Que and C. H. Chew. 1998. "Synthesis of lead zirconate powders via a polyaniline-mediated microemulsion processing route". **Mater. Lett.** Volume 36, 179-185.

- [39] A. C. Tas. 1999. "Preparation of Lead Zirconate Titanate ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$) by Homogeneous Precipitation and Calcination". **J. Am. Ceram. Soc.**, Volume 82, 1582-1584.
- [40] T. R. Shrout and A. Halliyal. 1987. "Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors". **Am. Ceram. Soc. Bull.**, Volume 66, 704-711.
- [41] Y. Yamashita. 1994. "PZN-Based Relaxors for MLCCs". **Amer. Ceram. Soc. Bull.**, Volume 73, 74-80.
- [42] J. Wang, W. Dongmei, X. Junmin and N. W. Beng. 1999. "Synthesizing Nanocrystalline $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Powders from Mixed Oxides". **J. Am. Ceram. Soc.**, Volume 82, 477-479.
- [43] V. A. Isupov. 1958. "Causes of Phase-Transition Broadening and the Nature of Dielectric Polarization Relaxation in some Ferroelectric". **Sov. Phys.-Solid state**, Volume 5, 136-136.
- [44] ค. จิระภัทรศิลป์. 2547. **Engineering metallurgy**. คณะวิศวกรรมศาสตร์อุตสาหกรรม สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, กรุงเทพฯ.
- [45] ศ. อนันดา. 2543. **กระบวนการประดิษฐ์เซรามิกชั้นสูง**. ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [46] B. P. Pokharel, M. K. Datta and D. Pandey. 1999. "Influence of Calcinations and Sintering Temperatures on the Structure of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ ". **J. Mater. Sci.**, Volume 34, 691-700.
- [47] B. P. Pokharel and D. Pandey. 1999. "Irreversibility of the Antiferroelectric to Ferroelectric Phase Transition in $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ Ceramics". **J. Appl. Phys.**, Volume 86, 3327-3332.
- [48] B. P. Pokharel and D. Pandey. 2000. "Dielectric Studies of Phase Transitions in $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ ". **J. Appl. Phys.**, Volume 88, 5364-5373.
- [49] G. Rujijanagul, N. Vittayakorn and T. Bongkarn. 2007. "Effect of Barium Substitution on Phase Transitions of Lead Barium Zirconate Ceramics Prepared by Solid State Reaction Method". **Ferroelectrics**, Volume 355, 84-89.
- [50] N. Vittayakorn, T. Bongkarn and G. Rujijanagul. 2007. "Phase Transition, Mechanical, Dielectric and Piezoelectric Properties of Perovskite $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ Ceramics". **Physica B**, Volume 387, 415-420.

- [51] T. Bongkarn and G. Rujijanagul. 2007. "Effect of Excess Lead Oxide on Phase Transitions and Physical Properties of Provkite Lead Barium Zirconate Ceramics". **Ferroelectrics**. Volume 358, 67-73.
- [52] N. Vittayakorn and S. Wirunchit. 2007. "Perovskite Formation, Dielectric and Ferroelectric Properties of $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics via a Columbite Precursor Synthetic Route". **Smart Mater. Struct.**. Volume 16, 851-857.
- [53] N. Vittayakorn, S. Wirunchit, S. Trisak, R. Muanghlua and S. Niemcharoem. 2007. "Perovskite Phase Formation, Phase Transformations and Electrical Properties of Lead Nickel Niobate-Lead Zirconate Ceramics". **Ferroelectrics**. Volume 358, 42-48.
- [54] S. Wirunchit and N. Vittayakorn. 2008. "Structural Transformation in Antiferroelectric PbZrO_3 -Relaxor Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Solid Solution System". **J. Appl. Phys.**. Volume 104, 1-6.
- [55] M. H. Lee, K. H. Kim and C. K. Yang. 1986. "Piezoelectric Properties and Microstructural Analysis of the Pseudo-Quaternary Solid Solutions $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ ". **IEEE**. Volume 86, 422-425.
- [56] G. Xu, Z. Duan, X. Wang, D. Yang and K. Chen. 2005. "Growth and some Electrical Properties of $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Crystals Prepared by a Bridgman Method". **J. Cryst. Grow.**. Volume 281, 543-548.
- [57] W. Z. Zhu, P. Q. Mantas and J. L. Baptista. 2000. "Polarization Response of PZN-based Relaxor Ferroelectrics". **J. Mater. Sci. Lett.**. Volume 19, 491-493.
- [58] B. K. Gan, K. Yao and X. He. 2007. "Complex Oxide Ferroelectric Ceramics $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ with a Low Sintering". **J. Am. Ceram. Soc.**. Volume 90, 1186-1192.
- [59] X. Zeng, A.-L. Ding, T. Liu, G.-C. Deng, X.-S. Zheng and W.-X. Cheng. 2006. "Excess ZnO Addition in Pure and La-Doped PZN-PZT Ceramics". **J. Am. Ceram. Soc.**. Volume 89, 728-730.
- [60] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul and D. P. Cann. 2007. "The Improvement in Dielectric and Ferroelectric Performance of PZT-PZN Ceramics by Thermal Treatment". **Curr. Appl. Phys.**. Volume 7, 582-585.
- [61] น. ตังคณานุรักษ์ และ ค. ตังคณานุรักษ์. 2547. **สเปกโทรสโกปีด้านการวิเคราะห์**. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.

- [62] I. N. Levine 2003. **Physical Chemistry**. Fifth edition. McGraw-Hill.
- [63] **Equation**. [online]. Available ; http://www.mtec.or.th/th/research/ceraparts/mea_phisical.html
- [64] C. B. Sawyer and C. H. Tower. 1930. "Rochelle Salt as a Dielectric" **Phys. Rev.**. Volume 35, 269-275.
- [65] A. M. Glazer. 1975. "Simple Ways of Determining Perovskite Structures". **Acta Cryst. A31**. 756-762.
- [66] R. D. Shannon. 1976. "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides". **Acta Cryst A32**. 751-767.
- [67] A R Denton and N W Ashcroft. 1991. "Vegard's Law". **Phys. Rev. A**. Volume 43, 3161-3164.
- [68] S.S.N. Bharadwaja, S. Saha, S. Bhattacharyya and S.B. Krupanidhi. 2002. "Dielectric Properties of La-modified Antiferroelectric PbZrO₃ Thin Films". **Mater. Sci. Eng. B**. Volume 88, 22-25
- [69] E. Husson, L. Abello and A. Morell. 1990. "Short-Range Order in PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ Ceramics by Raman Spectroscopy". **Mater. Res. Bull.**. Volume 25, 539-545
- [70] X. Zeng, A. Ding, T. Liu, G. Deng, X. Zheng and W. Cheng. 2006. "Excess ZnO Addition in Pure and La-Doped PZN-PZT Ceramics". **J. Am. Ceram. Soc.**. Volume 89, 728-730.
- [71] A.E. Pasto and R.E. Condrate. 1973. "Raman Spectrum of PbZrO₃". **J. Am. Ceram. Soc.**. Volume 56, 436-438.
- [72] E.R. Camargo, M. Popa, J. Frantti and M. Kakihana. 2001. "Wet-chemical Route for the Preparation of Lead Zirconate : an Amorphous Carbon- and Halide-Free Precursor Synthesized by the Hydrogen Peroxide Based Route". **Chem. Mater.**. Volume 13, 3943-3948.
- [73] K. W. Kim, W. Jo, H. R. Jin, N. M. Hwang and D. Y. Kim. 2006. "Abnormal Grain Growth of Lead Zirconium Titanate (PZT) Ceramics Induced by the Penetration Twin". **J. Am. Ceram. Soc.**. Volume 89, 1530-1533.
- [74] C. Alemany, V. Koval, J. Brianin and H. Bruncková. 2004. "Dielectric Properties and Phase Transition Behavior of xPMN-(1-x)PZT Ceramic Systems" **J. Electroceram.**. Volume 10, 19-29.

- [75] S. Ananta, R. Yimmirun and P. Laoratanakul. 2005. "Dielectric and Ferroelectric Properties of Lead Magnesium Niobate-Lead Zirconate Titanate Ceramics Prepared by Mixed-Oxide Method". **J. Eur. Ceram. Soc.**. Volume 25, 3235-3242.
- [76] Z. Chen, H. Xinyou, G. Hao, and G. Chunhua, 2007. "Effect of Y_2O_3 and Dy_2O_3 on Dielectric Properties of $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ Series Capacitor Ceramics". **J. Rare Earths**. Volume 25, 197-200.
- [77] Y. Li and Y. Qu, 2008. "Substitution preference and dielectric properties of Y^{3+} -doped $Ba_{0.62}Sr_{0.38}TiO_3$ ceramics" **Mater. Chem. Phys.** Volume 110, 155-159.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Antiferroelectric–ferroelectric phase transition in lead zinc niobate modified lead zirconate ceramics: crystal studies, microstructure, thermal and electrical properties

Usa Sukkha · Rangson Muanghlua ·
Surasak Niemcharoen · Banjong Boonchoma ·
Naratip Vittayakorn

Received: 11 February 2010 / Accepted: 8 June 2010 / Published online: 20 June 2010
© Springer-Verlag 2010

Abstract The combination of antiferroelectric PbZrO_3 (PZ) and relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ was prepared via the columbite precursor method. The basic characterizations were performed using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), linear thermal expansion, differential scanning calorimetry (DSC) techniques, dielectric spectroscopy, and hysteresis measurement. The XRD result indicated that the solid solubility limit of the $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$ system was about $x = 0.40$. The crystal structure of $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$ transformed from orthorhombic to rhombohedral symmetry when the concentration of PZN was increased. A ferroelectric intermediate phase began to appear between the paraelectric and antiferroelectric phases of pure PZ, with increasing PZN content. In addition,

the temperature range of the ferroelectric phase increased with increasing PZN concentration. The morphotropic phase boundary (MPB) in this system was located close to the composition, $x = 0.20$.

1 Introduction

Ferroelectric materials are extensively used for many different electronic devices, such as actuators, transducers, and multilayer capacitors [1–3]. Study over several decades has focused mainly on the development of physical and electrical properties of ferroelectric materials [2, 3]. Many ferroelectric ceramics have been developed from binary systems containing a combination of antiferroelectric and normal ferroelectric ceramics such as $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PZ–PT, PZT) [3, 4], and $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{PbZrO}_3$ [4, 5]. Among them, PZT is a very famous ferroelectric ceramic, due to its exhibition of high piezoelectric coefficient and electromechanical coupling factor around the morphotropic phase boundary (MPB) [3, 4]. The combination of normal ferroelectric and relaxor ferroelectric ceramics also shows excellent piezoelectric and dielectric properties such as $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{–PbTiO}_3$ (PMN–PT) [5], $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{–PbTiO}_3$ (PZN–PT) [6, 7], $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{–Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ (PZN–PZT) [8], and $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{–Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ (PNN–PZT) [9]. Furthermore, PZN–PZT, PNN–PZT, and $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{–Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT–PCN) [8–10] ceramics show high, relative permittivity.

Metal oxide Lead zirconate (PbZrO_3 , PZ) is a prototype of antiferroelectric ceramics. The PZ phase changes from the orthorhombic antiferroelectric phase (AFE) to cubic paraelectric phase (PE) at 236°C , and a ferroelectric phase (FE) exists over a very narrow temperature range

U. Sukkha · N. Vittayakorn (✉)
Electroceramic Research Laboratory, College of KMITL
Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand
e-mail: naratipcmu@yahoo.com
Fax: +66-2-3264415

R. Muanghlua · S. Niemcharoen
Department of Electronics, Faculty of Engineering,
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Bangkok 10520, Thailand

B. Boonchoma
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Chumphon Campus, 17/1M, 6 Pha Thiew District,
Chumphon 86160, Thailand

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

U. Sukkha · N. Vittayakorn
ThEp Center, CHE, 328 Si Ayutthaya Road, Bangkok 10400,
Thailand

(230–233°C) [11]. Stability of the ferroelectric phase can be altered by substitutions such as Ba^{2+} ions or La^{3+} ions at the A-site of the perovskite structure (ABO_3) [12–14]. Besides, PZ-based thin films are also particularly interesting because of the characteristic hysteresis loop resulting from the electric field-induced antiferroelectric-to-ferroelectric phase switching [14, 15]. Our recent work reported that the combination of antiferroelectric PZ and relaxor ferroelectric (RFE), $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PCoN), or $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PNN) can also induce the ferroelectric phase of PZ [16, 17]. Nevertheless, due to PCoN and PNN having a low transition temperature ($T_m \sim -90^\circ\text{C}$ and $\sim -120^\circ\text{C}$ for PCoN and PNN, respectively), the transition temperature of PZ–PCoN and PZ–PNN systems was dramatically decreased [17, 18].

Complex metal oxide lead zinc niobate ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, PZN) is an RFE material with a rhombohedral perovskite structure at room temperature. A diffuse phase transition from paraelectric to ferroelectric polar state occurs at the high temperature of 140°C [6, 7]. There has been extensive research carried out on single PZN crystals because of their high relative permittivity ($\epsilon_r, 10\text{kHz}$ reaching 50,000), pyroelectric constant ($P_{20^\circ\text{C}} = 7 \times 10^{-12} \text{ C/m}^2 \text{ K}$) [6], high piezoelectric coefficient ($d_{33} \approx 1100 \text{ pC/N}$), and high electromechanical coupling factors ($k_{33} \approx 92\%$) [7]. Single crystals of PZN can be prepared by the flux-growth method, but pure perovskite PZN ceramics are difficult to synthesize via the conventional mixed-oxide method under atmospheric pressure [19, 20]. It is well known that forming solid solutions with other perovskites such as $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, BaTiO_3 , and SrTiO_3 [20, 21] is considered an effective way to stabilize the perovskite PZN ceramic.

As both PZ and PZN have a perovskite structure, it has been suggested that PZN can be alloyed with PZ in order to stabilize the perovskite structure and find a suitable composition across the MPB. To the best of the author's knowledge, there has been no detailed report on the structure, solubility limit, dielectric properties, thermal properties, or phase transition in this system. Additionally, as PZN is a relaxor ferroelectric with broad dielectric peak near $T_m \sim 140^\circ\text{C}$, and PZ is an antiferroelectric with sharp maximum permittivity at $T_c \sim 230^\circ\text{C}$, the Curie temperature in the PZ–PZN system can be engineered over a wide range of temperatures via control of the PZN amount in the system. With a complementary characteristic, it is expected that excellent properties can be obtained from PZ–PZN ceramics. The relationship between the phase evolution and the properties was emphasized.

2 Experiment

The composition series of $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics, where $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10,$

$0.20, 0.30, 0.40,$ and 0.50 were fabricated via a columbite precursor. The reagent-grade oxide powders of PbO (99.9%, Aldrich, Milwaukee, WI, USA), ZnO (99.9%), Nb_2O_5 (99.5%), and ZrO_2 (99.6%) were used as starting raw materials. Prior to reaction with other raw materials, ZnO was reacted with Nb_2O_5 at 975°C for 4 h to form ZnNb_2O_6 . The precursors, ZnNb_2O_6 , ZrO_2 , and PbO (with 2 mol% excess PbO), were weighed and mixed well by ball-milling in a polyethylene bottle together with methyl alcohol and partially stabilized zirconia balls. Methyl alcohol was removed by heating at 80°C for appropriate durations, and then the mixture was dried at 150°C for 24 h. After drying, the mixed powders were calcined at $750\text{--}850^\circ\text{C}$ for 4 h in a covered Al_2O_3 crucible. After that, all compositions of $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$ were ball-milled again for 18 h. The calcined powders were sieved and uniaxially cold-pressed at 300 MPa. The disks were sintered at $1,200\text{--}1,250^\circ\text{C}$ for 4 h depending on the composition. To compensate PbO volatilization; the PbO atmosphere for the sintering was maintained using PbZrO_3 as the spacer powder.

The crystal structure and phase transition of the sintered pellets were characterized using an X-ray diffractometer (XRD; Bruker-AXS D8, $\text{CuK}\alpha$ radiation). The density of PZ–PZN ceramics was measured via Archimedes water immersion method. Scanning electron microscopy (SEM; Hitachi, s4007) was employed to investigate the microstructure of sintered pellets. The phase transition of samples was investigated using a differential scanning calorimeter (DSC 2920, TA Instrument) between room temperature and 300°C at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. To confirm the phase transition of samples, the sintered pellets were measured by a dilatometer (DIL 402 PC, Netzsch) between $25\text{--}300^\circ\text{C}$ at a rate of $1^\circ\text{C}/\text{min}$. For the measurement of electrical properties, both sides of the maximum density of each composition sample were polished and electroded with silver paste (C1000, Heraeus). An LCR meter (HP4284A, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA) was used to measure the dielectric properties, and the temperature varied between $25\text{--}350^\circ\text{C}$ with a heating rate of $2^\circ\text{C}/\text{min}$. The polarization–electric field (P – E) hysteresis loops were obtained at room temperature using a standardized ferroelectric tester system (RT-66A, Radiant Technologies, Albuquerque, NM) at a frequency of 4 Hz.

3 Results and discussion

3.1 Crystal structure

The XRD patterns of the sintered $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$ ceramics for $0.00 \leq x \leq 0.50$ are shown in Fig. 1. At the composition, $0.00 \leq x \leq 0.40$, ceramic samples had a pure perovskite structure. Evidence for the secondary phases was

not observed in the patterns, indicating homogeneous solid solution of PZ–PZN. However, increasing the amount of PZN further to 50 mol%, gave rise to formation of the pyrochlore phase, $\text{Pb}_{1.88}\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{1.25}\text{O}_{5.305}$, which could be matched with JCPDS No. 25-0446. This result could explain the larger ionic size of Zn^{2+} (0.88 Å) [22], as compared to

the sixfold lattice sites formed by the oxygen octahedra. Then, Zn^{2+} cannot enter the B-site of the perovskite structure as a replacement for Zr^{4+} (0.86 Å) ions [22]. This result indicated that the solubility limit of the $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$ system was found at $x = 0.40$. Furthermore, the $1/4$ (h k l)-type superlattice reflection peaks, identified with “*”, arise from antiparallel displacement of Pb^{2+} cations, and this was clearly seen in all compositions. The relative intensity of $1/4$ (h k l)-type superlattice reflection peaks decreased with increasing PZN, which indicated that the substitution of Zr^{4+} ions by $\text{Zn}^{2+}/\text{Nb}^{5+}$ ions decreased the driving force for an antiparallel shift of Pb^{2+} ions.

Figure 2 shows enlarged profiles of the $1/4$ (h k l)-type superlattice reflections (*): (1 1 1), (2 0 0), and (2 2 0) reflections. At the composition, $0.00 \leq x \leq 0.10$, the XRD data exhibit the superlattice reflections and splitting of (2 4 0) peak at roughly 43° , indicating that the crystal structure of samples at the composition, $0.00 \leq x \leq 0.10$, are orthorhombic perovskite. Furthermore, the compositions, $0.20 \leq x \leq 0.50$, showed a split (1 1 1) and (2 2 0) reflection, and single (2 0 0) reflection, indicating that the crystal structure transformed into a rhombohedral structure. Moreover, the XRD patterns of $0.20 \leq x \leq 0.50$ compositions also showed $1/4$ (h k l)-type superlattice reflections. Therefore, it could be assumed that the orthorhombic and rhombohedral phase coexist in these compositions. Consequently, the composition, $x = 0.20$, is expected to be close to the MPB, whereas the $0.30 \leq x \leq 0.50$ compositions are in the rhombohedral-rich region of the coexistent phase. Elu-

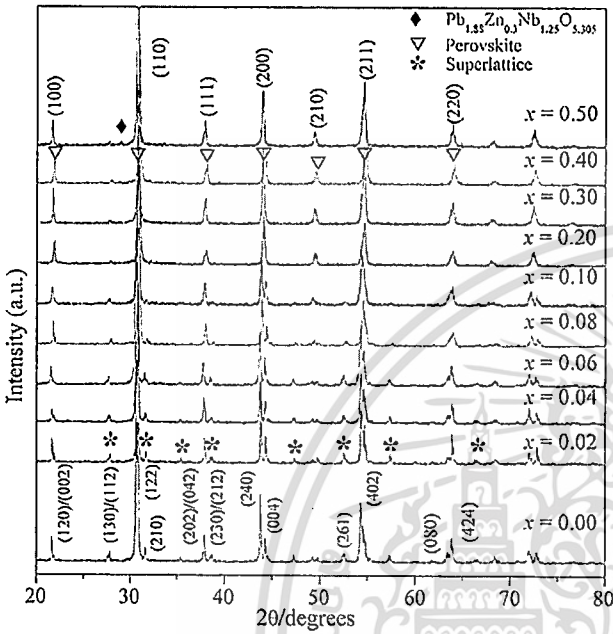


Fig. 1 XRD patterns of sintered ceramics for various compositions of $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, where $x = 0.0-0.5$

Fig. 2 XRD patterns of the $1/4$ (h k l)-type superlattice reflections, and the (1 1 1), (2 0 0) and (2 2 0) peaks of $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$ ceramics with $x = 0.0-0.5$

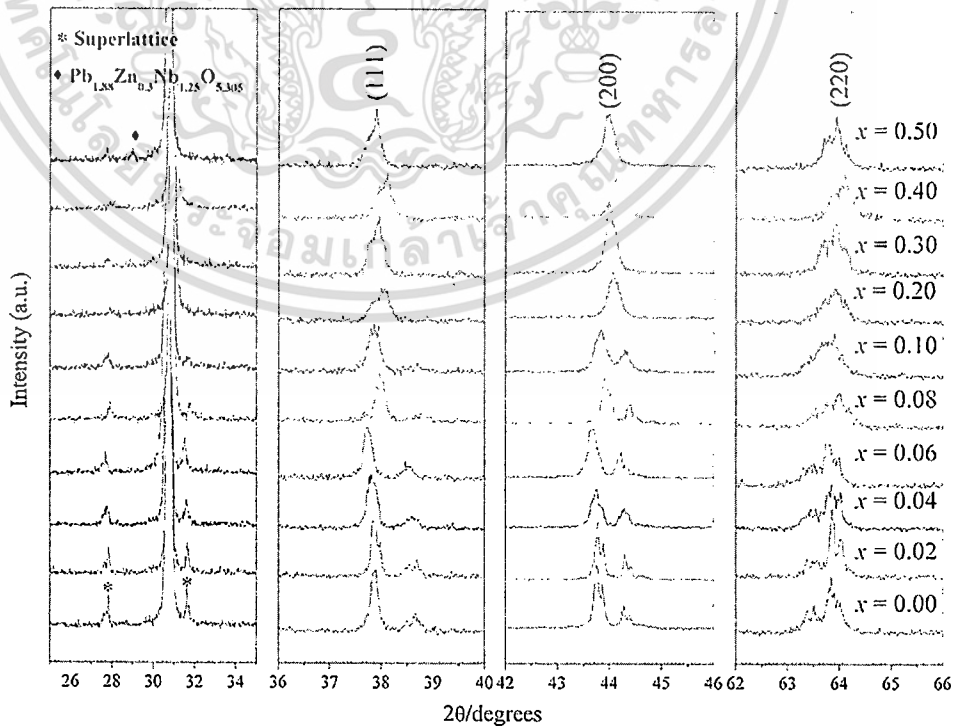
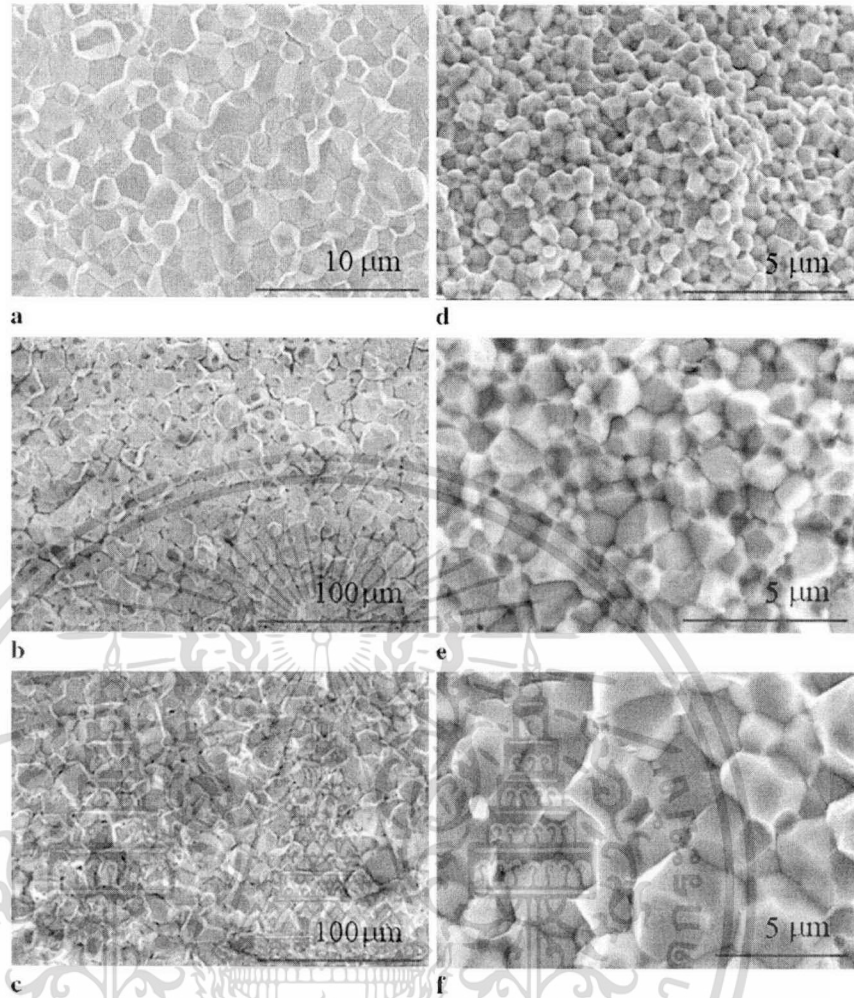


Fig. 3 SEM micrographs of the fractured surfaces of $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ with various compositions (a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.02$, (c) $x = 0.04$, (d) $x = 0.10$, (e) $x = 0.30$, and (f) $x = 0.50$



culated electrical property data later confirmed this assumption. It is interesting to note that the influence of additional $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ on phase transition of the PbZrO_3 system was similar to that of PZ–PMW and PZ–PCoN systems [17, 23].

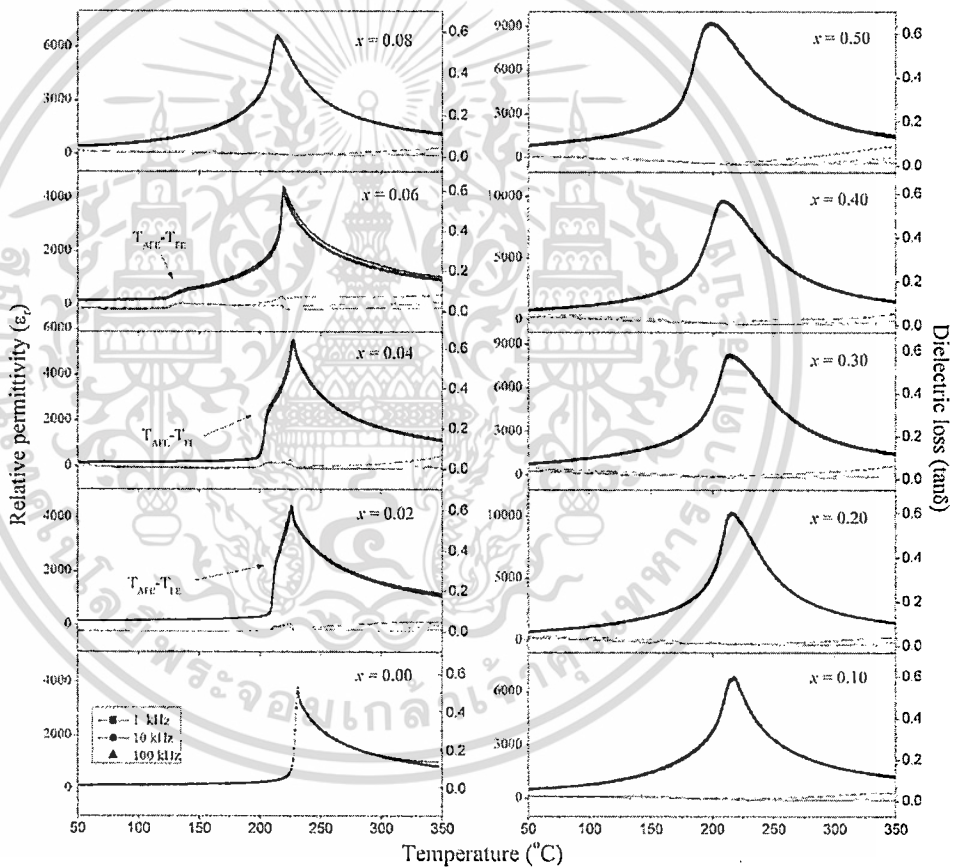
3.2 Microstructure

The effects of PZN amount on the microstructure of $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$, where $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.10, 0.30$, and 0.50 ceramics, are shown in Fig. 3. From these micrographs, specimens show the absence of pyrochlore formation. It is interesting to note that at the composition, $x = 0.50$, the pyrochlore phase was detected by XRD but not observed from the SEM micrograph in Fig. 3(f). As the pyrochlore phase was probably located at the surface, and the scale was too small, it did not appear in the SEM micrograph of the fractured surface. This result was similar to that in the PMN system [24]. The ceramics displayed a dense microstructure, and most of the grains were fractured in an intergranular manner. The grain boundaries could be clearly observed,

and then the average grain size was calculated directly by the linear interception method [25]. Physical properties of the sintered $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$ ceramics are listed in Table 1. The SEM images in Fig. 3 reveal that the addition of PZN resulted in significant changes in the microstructure of the ceramics. All ceramics exhibited high density with an average grain size range of about 0.54 ± 0.09 to $17.02 \pm 0.19 \mu\text{m}$. The relative densities were obtained in the range of 90–97% of theoretical density. Additionally, shrinkage of about 11–17% of $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$ ceramics could be achieved in this study. This value is consistent with other lead-based systems [26]. The average grain size dramatically increased from $\sim 1.80 \mu\text{m}$ in the composition, $x = 0.0$, to approximately $17.02 \mu\text{m}$ in the composition, $x = 0.06$. Conversely, in concentrations of PZN increasing to $x = 0.08$, the grain size significantly decreased with increasing PZN. From these results, it can be assumed that a small amount of PZN substitution improves the sinterability of the ceramic. While excessive PZN substitution was segregated at the grain boundary, which acts as impuri-

Table 1 Physical properties of $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics (R, Rhombohedral; O, Orthorhombic; Pyr, Pyrochlore)

Composition (x)	Crystal structure	Average grain size (μm)	Shrinkage (%)	Relative density (%)
0.00	O	1.80 ± 0.31	15.0 ± 0.02	97.2 ± 0.11
0.02	O	11.96 ± 0.21	11.0 ± 0.01	89.8 ± 0.21
0.04	O	12.22 ± 0.17	12.7 ± 0.03	93.3 ± 0.33
0.06	O	17.02 ± 0.19	13.5 ± 0.03	92.5 ± 0.30
0.08	O	1.20 ± 0.15	12.9 ± 0.02	91.1 ± 0.13
0.10	O	0.54 ± 0.09	13.9 ± 0.01	94.3 ± 0.09
0.20	O + R	0.77 ± 0.26	13.9 ± 0.02	93.0 ± 0.16
0.30	R-rich	0.95 ± 0.16	15.6 ± 0.01	93.8 ± 0.14
0.40	R-rich	1.59 ± 0.31	17.1 ± 0.01	95.1 ± 0.18
0.50	R-rich + Pyr	1.96 ± 0.48	17.3 ± 0.01	94.4 ± 0.39

Fig. 4 Temperature dependence of dielectric properties of $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics

ties, the grain growth was inhibited. This phenomenon was similar to those in other solid solution systems [27].

3.3 Dielectric properties

The relative permittivity of $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$ ceramics, as a function of temperature at differently applied frequencies between 1 and 100 kHz, are given in Fig. 4. At the compo-

sition, $0.00 < x \leq 0.06$, two distinct dielectric peaks were observed. The phase transitions at lower temperatures were due to transformation from the orthorhombic antiferroelectric phase to rhombohedral ferroelectric phase [16], while the maximum dielectric was linked with the transformation of the rhombohedral ferroelectric phase into the cubic paraelectric phase [17, 23]. Later descriptions in ferroelectric data supported this finding.

Table 2 Phase transition temperatures and enthalpy of $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics

Composition (<i>x</i>)	Phase transition temperature (°C)						ΔH (J g ⁻¹)	$\Delta S \times 10^3$ (J g ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta S/T_i \times 10^6$ (J g ⁻¹ K ⁻²)
	Dielectric constant		Thermal expansion		DSC				
	$T_{\text{AFE-FE}}$	$T_{\text{FE-PE}}$	$T_{\text{AFE-FE}}$	$T_{\text{FE-PE}}$	$T_{\text{AFE-FE}}$	$T_{\text{FE-PE}}$			
<i>x</i> = 0.00	–	233	212	220	208.4	225.6	2.6	11.6	51.7
<i>x</i> = 0.02	212	226	192	213	193.1	224.9	3.3	14.6	64.8
<i>x</i> = 0.04	207	227	181	215	184.7	223.2	3.3	14.7	65.8
<i>x</i> = 0.06	130	219	110	205	137.4	222.1	3.6	16.2	72.8
<i>x</i> = 0.08	–	214	–	200	94.7	219.5	3.3	15.1	68.9
<i>x</i> = 0.10	–	217	–	–	59.0	217.3	2.6	11.8	54.2
<i>x</i> = 0.20	–	216	–	–	–	211.2	1.5	7.1	33.8
<i>x</i> = 0.30	–	213	–	–	–	209.4	0.8	4.0	19.4
<i>x</i> = 0.40	–	210	–	–	–	188.5	0.6	3.4	18.0
<i>x</i> = 0.50	–	200	–	–	–	–	–	–	–

Phase transition temperature of $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$ ceramics is summarized in Table 2. The transition temperatures of the AFE to FE phase became lower, and the temperature range width of the FE phase also increased continuously with increasing PZN. For the composition, $x \geq 0.08$, transition of the orthorhombic antiferroelectric phase to rhombohedral ferroelectric phase was not observed. As PZN concentration increased, the diffuse phase transition (DPT) behavior, with broad maximum and frequency dispersion, became more self-evident. The FE to PE transition decreased nearly linearly at the rate of 0.48°C/mol% of PZN, when compared with its value for pure PZ. Noticeably, this rate was much lower than that of PZ-PCoN (2.20°C/mol%) [17] and PZ-PNN (2.81°C/mol%) [18]. The maximum relative permittivity for all compositions is listed in Table 3. The composition, $x = 0.20$, showed the highest value of relative permittivity, and existence of the MPB near this composition was expected. This result is consistent with the X-ray diffraction finding that both orthorhombic and rhombohedral phases coexist in this composition. It was found that the addition of PZN also shifts the transition temperature (T_m) value of PZ-PZN ceramics down from 243°C (T_c for PZ) in the composition, $x = 0.0$, to 199°C in the composition, $x = 0.5$. A similar trend has also been found in the PZ-PNN [18] and PZ-PCoN system [17].

It is well known that the relative permittivity of a normal ferroelectric, which is above the maximum relative permittivity temperatures, can be described by the Curie-Weiss law [4]:

$$\frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{T - T_0}{C}, \quad (1)$$

where T_0 is the Curie-Weiss temperature, and C the Curie constant. Above the Curie temperature, the relative permittivity of pure PZ obeys the Curie-Weiss law, with the Curie

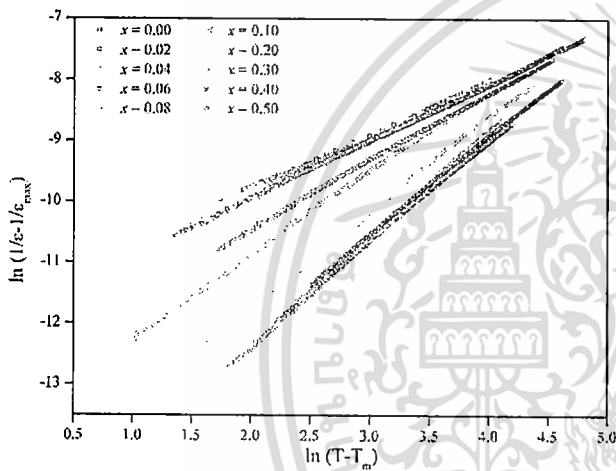
constant $C \sim 1.70 \times 10^5 \text{°C}$ and Curie-Weiss temperature $T_0 \sim 179 \text{°C}$. However, a broad relative permittivity of relaxor ferroelectric can be described by a simple quadratic law. The relative permittivity of relaxor ferroelectric above the maximum relative permittivity temperatures can be derived via the following expression [28]:

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

where ε'_m is the maximum value of the permittivity at $T = T_m(f)$. The value of γ expresses the degree of dielectric relaxation in the relaxor ferroelectric material, when $\gamma = 1$ (2) expresses Curie-Weiss behavior, while $\gamma = 2$ in this equation is identical to the quadratic relationship. Many relaxor ferroelectric materials can fit (2) with $\gamma = 2$ at temperatures above T_{max} . The parameter δ_γ can be used to measure the degree of diffuseness of the phase transition in mixed relaxor antiferroelectric materials. The values γ and δ_γ are both material constants depending on the structure and composition of the material. The δ_γ value can be determined from the slope of $\varepsilon'_m/\varepsilon'$ versus $(T - T_m)^2$, which should be linear. By plotting $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_{\text{max}})$ versus $\ln(T - T_m)$, γ can be determined directly from the gradient. According to (2), the values of $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_{\text{max}})$ for the sintered ceramics measured at 100 kHz are plotted against $\ln(T - T_m)$ in Fig. 5. As shown in the figure, the plotted lines for all samples demonstrate significantly good linearity within the measured temperature range. The intercept and gradient of lines in Fig. 5 are used to calculate and demonstrate γ and δ_γ for each sample in Table 3. The value of γ presented in Table 3 varies between 1.02 and 1.81. The δ_γ values are increased also from 11.5 to 15.6 with increasing PZN content, thus confirming that a diffuse phase transition occurs in the PZ-PZN system. Nevertheless, a minor swing of γ values

Table 3 Dielectric and ferroelectric properties of $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics

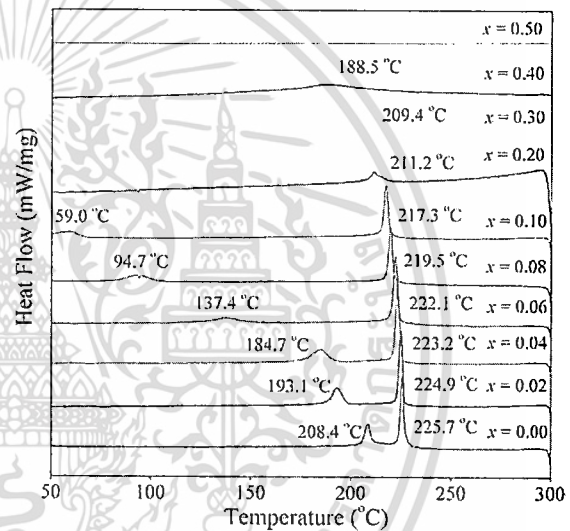
Composition (x)	T_m (°C)	ϵ_r max	δ_γ	γ	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
0.00	233	2850	11.5	1.02	–	–	–
0.02	226	4400	11.6	1.02	–	–	–
0.04	227	5500	11.8	1.04	–	–	–
0.06	219	4400	11.8	1.08	–	–	–
0.08	214	6600	13.5	1.33	20.20	22.86	17.88
0.10	217	6800	12.6	1.09	22.69	25.69	19.59
0.20	216	10300	14.8	1.55	26.90	31.45	15.52
0.30	213	8300	16.0	1.81	18.59	25.66	13.34
0.4	209	9700	15.3	1.59	20.73	27.48	13.04
0.5	199	9300	15.6	1.65	19.65	26.18	14.80

**Fig. 5** The $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_{\text{max}})$ vs. $\ln(T - T_m)$ plots for $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$ ceramics with $x = 0.00-0.50$

as a function of composition was found in some compositions. For ferroelectric ceramics, it has been established that the degree of dielectric relaxation could also be caused by the decrease of grain size [29], and the observed difference of γ value could be a result of grain size variation. A similar propensity also has been detected in several prior investigations [29, 30].

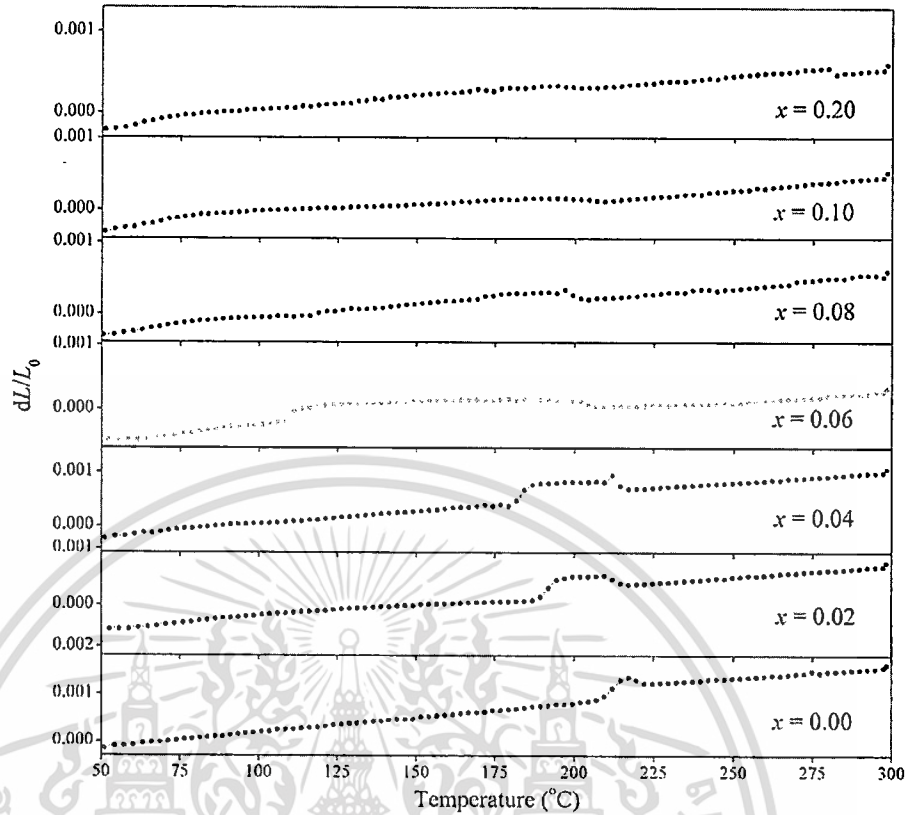
3.4 Thermal properties

The DSC technique was used as a primary tool to confirm the phase transition of the PZ–PZN system. DSC analysis results of the PZ–PZN ceramics are presented in Fig. 6, in which two distinct endothermic peaks for the composition, $0.0 \leq x \leq 0.10$, are observed. The lower temperature corresponds to the transition temperature of the AFE→FE phase transition, while the higher temperature corresponds to the FE→PE phase transition. The AFE→FE peaks shift to lower temperatures, with a higher composition of x . This

**Fig. 6** Typical differential scanning calorimetry (DSC) curves for $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$ ceramics with $x = 0.00-0.50$

result corresponds to a decreasing AFE phase, and the temperature range width of the FE phase increases, with increasing amounts of PZN content. Moreover, the endothermic peaks become progressively broader, while the areas under these peaks (ΔH) decrease with increasing PZN content. These results indicate that phase transition diverges from the first-order type. Burggraaf et al. [31] reported that the change in entropy (ΔS) and $\Delta S/T_i$ related to fluctuation in conjunction with a small spontaneous lattice deformation and polarization. They also reported that large values of the $\Delta S/T_i$ ratio give sharp phase transition, whereas the lower values lead to diffusing phase transition. Transition temperatures and the values of ΔH , ΔS , and $\Delta S/T_i$ for all compositions are calculated and summarized in Table 2. Notably, the values of $\Delta S/T_i$ gradually reduce, which indicates that the diffuse phase transition behavior of PZ–PZN increases with increased PZN.

Fig. 7 Thermal expansion curves of $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics in heating



It is well known that in phase transition from AFE to FE or FE to PE the volume of material yields abrupt changes. Therefore, the thermal expansion measurement was employed as a secondary tool to confirm the phase transition sequence. Figure 7 shows thermal expansion curves for the PZ–PZN system. In the expansion curves of $0.00 < x \leq 0.06$, with rising temperature, the volume expansion that resulted from the transformation of AFE to FE, and the small volume contraction of FE to PE transition, were observed. The thermal expansion curves exhibited FE to PE phase transition only when the amount of PZN increased to $x = 0.08$; however, the transition temperature tended to decrease continuously with increasing PZN. There was no clear anomaly in the thermal expansion at transition temperature for the composition, $x \geq 0.10$, because these compositions showed the second-order phase transition, which is the behavior of relaxor-like FE [16]. This occurrence was similar to those in other researches on different solid solution systems [32]. In demonstrating phase transition of PZ–PZN ceramics by relative permittivity, DSC, and thermal expansion measurements, it is noteworthy that all compositions showed the difference of transition temperature in each technique, as listed in Table 2. This result attributed to the different heating rates used during the measurements.

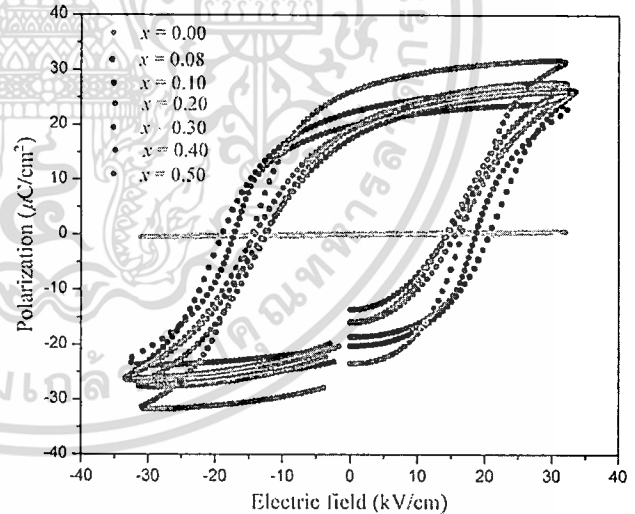


Fig. 8 Polarization–electric field hysteresis loops of $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics

3.5 Ferroelectric properties

The ferroelectric measurement was used to clarify further dielectric behavior of the FE phase in the PZ–PZN system. The P–E hysteresis loops for all composition ceramics at room temperature are shown in Fig. 8. At the composition, $0.00 \leq x \leq 0.06$, a near-linear relationship of P–E

loop is observed, due to electric fields being insufficient to switch any ferroelectric domains. It is well known that in PZ ceramics, the electric field required for inducing the AFE to FE phase transition at room temperature is higher than the breakdown strength of the ceramics [11, 33]. This result indicated that the AFE phase of pure PZ persisted in the PZ–PZN system for $x < 0.08$ at room temperature, which corresponded to the dielectric and thermal expansion results. For $0.08 \leq x \leq 0.50$, at the 35 kV/cm electric field strength, fully and symmetrical hysteresis loops were detected. The driving force for an antiparallel shift of Pb^{2+} ions was decreased, due to the replacement of the Zr^{4+} ion by $\text{Zn}^{2+}/\text{Nb}^{5+}$ ions, which interrupted the translational symmetry. Then, the ferroelectric phase appeared when the amount of PZN was more than 6 mol%. Moreover, the hysteresis loop of ceramics at $0.08 \leq x \leq 0.50$ showed normal-like ferroelectric behavior with the square loop. The remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) value of ceramics at $0.08 \leq x \leq 0.50$ did not change significantly. However, the highest P_r value of this system was found in the composition, $x = 0.20$, where $P_r = 26.90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $E_c = 15.52 \text{ kV}/\text{cm}$. The ferroelectric properties, together with the basis of XRD and dielectric measurements, led to the conclusion that the MPB of the $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$ system exists at $x = 0.20$. Interestingly, the MPB of the $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$ system shows higher remanent polarization and coercive field when compared to that of the PZT system [34, 35]. It is well known that the MPB and grain size effect are important parameters that strongly influence electrical properties of lead-based piezoelectric ceramics. However, this study showed that the MPB in the PZ–PZN system is more influential to electrical properties than the grain size effect. For the composition, $x = 0.50$, the value of P_r decreased to $19.65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, due to the coexistence of a pyrochlore phase, as observed by the XRD technique.

4 Conclusion

The solid solubility limit of the $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ system, which was prepared via the columbite method, was about $x = 0.40$. Relaxor ferroelectric PZN was found to strongly influence crystal structure, and electrical and thermal properties of PZ ceramics. The XRD results indicate that the crystal structure of solid solution $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$, where $x = 0.00-0.50$, successively transforms from orthorhombic to rhombohedral symmetry, with increased PZN concentration. The AFE→FE phase transition shifts to lower temperatures with higher compositions of x . The temperature range width of the FE phase increases with the amount of PZN increase. The dielectric properties of PZ–PZN exhibited significant improvement with PZN loading. The MPB of the $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZN}$ system exists close to the composition, $x = 0.20$.

Acknowledgements This research was supported by a grant from the program for Strategic Scholarships for Frontier Research Network for the Joint Ph.D. Program Thai Doctoral degree of the Commission on Higher Education (CHE), the Thailand Research Fund (TRF), and the National Nanotechnology Center (NANOTEC) NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its “Center of Excellence Network” program.

References

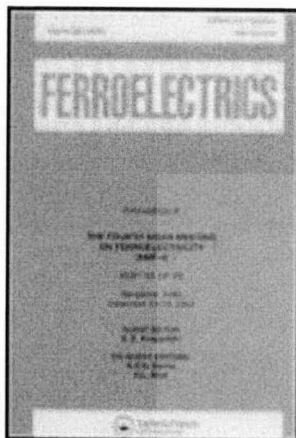
1. A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, *Mater. Res. Innov.* **4**, 3 (2000)
2. G.H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797 (1999)
3. Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Application* (Elsevier, Amsterdam, 1991)
4. B. Jaffe, W.R. Cook, *Piezoelectric Ceramic* (R.A.N. Publishers, 1971)
5. P. Seung-Eek, T.R. Shrout, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **44**, 1140 (1997)
6. T. Takenaka, K. Muramata, T. Fujii, *Ferroelectrics* **134**, 133 (1992)
7. J. Kuwata, K. Uchino, S. Nomura, *Ferroelectrics* **37**, 579 (1981)
8. N. Vittayakorn, C. Puchmark, G. Rujijanagul, X. Tan, D.P. Cann, *Curr. Appl. Phys.* **6**, 303 (2006)
9. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M.A. Marquardt, D.P. Cann, *J. Appl. Phys.* **96**, 5103 (2004)
10. N. Vittayakorn, T. Tunkasiri, *Phys. Scr. T* **129**, 199 (2007)
11. E. Sawaguchi, G. Shirane, S. Hoshino, *Phys. Rev.* **83**, 1078 (1951)
12. G. Shirane, *Phys. Rev.* **86**, 219 (1952)
13. N. Vittayakorn, T. Bongkarn, G. Rujijanagul, *Physica B, Condens. Matter* **387**, 415 (2007)
14. B. Xu, N.G. Pai, L.E. Cross, *Mater. Lett.* **34**, 157 (1998)
15. X. Hao, J. Zhai, J. Zhou, J. Yang, X. Song, S. An, *J. Cryst. Growth* **312**, 667 (2010)
16. S. Wirunchit, N. Vittayakorn, *J. Appl. Phys.* **104**, 024103 (2008)
17. W. Banlue, N. Vittayakorn, *Appl. Phys. A* **93**, 565 (2008)
18. S. Wirunchit, P. Laoratanakul, N. Vittayakorn, *J. Phys. D, Appl. Phys.* **41**, 125406 (2008)
19. A. Halliyal, U. Kumar, R.E. Newham, L.E. Cross, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 671 (1987)
20. T.R. Shrout, A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 704 (1987)
21. J.R. Belsick, A. Halliyal, U. Kumar, R.E. Newham, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 664 (1987)
22. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976)
23. N. Vittayakorn, P. Charoonsuk, P. Kasiansin, S. Wirunchit, B. Boonchom, *J. Appl. Phys.* **106**, 064104 (2009)
24. A.L. Costa, C. Galassi, G. Fabbri, E. Roncari, C. Capiani, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1165 (2001)
25. J.C. William, *Materials Science and Engineering: An Introduction* (Wiley, New York, 2007)
26. S. Wirunchit, N. Vittayakorn, *Ferroelectrics* **382**, 135 (2009)
27. J. Yoo, K. Kim, C. Lee, L. Hwang, D. Paik, H. Yoon, H. Choi, *Sens. Actuators A, Phys.* **137**, 81 (2007)
28. K. Uchino, S. Nomura, *Ferroelectr. Lett.* **44**, 55 (1982)
29. V. Koval, C. Alemany, J. Briancin, H. Brunckova, *J. Electroceram.* **10**, 19 (2003)
30. X.J. Lu, X.M. Chen, *J. Electroceram.* **7**, 127 (2001)
31. C. Stenger, A.J. Burggraaf, *Phys. Status Solidi* **61**, 275 (1980)
32. N. Vittayakorn, D.P. Cann, *Appl. Phys. A* **86**, 403 (2007)
33. S. Roberts, *J. Am. Ceram. Soc.* **33**, 63 (1953)
34. R. Yimnirun, S. Ananta, P. Laoratanakul, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 3235 (2005)
35. S. Wongsanmai, Y. Laosiritaworn, S. Ananta, R. Yimnirun, *Mater. Sci. Eng. B* **128**, 83 (2005)

This article was downloaded by: [Naratip Vittayakorn]

On: 27 June 2011, At: 14:07

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 $\text{Pb}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ Additions on Thermal and Electrical Properties of PbZrO_3 Ceramics

Usa Sukkha^{a,e}, Rangson Muanghlua^b, Surasak Niemcharoen^b,
Banjong Boonchom^c & Naratip Vittayakorn^{a,d,e}

^a Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, KMITL, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

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

^c King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus, 17/1M. 6 Pha Thiew District, Chumphon, 86160, Thailand

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

^e ThEp Center, CHE, 328 Si Ayutthaya Road, Bangkok, 10400, Thailand

Available online: 27 Jun 2011

To cite this article: Usa Sukkha, Rangson Muanghlua, Surasak Niemcharoen, Banjong Boonchom & Naratip Vittayakorn (2011): Effect of $\text{Pb}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ Additions on Thermal and Electrical Properties of PbZrO_3 Ceramics, *Ferroelectrics*, 416:1, 8-15

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2011.577656>

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,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Effect of $\text{Pb}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ Additions on Thermal and Electrical Properties of PbZrO_3 Ceramics

USA SUKHA,^{1,5} RANGSON MUANGHLUA,²
SURASAK NIEMCHAROEN,² BANJONG BOONCHOM,³
AND NARATIP VITTAYAKORN^{1,4,5,*}

¹Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology KMITL, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²Department of Electronics, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

³King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus, 17/1M. 6 Pha Thiew District, Chumphon 86160, Thailand

⁴Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

⁵ThEp Center, CHE, 328 Si Ayutthaya Road, Bangkok 10400, Thailand

The solid solution of a $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{Pb}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PZ – PYN) system, with $x = 0.00 - 0.08$, was synthesized by the wolframite precursor method. The effects of PYN content on crystal structure, and electrical and thermal properties of PbZrO_3 ceramic were investigated. The crystal structure of sintered ceramics was characterized by X-ray diffraction. The pure perovskite phase was obtained for all compositions. The transition temperatures of the AFE to PE phase become lower with PYN increase. The dielectric properties of PZ were improved by the addition of PYN.

Keywords Antiferroelectric; Wolframite precursor method; Lead Zirconate; Lead Yttrium Niobate

1. Introduction

Antiferroelectric materials are used extensively for many different electronic devices, such as high charge storage capacitors and large strain actuators, due to the behaviour of electric field-induced antiferroelectric to ferroelectric phase transformation [1, 2]. Lead zirconate (PbZrO_3 , PZ) is a prototype of antiferroelectric ceramics. The structure of PZ changes from the orthorhombic antiferroelectric (AFE) phase to cubic paraelectric (PE) phase at 236°C, and a ferroelectric (FE) intermediate phase exists over a very narrow temperature range (233–236°C) [3]. Stability of the ferroelectric phase can be altered by substitutions such as Ba^{2+} ions or Sr^{2+} ions at the A-site [4–6], and Ti^{4+} at the B-site [2] of the perovskite structure (ABO_3). Recently, many solid solutions of PZ and lead complex perovskite, with disordering on the B-site of the perovskite structure, have been studied such as $\text{PZ-Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [8], $\text{PZ-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [9] and $\text{PZ-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [10]. However,

Received June 20, 2010; in final form June 30, 2011.

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

[396]/8

very few studies have focused on the structure-property relationship between PZ and B-site ordering in a lead complex perovskite system.

Lead yttrium niobate [$Pb(Y_{1/2}Nb_{1/2})O_3$; PYN] is a complex perovskite compound with Y^{3+} and Nb^{5+} ordered on the B-site of the perovskite structure (ABO_3) [7]. At room temperature, PYN has a pseudo-monoclinic antiferroelectric phase. A sharp phase transition from the paraelectric to an antiferroelectric phase occurs at around 342°C [7]. Regarding dopants, the PYN type is interesting, due to its improved PZT ferroelectric and piezoelectric properties from the addition of PYN [11].

PZ and PYN are antiferroelectric, with sharp maximum permittivity at $T_c \sim 230^\circ\text{C}$ and 342°C , respectively. Therefore, the Curie temperature in the PZ-PYN system can be engineered over a wide range of temperatures by controlling the amount of PYN in the system. Moreover, obtaining excellent properties, with a complementary characteristic, can be expected from PZ-PYN ceramics. This work studied the combination of antiferroelectric $PbZrO_3$ and B-site ordering in a complex perovskite $Pb(Y_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ system. The solid solution of a $(1-x)PbZrO_3 - xPb(Y_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PZ - PYN) system, with $x = 0.00 - 0.08$, was synthesized by the wolframite precursor method. The effects of PYN content on the crystal structure, phase transition, and dielectric and ferroelectric properties of $PbZrO_3$ ceramic were investigated as a function of x .

2. Experiment

The $(1-x)PbZrO_3 - xPb(Y_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramics, where $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$ and 0.08 , were prepared by a wolframite method. Firstly, a wolframite ($YNbO_4$) precursor was prepared using reagent-grade Y_2O_3 and Nb_2O_5 (99.5% purity) in stoichiometric proportions. The oxided powders were mixed and ball milled with ethanol for 18 h. The mixed powder was calcined at $1,100^\circ\text{C}$ for 4 h with a heating/cooling rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ to obtain the $YNbO_4$ precursor. Single-phase formation of the precursor was confirmed by X-ray diffraction (XRD). The $YNbO_4$ precursor was mixed with PbO (99% purity), and ZrO_2 (99% purity) in various proportions for making different compositions. Each mixture was calcined at 900°C for 4 h with a heating/cooling rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ to obtain the desired composition of $(1-x)PZ - xPYN$. An excess of 2 mol% PbO was added to all the compositions to compensate for the lead loss during calcinations. After grinding and sieving, the calcined powders were mixed with 5 wt% polyvinyl alcohol binder and uniaxially pressed into pellets. The pellets were sintered in PbO -rich atmosphere at $1,300^\circ\text{C}$ for 2 h. The crystal structure and phase transition of ceramics were characterized using the X-ray diffractometer (XRD; Bruker-AXS D8, $CuK\alpha$ radiation). The differential scanning calorimeter (DSC 2920, TA Instrument) was employed to investigate the phase transition of samples between room temperature and 400°C at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. For the measurement of electrical properties, each composition sample was polished on both surfaces to ensure that they were flat and parallel. After that, the samples were electroded with silver paste (C1000, Heraeus). An LCR meter (HP4284A, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA) was used to measure the dielectric properties, and the temperature varied between $30-300^\circ\text{C}$ with a heating rate of $2^\circ\text{C}/\text{min}$. The polarization-electric field ($P-E$) hysteresis loops were obtained using a standardized ferroelectric tester system (RT-66A, Radiant Technologies, Albuquerque, NM) at a frequency of 4 Hz. The peak field was maintained at $35\text{ kV}/\text{cm}$ during measurement.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows XRD patterns of ceramics in the $(1-x)PZ-xPYN$ system, $0.00 \leq x \leq 0.08$, with each exhibiting a phase-pure perovskite phase within the detection limit of the

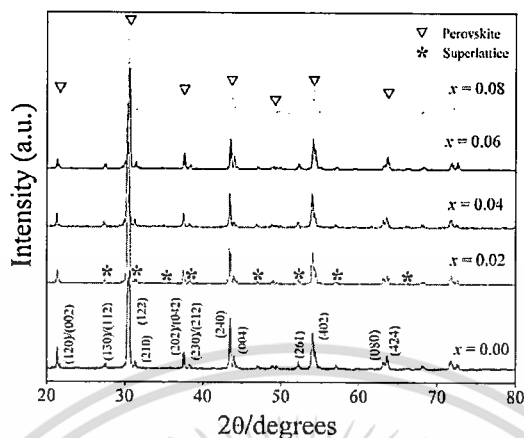


Figure 1. XRD patterns of sintered ceramics for various compositions of $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{Pb}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, where $x = 0.00-0.08$.

equipment. No pyrochlore phase was observed in the patterns. The $1/4$ (h k l) superlattice reflection peaks, identified with “*”, arose from anti-parallel displacement of Pb^{2+} cations and were clearly seen in all compositions. Moreover, the XRD data showed splitting of the (240) peak at around 43° throughout the whole composition range. These results indicated that the crystal structure of ceramics at the compositions, $0.00 \leq x \leq 0.08$, is an orthorhombic symmetry. It is interesting to note that an increase of between 0.00 and 0.08 mol% in the mole fraction of $\text{Pb}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ did not display any evidence of a change in symmetry.

The calculated lattice parameters and unit cell volume of each composition are presented in Fig. 2. The swing of those values, as a function of composition, was found throughout the composition range. These phenomena could be explained by the different substitution modes of Y^{3+} at cation sites. The ionic radii of Pb^{2+} in 12 coordinates and Zr^{4+} in 6 coordinates were 1.46 Å and 0.72 Å, respectively. The ionic radii of Nb^{5+} in 6 coordinates were 0.64 Å, which was smaller than those of Zr^{4+} ions, hence, the $(1-x)\text{PZ}-x\text{PYN}$ solid solution, Nb^{5+} ions, can be expected to mainly substitute for Zr^{4+} ions. Whereas, the ionic radii of Y^{3+} in 12 and 6 coordinates were 1.234 Å and 0.900 Å, respectively [12], and located in the intermediate part of the Pb^{2+} and Zr^{4+} . Therefore, Y^{3+} can occupy either the Pb^{2+} or Zr^{4+} site in the PbZrO_3 perovskite structure. Consequently, the lattice parameters and unit cell volume of the specimens are swung. A similar phenomenon has also been found in other solid solution systems [13, 14].

The temperature dependence of relative permittivity, while $(1-x)\text{PZ}-x\text{PYN}$ ceramics were heated at differently applied frequencies of from 1 kHz, 10 kHz and 100 kHz, are shown in Fig. 3. Regarding the composition, $x = 0.00$, the temperature dependence of relative permittivity showed discontinuity at phase transition. The relative permittivity of pure PZ increased slowly until the temperature approached 235°C . At 240°C it greatly increased, and passed through a maximum of around 243°C at 2,850. When the relative permittivity of pure PZ rose above the phase transition temperature, it obeyed the Curie-Weiss law; $1/\varepsilon_r = (T - T_0)/C$, where ε_r is the relative permittivity, T_0 the Curie-Weiss temperature and C the Curie constant. In this study, the Curie constant C was $\sim 1.7875 \times 10^5$ K and Curie-Weiss temperature $T_0 \sim 177^\circ\text{C}$. All compositions of PZ-PYN ceramic underwent only one temperature dependent phase transition of relative permittivity, and no further anomaly corresponding to another transient phase was observed. The phase transition occurred from transit of the orthorhombic antiferroelectric (AFE) phase into

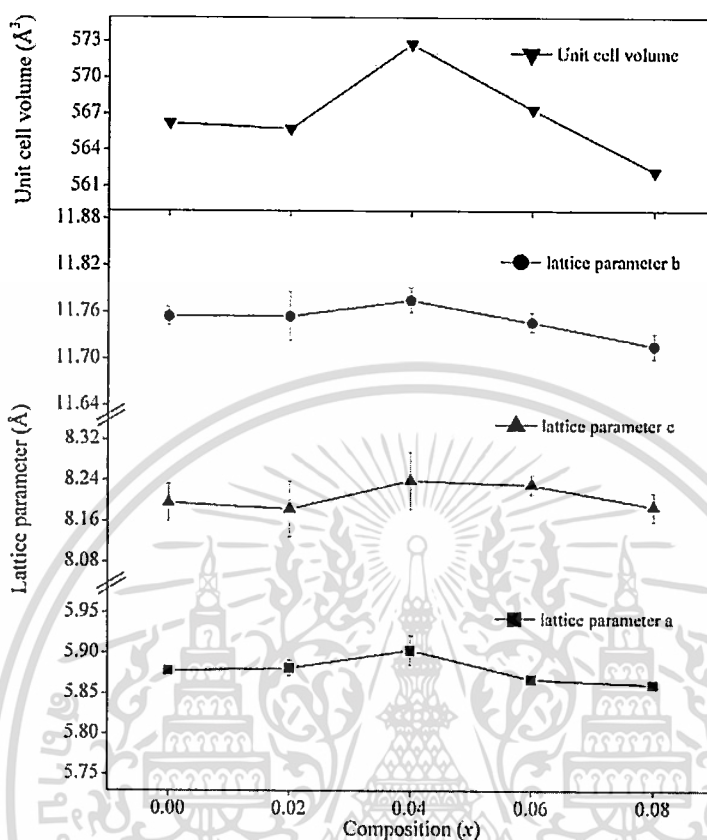


Figure 2. Lattice parameters and unit cell volume of sintered ceramics for various compositions of $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{Pb}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, where $x = 0.00-0.08$.

the cubic paraelectric (PE) phase, and later ferroelectric data description supported this assumption.

As PYN concentration increased, features of the first order phase transition became increasingly less distinct, whereas the diffuse phase transition (DPT) behaviour, with broad maximum and dispersion, became increasingly more self-evident. The AFE to PE phase transition temperature (T_C) of PZ-PYN ceramics and the maximum relative permittivity ($\epsilon_{r\text{max}}$) are plotted in Fig. 4. It was found that the substitution of PYN lowers the AFE to PE phase transition temperature. This phenomenon was similar to that in other solid solution systems [8, 9]. The AFE to PE transition decreased nearly linearly at the rate of $6.22^\circ\text{C}/\text{mol}\%$ of PYN, when compared with its value for pure PZ. Furthermore, It can be seen that the $\epsilon_{r\text{max}}$ for all the compositions is higher than its value of PZ. Therefore, it could be said that PYN substitution improves the dielectric properties of pure PZ ceramic.

The differential scanning calorimetry (DSC) technique was used as a secondary tool to study and confirm the phase transition of the PZ-PYN system. The phase transition temperature in PZ-PYN ceramics is confirmed by DSC measurement. Fig. 5 presents DSC analysis results of PZ-PYN ceramics for the composition, $0.0 \leq x \leq 0.08$, where only one endothermic peak for all compositions of PZ-PYN ceramics was observed. This transition of energy attributed to the AFE \rightarrow PE phase transition, which had peaks that shifted to lower temperatures with higher compositions of x . Table 1 gives the AFE to PE transition

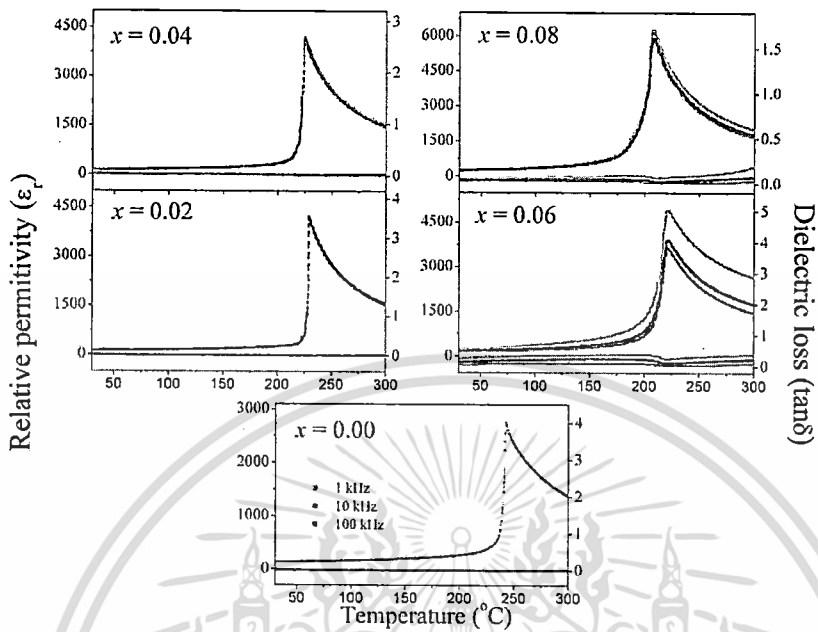


Figure 3. Temperature dependence of dielectric properties of $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics.

temperatures and the values of ΔH , ΔS and $\Delta S/T_i$ for all compositions. Moreover, the endothermic peaks become gradually broader, while, the areas under the endothermic peaks (ΔH) decrease with increasing PYN concentration. These results indicate that phase transition diverges progressively from the first order type. Burggraaf *et al* [15] reported that the change in entropy (ΔS) and $\Delta S/T_i$ related to fluctuation in conjunction with a small

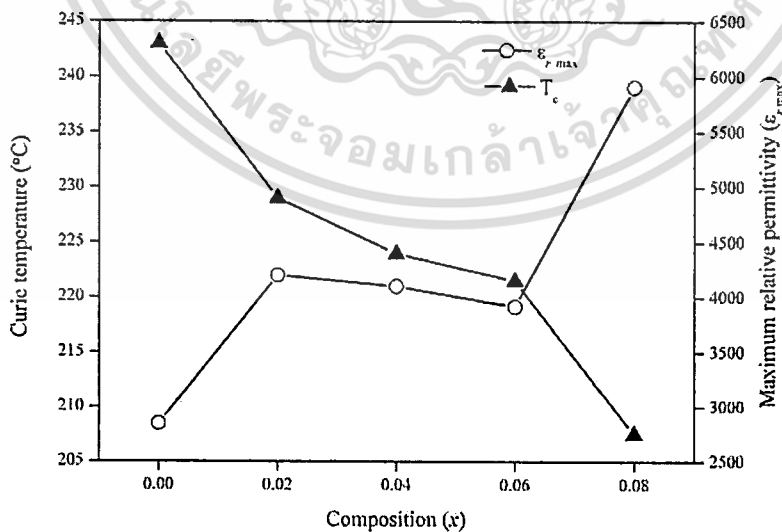


Figure 4. AFE to FE phase transition temperature and $\epsilon_{r,max}$ as a function of composition x

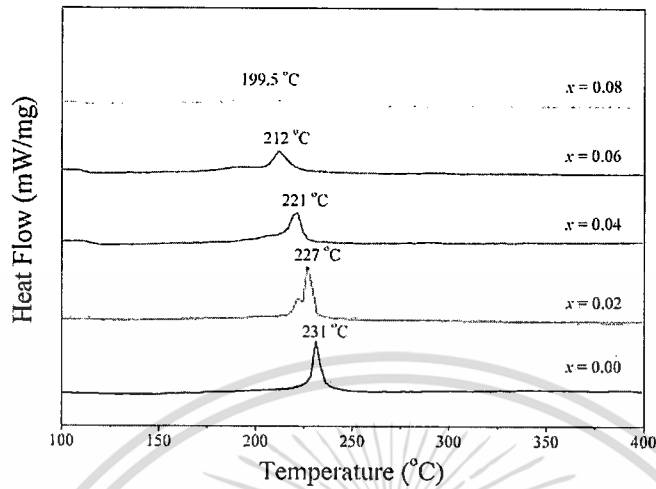


Figure 5. Typical differential scanning calorimetry (DSC) curves for $(1-x)PbZrO_3-xPb(Y_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramics with $x = 0.00-0.08$.

spontaneous lattice deformation and polarization. They also reported that large values of the $\Delta S/T_f$ ratio give sharp phase transition, whereas the lower values lead to diffusing phase transition. From Table 1, it was found that the values of $\Delta S/T_f$ gradually reduce, which indicated diffuse phase transition behaviour of increased PZ–PYN with increasing PYN.

The ferroelectric measurement was used to clarify the dielectric behaviour of the AFE phase in the PZ–PYN system. Measurements of the P-E hysteresis loop for all compositions were carried out at 35 kV/cm of electric field strength. At room temperature, all composition ceramics had a linear field dependence of polarization in the field range of 0–35 kV/cm, because the electric fields were inadequate for switching antiferroelectric domains. It is well known that the electric field required for inducing the AFE to FE phase transition in PZ ceramics at room temperature is higher than the breakdown strength of the ceramics [2]. This clearly shows that these ceramics have AFE behaviour at room temperature, and FE data support the assumption that the AFE phase exists in all compositions at room temperature in dielectric results.

The P-E hysteresis loops of the 0.96PZ-0.04PYN ceramic were measured in a series of temperatures in order to confirm the AFE to PE phase transition in PZ-PIN ceramics.

Table 1
Thermal properties of $(1-x)PbZrO_3-xPb(Y_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramics

Composition (x)	T_c (°C)	ΔH ($J g^{-1}$)	$\Delta S \times 10^3$ ($J g^{-1}K^{-1}$)	$\Delta S/T_f \times 10^6$ ($J g^{-1}K^{-2}$)
$x = 0.00$	231.0	4.0	7.9	15.6
$x = 0.02$	227.0	2.3	4.7	9.4
$x = 0.04$	221.0	2.2	4.4	8.9
$x = 0.06$	212.0	1.9	3.9	8.0
$x = 0.08$	199.5	0.9	2.0	4.2

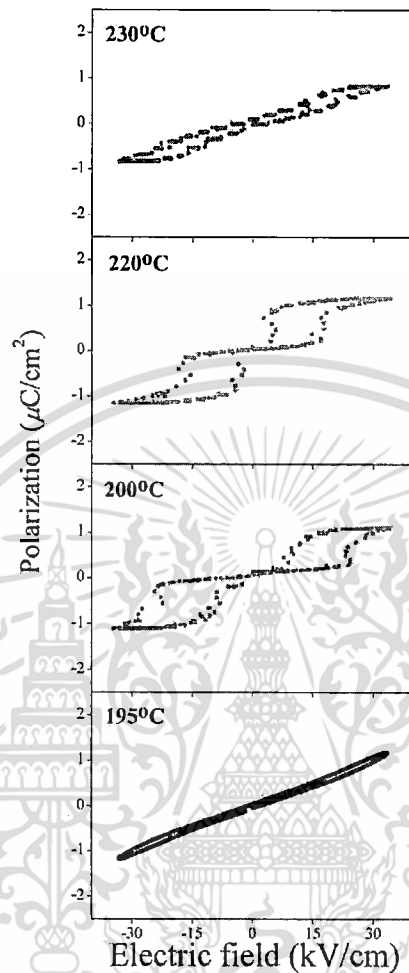


Figure 6. Polarization-electric field hysteresis loops of $0.96\text{PbZrO}_3 - 0.04\text{Pb}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramic at 4 Hz while heating at various temperatures.

Figure 6 shows the changes in the P-E loop with increasing temperature for the 0.96PZ-0.04PYN ceramic. The P-E hysteresis loop was recorded after the temperature was stabilized for at least 5 min. As expected, very small polarizations can be induced by the electric field applied in the ceramic at room temperature and up to 195°C . When the temperature increased to 200°C , the P-E loop was a double-loop type, which is characteristic of AFE. Such double-loop behaviour remained at temperatures of up to 220°C . These results confirmed that the phase below the temperature of maximum relative permittivity ($T_C \sim 224^\circ\text{C}$) is antiferroelectric. A linear curve was observed when above T_C , which implied that the ceramic is in the PE phase.

4. Conclusion

Ceramic solid solutions, based on $(1 - x)\text{PbZrO}_3 - x\text{Pb}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, $0.0 \leq x \leq 0.08$, were prepared via a wolframite precursor method. The PZ-PYN solid solutions exhibited a

single phase perovskite structure for all compositions. Antiferroelectric PYN was found to strongly influence crystal structure, and electrical and thermal properties of PZ ceramics. The AFE to PE phase transition shifted to lower temperatures with higher compositions of x . The dielectric properties of PZ were also improved by the addition of PYN.

Acknowledgments

This research was supported by a grant from the program for Strategic Scholarships for Frontier Research Network for the Joint Ph.D. Program Thai Doctoral degree of the Commission on Higher Education (CHE), KMITL Research Fund, and the National Nanotechnology Center (NANOTEC) NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its "Center of Excellence Network" program.

References

1. K. Uchino, *Ferroelectric Devices* (Marcel Dekker, Inc., New York, 2000).
2. B. Jaffe and W. R. Cook, *Piezoelectric Ceramic* (Academic Press, New York, 1971).
3. E. Sawaguchi, G. Shirane, and S. Hoshino, *Phys. Rev.* **83**, 1078 (1951).
4. B. P. Pokharel and D. Pandey, *Phys. Rev. B* **65**, 214108 (2002).
5. Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Application* (Elsevier, Amsterdam, 1991).
6. N. Vittayakorn, T. Bongkarn, and G. Rujijanagul, *Physica B-Condensed Matter*. **387**, 415–420 (2007).
7. A. N. Salak, N. P. Vyshatko, V. M. Ferreira, N. M. Olekhnovich, and A. D. Shilin, *Mater. Res. Bull.* **38**, 453–460 (2003).
8. W. Banlue and N. Vittayakorn, *Appl. Phys. A*, 565–569 (2008).
9. S. Wirunchit, P. Laoratanakul, and N. Vittayakorn, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 125406 (2008).
10. N. Vittayakorn and W. Banlue, *Ferroelectrics*. **382**, 110–114 (2009).
11. W. Qiu and H. H. Hng, *Ceram. Inter.* **30**, 2171–2176 (2004).
12. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751–767 (1976).
13. Z. Chen, H. Xinyou, G. Hao, and G. Chunhua, *J. Rare Earths*. **25**, 197–200 (2007).
14. Y. Li and Y. Qu, *Mater. Chem. Phys.* **110**, 155–159 (2008).
15. C. Stenger and A. J. Burggraaf, *Phys. Status Solidi A*. **61** 275 (1980).