

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

รหัสสัญญา KREF49-001

การสังเคราะห์และสมบัติทางไฟฟ้าของสารเพโรอิกซ์เล็ทริกในระบบ



โดย

ดร. นราธิป วิทยากร

RCH
TK
7891.15
IC4
๖๒๙171
ค.1

สนับสนุนโดยสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....105381
วัน,เดือน,ปี.....19 พ.ย. 2552

12149445
b.....
i.....

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งทั้งภายในและภายนอก

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จได้ด้วยดีเนื่องจากการสนับสนุนทุนวิจัยจาก กองทุนวิจัยสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ สถานที่ ขอขอบคุณ ห้องปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่สนับสนุนเครื่องมือวิเคราะห์บางส่วน รวมไปถึงการช่วยเหลือที่ดีจากผู้ร่วมวิจัย ขอขอบคุณผู้ร่วมวิจัย ดร. ชีรชัย บงการณคุณรังสรรค์ เมืองเหลือ ดร. พิทักษ์ เหล่ารัตนกุล และ นักศึกษาที่ช่วยกันสร้างห้องวิจัยให้เป็นรูปเป็นร่าง สุดท้ายขอขอบคุณ ภรรยา พ่อ แม่ และ น้องสาวที่เป็นกำลังใจ และ ให้การสนับสนุนด้วยดีตลอดมา

(ดร.นราธิป วิทยากร)
หัวหน้าโครงการ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทคัดย่อ

1. รหัสโครงการ: KREF49-001

2. ชื่อโครงการ การสังเคราะห์และสมบัติทางไฟฟ้าของสารเพอร์โรอิเล็กทริกในระบบ
 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

3. ชื่อหัวหน้าโครงการ

ดร. นราธิป วิทยาการ

ภาควิชา เคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
 ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

E-mail Address: naraticmu@yahoo.com, kvnarati@kmitl.ac.th

4. ระยะเวลาดำเนินงาน 2 ปี

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาหาความสัมพันธ์ของโครงสร้างและสมบัติของเซรามิกเพอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-}x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; $x = 0.0\text{-}0.5$ ด้วยวิธี ปฏิกริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ผลการวิจัยพบว่าสามารถสังเคราะห์ผง $(1-x)\text{PZT-xPCoN}$ ในโครงสร้างเพอร์โรฟสไกต์ได้ในสัดส่วน ตั้งแต่ $x = 0.0$ ถึง 0.4 ในสัดส่วน $x = 0.5$ เกิดเฟสแปลกปลอมขึ้น ยิ่งไปกว่านั้น พบการเปลี่ยนเฟสจาก เทตระโกนอล เป็น รอมโบอีตรอน เมื่อสัดส่วน $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ เพิ่มขึ้น และที่สัดส่วน $x = 0.3$ แสดง การอยู่ร่วมกันของเฟส เทตระโกนอล และ รอมโบอีตรอน

และเมื่อทำการปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกของ เซรามิก $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-}x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; $x = 0.0\text{-}0.5$ ด้วยวิธี อบอุ่น (annealing) พบว่าเซรามิก PZT-PCoN มีค่าไดอิเล็กทริกเพิ่มสูงขึ้นประมาณ 200% โดยเฉพาะอย่างยิ่งในบริเวณใกล้ T_m พบการเปลี่ยนเฟสที่ชัดเจนจาก เทตระโกนอลไปเป็นรอมโบอีตรอล เมื่อเพิ่มเวลาในการอบอุ่น ผลการทดลองนี้ชี้ให้เห็นว่าสัดส่วนที่ทำการอบอุ่นเลื่อนเข้าใกล้จุดแนวรอบต่อเฟส การเพิ่มขึ้นของค่าไดอิเล็กทริกในเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ คล้ายกับเซรามิกในระบบ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ และ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

Abstract

Project Code: KREF49-001

Project Title: Synthesis and electrical properties of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ -
 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

Investigator: Dr. Naratip Vittayakorn

E-mail Address: naratipcmu@yahoo.com, kvnarati@kmitl.ac.th

Project Period: 2 years

The relationship between structure and properties of ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; $x = 0.0$ - 0.5 ceramics was studied. The pure phase of perovskite structure was observed in the composition between $x = 0.0$ to 0.4 . At the composition $x = 0.5$, the pyrochlore phase was presented. Furthermore, a transition from tetragonal to rhombohedral phase was observed, as $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ increased and the co-existence of tetragonal – rhombohedral phases occurred at composition $x = 0.3$.

The annealing process was selected to improve the dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics. After annealing, a huge increase of up to 200% occurred in the dielectric constants, especially near the temperature of maximum dielectric constant. Transition from the tetragonal to rhombohedral phase was clearly seen from the XRD profile peak, splitting with increasing annealing time. From these results, it is clear that the composition of the annealed sample shifted very close to the MPB. The improvement in dielectric properties in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics shows the same behavior as ceramics in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ system.

1. Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจากโครงการพัฒนาอาจารย์รุ่นใหม่ ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติจำนวนทั้งสิ้น 7 เรื่อง

1. **Naratip Vittayakorn** "Synthesis and a crystal structural study of microwave dielectric zirconium titanate ($ZrTiO_4$) powders via a mixed oxide synthesis route"
Journal of ceramic processing research Volume 7, Issue 4, Pages 288-291 2006, Impact factor = 0.534
2. **Naratip Vittayakorn** "Structural, Phase Transition and Ferroelectric Properties of $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ - $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramic Synthesized by High-temperature Solid-state Reaction Technique" *Journal of Applied Sciences Research, 3(1): 30-33, 2007*
3. Anurak Prasatkhetragarn, **Naratip Vittayakorn**, Supon Ananta, Rattikorn Yimnirun and David P. Cann, "Synthesis, dielectric and ferroelectric properties of ceramics in the $(1-x)Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3 - (x)Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ system" *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers, Short Notes & Review Papers -- February 25, 2008 - Volume 47, Issue 2, pp. 998-1002. Impact factor 1.22*
4. Muangjai Unruan, **Naratip Vittayakorn**, Rewadee Wongmaneerung, Anurak Prasatkhetragarn, Supon Ananta and Rattikorn Yimnirun "Fabrication and Electrical Properties of $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics" *Ceramic International, In Press, Corrected Proof, Available online 23 February 2008, Impact Factor 2006 = 1.128*
5. Muangjai Unruan, **Naratip Vittayakorn**, Rewadee Wongmaneerung, Anurak Prasatkhetragarn, Supon Ananta and Rattikorn Yimnirun, "Synthesis and Properties of $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics" *J. Alloys and Compounds In Press, Corrected Proof, Available online 22 November 2007. Impact Factor = 1.25*
6. **Naratip Vittayakorn**, Supamas Wirunchit, Sakda Traisak, Rattikorn Yimnirun and Gobwut Rujijanagul "Development of Perovskite and Phase Transition in Lead Cobalt Niobate Modified Lead Zirconate Titanate System" *Current Applied Physics, Volume 8, Issue 2, March 2008, Pages 128-133, Impact Factor 2006 = 1.184*
7. **Naratip Vittayakorn** and Tawe Tunkasiri "Phase Transition and Dielectric Properties of Polycrystalline Lead Zirconate Titanate-Lead Cobalt Niobate" *Phys. Scr. T129 199-204 doi:10.1088/0031-8949/2007/T129/045 Impact Factor 2006 = 1.161*

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- เชิงพาณิชย์

โครงการวิจัยนี้ได้สร้างองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับเซรามิกที่มี PZT เป็นองค์ประกอบหลัก โดยค้นพบสัดส่วนที่เหมาะสมหลายสัดส่วนที่สามารถประยุกต์ใช้ในเชิงพาณิชย์ได้ เป็นองค์ความรู้พื้นฐานของอุตสาหกรรมได้เป็นอย่างดี

- เชิงนโยบาย

ผลงานที่ได้จากโครงการวิจัยนี้ได้ ใช้เป็นตัวกำหนดทิศทางการงานวิจัยที่จะทำต่อยอดในอนาคต และใช้เป็นส่วนช่วยในการกำหนดหัวข้อวิจัยในมุมมองอื่นๆ สำหรับนักศึกษา และผู้ร่วมวิจัยในสาขาอื่นๆ ซึ่งเป็นประโยชน์ในการเชื่อมโยงองค์ความรู้ให้เกิดหลากหลายมากขึ้น

- เชิงสาธารณะ

โครงการวิจัยนี้ได้เกิดเครือข่ายงานวิจัยกับหลากหลายภาคส่วนด้วยกันทั้งในองค์กรภายในมหาวิทยาลัยและองค์กรนอกมหาวิทยาลัย เช่น คุณ รังสรรค์ เมืองเหลือ จาก ศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สจล. รองศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิณกุล และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รัตติกร ยิ้มนิรัญ จากห้องปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์โทรเซรามิก จากภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ความร่วมมือกับ ดร. พิทักษ์ เหล่ารัตน์กุล นักวิจัยประจำศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) โดยผู้วิจัยได้ส่งนักศึกษาปริญญาโทร่วมโครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย (Thailand Graduate Institute of Science and Technology, TGIST) ของสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ผู้วิจัยได้มีโครงการความร่วมมือกับนักวิจัยต่างประเทศหลายท่าน อาทิเช่น Prof. Dr. David P. Cann จากห้องปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์โทรเซรามิก มหาวิทยาลัยโอเรกอน ประเทศสหรัฐอเมริกา Prof. Dr. Xiaoli Tan จากห้องปฏิบัติการเฟอร์โรอิเล็กตริก มหาวิทยาลัยไอโอวา ประเทศสหรัฐอเมริกา รวมถึงงานวิจัยเกี่ยวกับเพียโซอิเล็กตริกไร้สารตะกั่วกับ Prof. Dr. Tadashi Takenaka จาก Tokyo University of Science ประเทศ ญี่ปุ่น

- เชิงวิชาการ

ผลงานวิจัยที่เกิดขึ้นบางส่วนนำไปประยุกต์ใช้สอนในกระบวนวิชา วัสดุเพียโซอิเล็กตริก และเฟอร์โรอิเล็กตริก ในระดับบัณฑิตศึกษา นอกจากนี้ประสบการณ์ที่ได้จากงานวิจัยยังสามารถนำไปประยุกต์ อบรม เจ้าหน้าที่และ ผู้ช่วยวิจัยให้มีทักษะและความชำนาญมากยิ่งขึ้น ก่อให้เกิดองค์ความรู้ในองค์กร ผลงานวิจัยส่วนใหญ่สามารถตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ รวมไปถึงการเสนอผลงานวิจัยในงานประชุมวิชาการที่เกี่ยวข้องทั้งในระดับชาติและนานาชาติ อีกทั้งยังเกิดนักวิจัยรุ่นใหม่ขึ้น

3. อื่น ๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารระดับชาติจำนวนทั้งสิ้น 3 เรื่อง

1. **Naratip Vittayakorn**, Theerachai Bongkarn "Preparation of Zirconium Titanate ($ZrTiO_4$) powders via mixed oxide synthesis route" *Journal of Electron Microscopy Society of Thailand* **20(1)**: 83-84 (2006)
2. Suwanna Somjaroen Wanwilai Chaisan, and **Naratip vittayakorn** "Synthesis of perovskite ceramics PZT-PCoN via high temperature solid state and their dielectric properties" *Journal of Microscopy of Thailand* 2007, **21(1)**: 346-350
3. **Naratip Vittayakorn** and Suwanna Somjaroe "Phase transition, ferroelectric properties and morphology of PZT-PCoN ceramic synthesized by high temperature solid-state reaction technique" *Journal of Microscopy of Thailand* 2007, **21(1)**: 341-345

การนำเสนอผลงานวิจัยในงานประชุมวิชาการทั้งสิ้น 7 เรื่อง

1. Suwanna Somjaroen and **Naratip Vittayakorn** "Phase formation of microwave dielectric zirconium titanate powders via a mixed oxide synthesis route" Asian Symposium on Materials and Processing 2006 (ASMP 2006) Bangkok, Thailand, November 9-10 2006
2. **Naratip Vittayakorn** and Suwanna Somjaroen "Synthesis, Structural and Phase transition of Lead Cobalt Niobate modified Lead Zirconate Titanate System" the 5th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-5) Bangkok, Thailand, December 10-14 2006
3. **Naratip Vittayakorn** and Suwanna Somjaroen "Phase transition, ferroelectric properties and morphology of PZT-PCoN ceramic synthesized by high-temperature solid-state reaction technique" The 24th Annual Conference Microscopy Society of Thailand, Thailand Bangkok, Thailand, February 14-16 2007
4. Suwanna Somjaroen, Wanwilai Chaisan and **Naratip Vittayakorn** "Synthesis of perovskite ceramics PZT-PCoN via high-temperature solid state reaction and their dielectric properties" The 24th Annual Conference Microscopy Society of Thailand, Thailand Bangkok, Thailand, February 14-16 2007
5. **Naratip Vittayakorn** and Suwanna Somjaroen "Phase transition and dielectric properties of polycrystalline lead cobalt niobate lead zirconate titanate" The 2nd International Symposium on Functional Materials. 16-19 May 2007, HNA Resort Huangang Hangzhou, Hangzhou, P.R. China

6. W. Kunadirek, N. Chaiyo, R. Muanghlua, N. Phongphanthra, A. Ruangphanit and **N Vittayakorn** "Microstructure and Microwave Dielectric Characteristics of $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ Powders" The 25th Annual Conference Microscopy Society of Thailand, Thailand, January 9-11 2008
7. N. Chaiyo, A. Ruangphanit and **N. Vittayakorn** "Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of CoNb_2O_6 Powders" The 25th Annual Conference Microscopy Society of Thailand, Thailand, January 9-11 2008



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	๗
บทคัดย่อภาษาไทย	๓
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	๓
Output จากโครงการ	๓
สารบัญ	๓
สารบัญตาราง	๓
สารบัญรูป	๓
บทนำ	
1.1 ความเป็นมา	1
1.2 วัตถุประสงค์	4
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	4
1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	5
ทฤษฎีและหลักการ	
2.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) ×	7
2.2 ความเสถียรของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ×	9
2.3 พิโซอิเล็กทริก (piezoelectric) ×	12
2.4 เฟอโรโรอิเล็กทริก (ferroelectrics)	14
2.5 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในสารเฟอโรโรอิเล็กทริกแบบปกติ	15
2.6 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในสารเฟอโรโรอิเล็กทริกแบบรีเล็กเซอร์	20
2.7 มอร์โฟทรอปิกเฟสบาวันเดอรี (morphotropic phase boundary; MPB)	25
2.8 เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$)	28
2.9 เลดโคบอลต์ไนโอเบต ($Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$)	34
2.10 การเตรียมผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ×	36
2.11 กระบวนการเผาซินเตอร์เซรามิก ×	37
2.12 การปรับปรุงประสิทธิภาพเซรามิกด้วยการอบอ่อน (annealing)	39
วิธีดำเนินการวิจัย	
3.1 สารเคมี	43
3.2 อุปกรณ์	43

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3 การเตรียมผงเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-เลดโคลบออสต์ในโอเบต	44
3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก	46
3.5 การอบอ่อน (annealing)	48
3.6 การตรวจสอบผงสารตัวอย่าง	49
3.7 การตรวจสอบเซรามิก	52
3.8 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค	44
3.9 การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก	45
ผลการทดลองและอภิปรายผล	
4.1 การตรวจสอบผงสารตัวอย่าง	55
4.1.1 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน	55
4.1.2 การตรวจสอบองค์ประกอบและโครงสร้างผลึก	56
4.2 การตรวจสอบเซรามิก	61
4.2.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก	61
4.2.2 การตรวจสอบทางฐานวิทยา	64
4.2.3 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า	67
4.3 การตรวจสอบเซรามิกหลังผ่านการอบอ่อน	74
4.3.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก	74
4.3.2 การตรวจสอบทางฐานวิทยา	78
4.3.3 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า	86
สรุปและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการทดลอง	104
5.2 ข้อเสนอแนะ	106
เอกสารอ้างอิง	108

สารบัญตาราง

	หน้า
ตาราง 1.1 แสดงสมบัติทางกายภาพและสมบัติทั่วไปของ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ และ $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	3
ตาราง 2.1 ความแตกต่างระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติกับแบบรีเล็กเซอร์ [14]	22
ตาราง 4.1 แสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x)\text{PZT} - x\text{PCoN}$	64
ตาราง 4.2 แสดงอุณหภูมิที่ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (T_m) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องและที่ T_m สำหรับทุกสัดส่วน	71
ตาราง 4.3 ค่าพารามิเตอร์ของการกระจายเทียบกับสัดส่วนของ PCoN	73
ตาราง 4.4 แสดงค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก $0.7\text{PZT}-0.3\text{PCoN}$	78
ตาราง 4.5 แสดงพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ความถี่ 100 kHz ของเซรามิก $0.7\text{PZT}-0.3\text{PCoN}$	103



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

	หน้า
รูป 2.1 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบอุดมคติ SrTiO_3 [13]	8
รูป 2.2 โครงสร้างสี่เหลี่ยมลูกบาศก์แบบชิดกันของ SrTiO_3 [14]	8
รูป 2.3 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ [7]	9
รูป 2.4 แผนภาพความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของค่าความสามารถ ในการดึงอิเล็กตรอนเฉลี่ยระหว่างไอออนบวกและทอลาแรนซ์แฟกเตอร์ [6]	12
รูป 2.5 ก.) ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกโดยตรง ข.) ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกโดยอ้อม	13
รูป 2.6 ประโยชน์การใช้งานของวัสดุกลุ่มไพโซอิเล็กทริก [9]	13
รูป 2.7 การจัดแบ่งกลุ่มของวัสดุอิเล็กทริกเซรามิกด้วยการใช้สมมาตรของวัสดุ [11]	15
รูป 2.8 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของสาร BaTiO_3 [11]	16
รูป 2.9 แผนภาพแสดง (ก) ตำแหน่งของไอออนภายในโครงสร้างของสาร BaTiO_3 ที่มีหน่วยเซลล์เป็นแบบเทตระโกนอล และ (ข) ลักษณะการเกิดโพลาไรเซชัน ขึ้นมาในหน่วยเซลล์ดังกล่าว [12]	18
รูป 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ขนาดของหน่วยเซลล์และ (ข) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ สาร BaTiO_3 กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ [12]	19
รูป 2.11 แสดงการเรียงองค์ประกอบทางเคมีในระดับนาโน (ก) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ และ (ข) $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ [13]	20
รูป 2.12 (a) พฤติกรรมไดอิเล็กทริกสำหรับรีเล็กเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (0.93PMN:0.07PT) ที่ 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz และเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (BaTiO_3) ที่ 1 kHz (b) ฮิสเทอรีซิสใน PMN เทียบกับอุณหภูมิ (c) พฤติกรรมไดอิเล็กทริกและโพลาไรเซชันสำหรับ PMN เทียบกับอุณหภูมิ [13]	21
รูป 2.13 การแบ่งกลุ่มของเพอรอฟสไกต์แบบรีเล็กเซอร์ [5]	23
รูป 2.14 การเรียงตัวขององค์ประกอบในตำแหน่ง B ของโครงสร้าง เพอร์อฟสไกต์ [5]	24
รูป 2.15 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่แตกต่างกันของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ที่ไอออน ตำแหน่ง B ที่แตกต่างกัน [5]	25
รูป 2.16 แผนภาพวิวัฒนาการของสารละลายของแข็งในระบบเซรามิก PMN-PT [15]	26
รูป 2.17 ผลของอุณหภูมิต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกใน 0.9PMN-0.1PT [13]	27

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูป 2.18 การเปลี่ยนแปลงอิเล็กทริกทอสตริกทิฟ x_3 เมื่อมีสนามในแนว E_3 ใน 0.9PMN-0.1PT [13]	27
รูป 2.19 ความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดและสนามไฟฟ้าของวัสดุต่าง ๆ [13]	28
รูป 2.20 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์สำหรับ PZT [7]	28
รูป 2.21 แผนภาพภูมิภาคของสารละลายของแข็งระหว่าง PZ กับ PT [7]	29
รูป 2.22 แผนภาพภูมิภาคสำหรับ 3 องค์ประกอบของ PbO-TiO ₂ -ZrO ₂ ที่ 1100°C [18]	30
รูป 2.23 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างเซรามิก (1-x)PZN-xPZT ที่เผาซินเตอร์ที่ 1100°C (a) x = 0.2 (b) x = 0.3 (c) x = 0.4 (d) x = 0.5 (e) x = 0.6 (f) x = 0.7 [24]	32
รูป 2.24 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิก (1-x)PZN-xPZT โดย x = 0.4, 0.5, 0.6 และ 0.7 [25]	32
รูป 2.25 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์เฟสเพอโรฟสไกต์กับอุณหภูมิในการแคลไซน์สำหรับเซรามิกส์ xPZN-(1-x)PZT โดย (a) วิธีโคลอมไบต์ (b) วิธีดั้งเดิม [3]	33
รูป 2.26 แผนภาพภูมิภาคของ xPZT-(1-x)PNN โดย x = 0.4-0.9 [3]	34
รูป 2.27 เฟสแปลกล้อมที่แทรกอยู่ในโครงสร้าง [24]	35
รูป 2.28 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) สำหรับผลึกเชิงเดี่ยวของ PCNT64/36 ที่ความถี่ต่าง ๆ ในระหว่างการให้ความร้อน [2]	35
รูป 2.29 (ก) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น ทรงกลมสัมผัสกัน (ข) ช่วงสุดท้ายของการซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น ทรงกลมเริ่มเชื่อมติดกัน (ค) การซินเตอร์ช่วงกลาง เกรนเปลี่ยนรูปร่าง (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย รูพรุนเป็นแบบเทระฮีดรอล [31]	37
รูป 2.30 (ก) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (ข) การซินเตอร์ช่วงกลาง (ค) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย เมื่อ (ก-1) อนุภาคผงเริ่มต้น (ก-2) มีการจัดเรียงตัวใหม่ (ก-3) การเกิดคอ (ข-1) มีการเติบโตของคอและเกิดการหดตัวเชิงปริมาตร (ข-2) ขอบของเกรนยาวขึ้น (ข-3) คอโตมากขึ้น ขอบของเกรนยาวยิ่งขึ้น มีการหดตัวและขยายขนาดของเกรน (ค-1) เกรนโตขึ้นพร้อมทั้งมีรูพรุนเกิดขึ้น (ค-2) เกรนโตขึ้นแต่ความพรุนลดลง (ค-3) เกรนโตพร้อมทั้งรูพรุนถูกกำจัดออกไป [31]	39
รูป 2.31 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (dielectric loss) กับอุณหภูมิ ของ PZN-BT-PT ก่อนการอบอ่อนและหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ [33]	41

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูป 2.32 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของ PBZT เมื่อเวลาในการอบอ่อนต่างกัน [35]	42
รูป 3.1 แผนผังการเตรียมผงเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-เลดโคลเบตในโอเบต	46
รูป 3.2 การจัดเรียงชิ้นงานลงในครุชีเบิล	47
รูป 3.3 แผนผังการเผาซินเตอร์	47
รูป 3.4 แผนภูมิแสดงการอบอ่อน (โดย T_c คืออุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน)	48
รูป 3.5 เครื่อง Perkin Elmer Differential Thermal Analyzer DTA 7 [37]	49
รูป 3.6 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [38]	50
รูป 3.7 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D8 Advance [39]	51
รูป 3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ผลิตโดยบริษัท LEO รุ่น LEO 1455 VP [40]	53
รูป 3.9 เครื่อง LCR meter [41]	54
รูป 4.1 กราฟ DTA-TG ของผงสารตัวอย่าง PZT-PCoN	55
รูป 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	56
รูป 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง PZT ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	57
รูป 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.9PZT-0.1PCoN ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	58
รูป 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.8PZT-0.2PCoN ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	58
รูป 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.6PZT-0.4PCoN ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	59
รูป 4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.5PZT-0.5PCoN ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	59
รูป 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของเฟสเพอโรฟสไกต์และอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ของ $(1-x)PZT-xPCoN$	60
รูป 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่เหมาะสมกับสัดส่วน	61
รูป 4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $(1-x)PZT-xPCoN$ ที่ค่า x ต่างๆ	62

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูป 4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟีก (2 0 0) ของเซรามิก (1-x)PZT – xPCoN โดยที่ $x = 0.0-0.5$	63
รูป 4.12 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของพื้นผิวของตัวอย่างที่ $x = 0.1$	65
รูป 4.13 เฟสไฟโรคลอรัที่พบบนพื้นผิวของตัวอย่างที่สัดส่วน $x = 0.5$	66
รูป 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ (1-x)PZT-xPCoN กับสัดส่วน	67
รูป 4.15 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ $x = 0.1$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz	68
รูป 4.16 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ $x = 0.2$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz	68
รูป 4.17 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ $x = 0.3$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz	69
รูป 4.18 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ $x = 0.4$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz	69
รูป 4.19 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ $x = 0.5$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz	70
รูป 4.20 ค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่วัดได้ (T_m), ค่า T_m ทางทฤษฎี และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด เทียบกับสัดส่วน (x)	72
รูป 4.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(K_m/K_{(T)})$ กับ $(T-T_m)^2$	73
รูป 4.22 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	74
รูป 4.23 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟีก (1 1 1) ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	76
รูป 4.24 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟีก (2 0 0) ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	77
รูป 4.25 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่ไม่ผ่านการอบอ่อน	79
รูป 4.26 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส	80
รูป 4.27 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส	81
รูป 4.28 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส	82
รูป 4.29 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส	83

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูป 4.30 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส	84
รูป 4.31 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส	85
รูป 4.32 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz	87
รูป 4.33 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz	88
รูป 4.34 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz	89
รูป 4.35 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz	90
รูป 4.36 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz	91
รูป 4.37 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 100 Hz	94
รูป 4.38 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 1 kHz	95
รูป 4.39 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 10 kHz	96
รูป 4.40 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 100 kHz	97
รูป 4.41 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 500 kHz	98
รูป 4.42 ค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่วัดได้ (T_m) เทียบกับอุณหภูมิการอบอ่อน ที่ความถี่ 100 kHz	100
รูป 4.43 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(T-T_m)$ กับ $\log[(\epsilon''/\epsilon')-1]$ ตามกฎของ Curie-Weiss ที่ความถี่ 100 kHz	102

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทนำ

1.1 ความเป็นมา

การพัฒนาอุตสาหกรรมด้านต่างๆของประเทศให้มีความยั่งยืนนั้น ควรที่จะพัฒนาให้ไปในลักษณะแบบครบวงจร แต่ในปัจจุบันอุตสาหกรรมต่างๆ นำเข้าชิ้นส่วนมาจากประเทศผู้ผลิตหลัก ไม่ว่าจะเป็นอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมยานยนต์ อุตสาหกรรมเกษตรและการแพทย์ เป็นผลให้การพัฒนาประเทศไม่สามารถเป็นไปตามเป้าหมายได้ การพัฒนาอุตสาหกรรมด้านต่างๆที่กล่าวมานั้น ในความเป็นจริงแล้วอุตสาหกรรมบางประเภท ยกตัวอย่างเช่น อุตสาหกรรมทางด้านชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ตัวต้านทานและตัวเก็บประจุที่ใช้ทั่วไปนั้น มีการแข่งขันสูงและมีโอกาสค่อนข้างต่ำที่ประเทศไทยจะประสบความสำเร็จในตลาดโลก ในขณะที่อุตสาหกรรมที่เน้นตลาดเฉพาะทางนั้นยังมีโอกาสที่เปิดกว้าง เช่น ตัวเก็บประจุ (capacitor) และตัวต้านทานที่ใช้ในวงจรควบคุมในรถยนต์ เซนเซอร์ (sensor) แอกัวเอเทอร์ (actuator) และทรานสดิวเซอร์ (transducer) สำหรับในทางการแพทย์ อุปกรณ์ทางการแพทย์นั้นเป็นสิ่งที่ได้รับการออกแบบมาเป็นพิเศษ มีความพิถีพิถันในการเลือกวัสดุและเทคโนโลยีในการผลิตที่ซับซ้อน จากที่ได้กล่าวมาทั้งหมด จะเห็นได้ว่าวัสดุที่ใช้ผลิตอุปกรณ์ต่างๆนั้นมีบทบาทในการสร้างเสริมศักยภาพและขีดความสามารถของอุปกรณ์ ดังนั้น จึงควรพัฒนาสมบัติของวัสดุเหล่านั้นให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น ซึ่งวัสดุที่เป็นองค์ประกอบของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เหล่านั้น ส่วนใหญ่คือเซรามิกบริสุทธิ์ที่เป็นสารพีโซอิเล็กทริกที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกทั้งสิ้น เนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าที่เหมาะสม คือ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง (high dielectric constant) โดยค่านี้จะเป็นสมบัติเฉพาะตัวของสารแต่ละตัว ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนี้เป็นสมบัติหลักที่จะถูกพิจารณาเมื่อนำไปประยุกต์ใช้งาน เนื่องจากหากวัสดุให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงกว่าในขณะที่มีขนาดเท่ากันแล้ว จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายมากกว่า อีกทั้งเป็นการลดขนาดของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ให้เล็กลงได้ โดยที่มีประสิทธิภาพคงเดิมหรือมากกว่าเดิม

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มหลัก คือ เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) และสารพีโซอิเล็กทริกที่แสดงสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (anti ferroelectric) ซึ่งสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเหล่านี้มีสมบัติแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับประเภทของสาร ซึ่งมีความโดดเด่นในแต่ละประเภท

เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$; PZT) ถือได้ว่าเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ได้รับความนิยมอย่างสูง ทั้งในเรื่องของการศึกษาค้นคว้าเชิงวิชาการ และการประยุกต์ในการใช้งานเชิงอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ประเภทต่างๆ เนื่องจาก PZT เป็นสารที่แสดงสมบัติพีโซอิเล็กทริกที่โดดเด่น สามารถเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูงถึงร้อยละ 45-55 โดยขึ้นกับประเภทของสารที่เจือ ยิ่งไปกว่านั้น PZT ยังมีอุณหภูมิคูรีที่สูง จาก 230–490 องศา

เซลล์เซียม ขึ้นกับอัตราส่วน Zr:Ti โดยอัตราส่วนที่แสดงคุณสมบัติพิโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นได้แก่ อัตราส่วน Zr:Ti มีค่าเท่ากับ 0.52:0.48 ซึ่งเป็นบริเวณแนวรอยต่อเฟส (morphotropic phase boundary; MPB) ยิ่งไปกว่านั้นการเตรียมเซรามิก PZT ให้มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูงนั้นสามารถเตรียมได้ไม่ยุ่งยากและสารตั้งต้นในการเตรียมมีราคาถูกเหมาะสมใช้ในอุตสาหกรรม อย่างไรก็ตาม อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์มีความพยายามมาโดยตลอดที่จะคิดค้นหาวิธีการเพิ่มประสิทธิภาพของ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ให้ดียิ่งขึ้น ควบคู่ไปกับความพยายามในการลดขนาดของอุปกรณ์เหล่านี้ ให้เล็กลงไปเรื่อยๆ โดยยังคงสามารถรักษาประสิทธิภาพไว้ให้ได้เท่าเดิมและหากสามารถเพิ่ม ประสิทธิภาพให้มากกว่าเดิมได้ก็ยิ่งดี ดังนั้นจึงมีความพยายามอย่างสูงที่จะปรับปรุงสมบัติของ PZT ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า หากทำการผสมสารเฟอร์โรอิเล็กทริก PZT เข้า กับสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก สมบัติของสารละลายของแข็งดังกล่าวที่ได้ออกมาจะมีสมบัติทาง ไฟฟ้าที่สูงกว่า PZT บริสุทธิ์ เช่น PZT-PZN PZT-PMN และ PZT-PNN เป็นต้น

เลดโคลบเทไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PCoN) สารประกอบเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนที่มี ตะกั่วเป็นองค์ประกอบ (lead-based complex perovskite) และเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่แสดง สมบัติรีแลกเซอร์ (relaxor ferroelectric) โดยแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง และพฤติกรรม การเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นกับอุณหภูมิไม่มากนัก ซึ่งเหมาะสำหรับประยุกต์ทำตัวเก็บ ประจุ ประกอบกับลักษณะเฉพาะทางจุลภาคซึ่งส่งผลให้สาร PCoN มีการสูญเสียพลังงานต่ำ (low loss) และไม่มีฮิสเทอรีซิส (hysteresis) ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพการส่งถ่ายพลังงานสูง แต่ข้อเสียหลัก ของสาร PCoN คือ การที่มีสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคู่ควบ (electromechanical coupling coefficient) ค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับสาร PZT ส่งผลให้การนำไปใช้ประโยชน์ทาง actuator และ transducer ไม่ ประสพผลสำเร็จอย่างเต็มที่

ตลอดระยะเวลา 10 ปี ที่ผ่านมาพบว่าเมื่อทำการผสม สารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติเข้ากับ แบบรีแลกเซอร์พบว่าสารละลายของแข็งดังกล่าวมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นสูงมากกว่าเดิม หลายเท่าตัว เช่น PZN-PT [1] PMN-PT [2] PZT-PNN [3] PZT-PZN [4] เป็นต้น และเมื่อพิจารณา จากตาราง 1.1 พบว่ามีความเป็นไปได้ที่จะเตรียมสารละลายของแข็งของ PZT-PCoN แล้วให้สมบัติ ทางไฟฟ้าที่โดดเด่น

ตาราง 1.1 แสดงสมบัติทางกายภาพและสมบัติทั่วไปของ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ และ $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

คุณสมบัติ	$\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$	$\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
โครงสร้าง [5,6]	เทตระโกนอล (tetragonal)	รอมโบฮีดรอล (rhombohedral)
ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก [5,7]	4,000	9,800
อุณหภูมิคูรี (Curie Temp) [5,7]	390 °ซ	-70 °ซ
การเตรียมเป็นเฟสบริสุทธิ์สำหรับพหุผลึก [8]	ขั้นตอนการเตรียมไม่ยุ่งยาก	วิธีการเตรียมยุ่งยากและได้เฟสบริสุทธิ์ยาก
สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก [9]	แบบปกติ (normal ferroelectric)	แบบรีแลกเซอร์ (relaxor ferroelectric)
โครงสร้างโดเมนระดับจุลภาค [9,10]	ไมโครเมตร	นาโนเมตร

หากพิจารณาโครงสร้างของสารทั้งสองพบว่าหากเตรียมสารละลายของแข็งสัดส่วน $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3:\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ที่เหมาะสมสามารถจะได้โครงสร้างที่มีทั้งเฟสเทตระโกนอล และ รอมโบฮีดรอล สารจะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมาก เนื่องจากความหลากหลายของไดโพล เมื่อพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกพบว่า สามารถเปลี่ยนแปลงได้จาก 4,000 ถึง 9,800 ขึ้นกับสัดส่วน เมื่อพิจารณาถึงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส พบว่าสามารถควบคุมให้มีค่าได้ตั้งแต่ -70-390 องศาเซลเซียส โดยการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วน สามารถปรับการใช้งานให้เหมาะสมกับอุณหภูมิห้องได้ และการเตรียมให้เกิดเฟสบริสุทธิ์สามารถทำได้ง่ายขึ้น และจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่ายังระบบนี้ยังมีข้อมูลทางวิชาการอยู่น้อยมาก ซึ่งหากทำการศึกษาโอกาสที่จะเกิดองค์ความรู้ใหม่จะมีความเป็นไปได้สูงและง่ายต่อการเผยแพร่ในระดับนานาชาติ เป็นการช่วยชี้แนวทางในการวิจัยและพัฒนาใหม่ในอนาคต และในส่วนของ การนำความรู้ที่ได้รับจากการวิจัยนี้ไปใช้ในภาคปฏิบัติ เพื่อพัฒนาการใช้งานของตัวขั้วรับและตัวแปลงไฟฟ้าแรงดันให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น นอกจากนั้นเทคนิคการอบอ่อน (annealing) ยังถูกพบว่ามีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกและเป็นที่ยอมรับใช้กันอย่างแพร่หลายในการปรับปรุงสมบัติของวัสดุ ซึ่งเซรามิกที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนดังกล่าวจะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้นอย่างโดดเด่น มากกว่าเซรามิกที่ไม่ผ่านการอบอ่อน เช่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เพิ่มขึ้นหลายเท่าตัว เป็นต้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงให้ความสำคัญต่อการศึกษารวมสารละลายของแข็ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระหว่างสารเฟอร์ไรต์เพอร์โรอิเล็คทริก PZT กับ สารรีเล็กเซอร์เฟอร์ไรต์เพอร์โรอิเล็คทริก PCoN โดยศึกษาผลของอัตราส่วน กระบวนการเตรียม ความเป็นเนื้อเดียวของสารละลายของแข็ง PZT-PCoN และทำการปรับปรุงประสิทธิภาพของเซรามิก PZT-PCoN ให้สูงขึ้นด้วยกระบวนการอบอ่อน (annealing) โดยศึกษาปัจจัยต่างๆ ในกระบวนการอบอ่อนที่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้า เพื่อเป็นการพัฒนาองค์ความรู้พื้นฐาน เพิ่มประโยชน์ในการประยุกต์ใช้สารละลายของแข็งดังกล่าวต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษา พัฒนาองค์ความรู้และกระบวนการเตรียมสารเฟอร์ไรต์เพอร์โรอิเล็คทริกทั้งผงและเซรามิกในระบบ PZT-PCoN โดยให้มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูง
2. เพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่ของแนวรอยต่อเฟส (MPB) ในระบบ PZT-PCoN จากความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนองค์ประกอบของเซรามิกและสมบัติทางไฟฟ้า
3. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกกับพฤติกรรมทางไฟฟ้า
4. เพื่อศึกษาอิทธิพลของเงื่อนไขในการอบอ่อน (annealing) ต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติพิโซอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ PZT-PCoN ในอัตราส่วนบริเวณแนวรอยต่อเฟส

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ทำการสังเคราะห์ผงบริสุทธิ์ของสารระบบ PZT-PCoN ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
2. เตรียมเซรามิกเฟอร์ไรต์เพอร์โรอิเล็คทริกในระบบ PZT-PCoN ความหนาแน่นสูง
3. หาแนวรอยต่อเฟสที่เกิดขึ้นในสารระบบ PZT-PCoN
4. ตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า สัณฐานวิทยา ของผงบริสุทธิ์และเซรามิกที่เตรียมได้
5. ศึกษาถึงอิทธิพลของเงื่อนไขในการอบอ่อน (annealing) ที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์ไรต์เพอร์โรอิเล็คทริกในระบบ PZT-PCoN
6. ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ ลักษณะโครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติพิโซอิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์ไรต์เพอร์โรอิเล็คทริกในระบบ PZT-PCoN หลังจากผ่านการอบอ่อน

1.4 ขั้นตอนการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน

1. ศึกษาและค้นคว้ารวบรวมข้อมูล พร้อมทั้งทบทวนเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง
2. จัดซื้อวัสดุอุปกรณ์
3. ทำการเตรียมสารตั้งต้นซึ่งประกอบด้วย PbO ZrO₂ TiO₂ Nb₂O₅, และ CoO ด้วย วิธี Mixed and Calcination Processes (MCP) เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดเฟสบริสุทธิ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ทำการตรวจสอบความบริสุทธิ์ของผงสารตัวอย่างทั้งหมดที่เตรียม ได้จากการเผาแคลไซน์ (calcination) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)
5. เมื่อได้ผงสารตัวอย่างที่มีความบริสุทธิ์สูง นำผงที่ได้มาผ่านกระบวนการร่อนคัดขนาดและทำการขึ้นรูปให้มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ ~ 2 เซนติเมตร และทำการเผาซินเตอร์ (sintering) ในเตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูงโดยใช้ผง PbZrO_3 กลบเพื่อลดการระเหยของตะกั่ว
6. ทำการหาความหนาแน่นของเซรามิกที่ได้โดยอาศัยหลักการแทนที่น้ำของ Archimedes และนำเซรามิกที่ได้มาตรวจสอบเฟสที่ปรากฏด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พร้อมกับศึกษาขนาดของเกรนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
7. ทำการศึกษาโครงสร้างอะตอมและคำนวณค่าแลตทิซ (lattice) ของหน่วยเซลล์ของสารตัวอย่างอย่างละเอียดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)
8. ทำการวัดค่าความจุ (capacitance; C) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของสารตัวอย่างที่เตรียมเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ นำผลจากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้มาวิเคราะห์หาอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก และค่าสูงสุดทางไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง
9. ทำการอบอ่อน (annealing) ชิ้นงานเซรามิกที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อหาอุณหภูมิที่ทำให้ได้ซึ่งสมบัติทางไฟฟ้าที่เหมาะสมที่สุด
10. ตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพโดยวัดค่าความหนาแน่น (density) ตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเซรามิกโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT-PCoN หลังการอบอ่อนด้วยเครื่อง LCR meter เพื่อยืนยันเงื่อนไขในการอบอ่อนที่เหมาะสม

1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1. ความเข้าใจและได้รับองค์ความรู้ใหม่ในการเตรียมผงบริสุทธิ์และเซรามิกในระบบ PZT-PCoN ตลอดจนอิทธิพลของสัดส่วนขององค์ประกอบ และอุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่มีต่อลักษณะทางกายภาพและจุลภาคของสารเซรามิกองค์ความรู้ใหม่เรื่องสมบัติไฟฟ้าของเซรามิกและแนวรอยต่อเฟส (MPB) ในระบบ PZT-PCoN ที่เตรียมได้
2. ได้เพิ่มพูนความรู้ความเข้าใจ อิทธิพลของลักษณะทางกายภาพ และจุลภาคของสารเซรามิกในระบบ ที่มีต่อสมบัติไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ทราบอุณหภูมิ เวลาและบรรยากาศที่เหมาะสมที่สุดในการอบอ่อน ที่ทำให้ได้เซรามิกในระบบ $(0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-0.3\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PZT-PCoN) ที่มีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีที่สุด
4. ได้ต้นแบบของเซรามิกในระบบ $(0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-0.3\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PZT-PCoN) เพื่อไปประยุกต์ใช้ในงานอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ต่อไปในอนาคต
5. สามารถพัฒนาความรู้และเทคโนโลยีในการเตรียมสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีความบริสุทธิ์สูง เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรม เพื่อลดการนำเข้าจากต่างประเทศ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure)

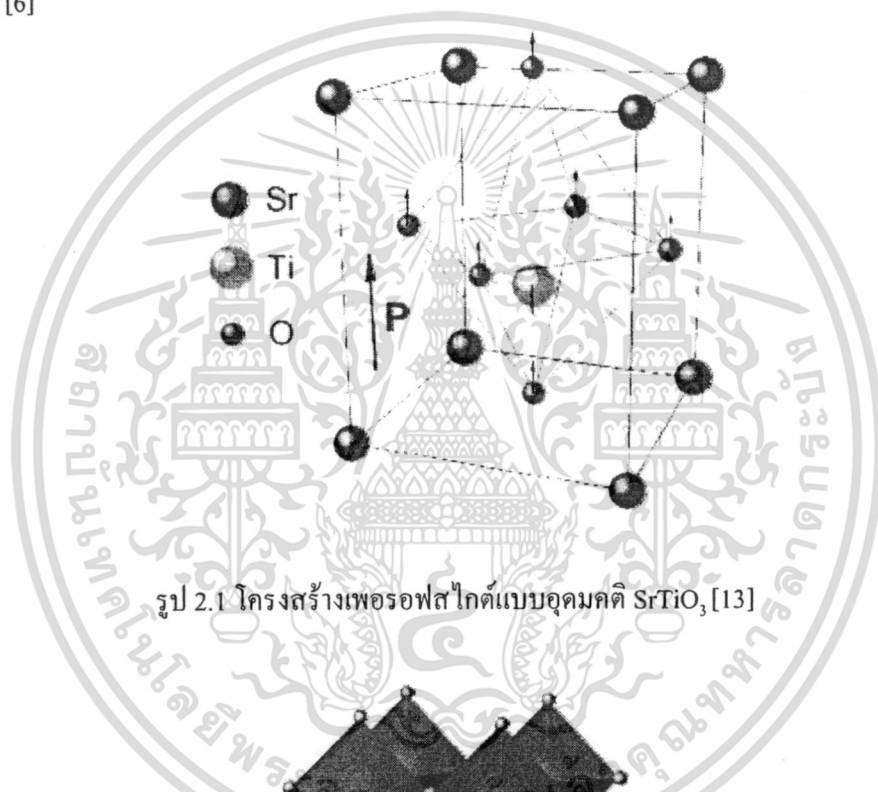
สารประกอบในระบบไตรภาค (ternary) จำนวนมากที่มีสูตรโมเลกุลเป็น ABO_3 โดยมีไอออนบวกชนิด A และ B ที่มีขนาดแตกต่างกันมากและมักจะเกิดเป็นผลึกที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ซึ่งเป็นชื่อที่เรียกตามชื่อของแร่แคลเซียมไทเทเนต ($CaTiO_3$) ถึงแม้ว่าโครงสร้างชนิดนี้จะไม่มีแม้แต่แลตทิซ (lattice) ย่อยใดๆเลยที่มีการบรรจุชิดสุดอย่างแท้จริงก็ตาม แต่ยังสามารถที่จะทำการพิจารณาโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ว่าเป็นอนุพันธ์ของโครงสร้างที่พัฒนามาจากโครงสร้างพื้นฐานแบบ FCC หรือที่เรียกว่า FCC-derivative structure ได้ โดยไอออนบวกที่มีขนาดโตกว่า (A) จะยึดเกาะอยู่กับอะตอมของออกซิเจนจนก่อรูปขึ้นมาเป็นแลตทิซแบบ FCC ส่วนไอออนบวกที่มีขนาดเล็กกว่า (B) จะเข้าไปอาศัยอยู่ในช่องว่างทรงแปดหน้าที่เกิดขึ้นมาจากการจัดเรียงกันแบบ FCC ภายในโครงสร้างดังกล่าว โดยมีเพียงอะตอมของออกซิเจนเท่านั้นที่เป็นอะตอมข้างเคียงที่ล้อมรอบอยู่ใกล้ที่สุด สารประกอบที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์นั้นจะรวมไปถึงพวกสารประกอบในกลุ่มไทเทเนต (titanates) หลาย ๆ ชนิด ที่นิยมนำไปประยุกต์ใช้ในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก (electroceramic) อย่างเช่น $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, และ $PbTiO_3$ เป็นต้น สารประกอบในกลุ่มเซอร์โคเนต (zirconates) อย่างเช่น $PbZrO_3$ และ $BaZrO_3$ และสารประกอบในกลุ่มอื่นๆ เช่น $LaGaO_3$, $LaAlO_3$, และ $KNbO_3$ เป็นต้น นอกจากนี้โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ก็ยังจัดเป็นส่วนประกอบย่อยของหน่วยโครงสร้างที่อยู่ภายในโครงสร้างที่มีความซับซ้อนมากขึ้นบางประเภท อย่างเช่น ในพวกสารตัวนำยวดยิ่ง (superconductors) อีกด้วย โครงสร้างเพอโรฟสไกต์สามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มได้ดังนี้

2.1.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติ (ideal perovskite)

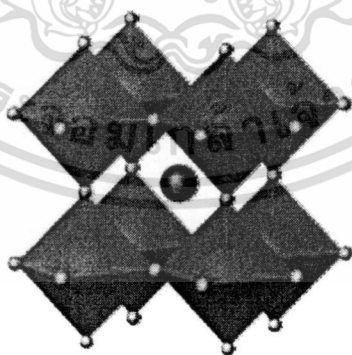
เป็นการจัดเรียงตัวอย่างง่ายของไอออนบวกและไอออนลบของออกซิเจน ดังแสดงในรูป 2.1 โดยอะตอมไทเทเนียม (titanium) จะอยู่ที่ศูนย์กลางของลูกบาศก์ และอะตอมสตรอนเทียม (strontium) อยู่ที่มุมของลูกบาศก์ ส่วนออกซิเจน (oxygen) อยู่ที่ขอบของลูกบาศก์ทั้ง 12 ด้าน เป็นออกตะฮีดรอล (octahedral) ของ TiO_6 โดยทำมุม 90 องศาอย่างสมบูรณ์ และความยาวพันธะของไทเทเนียม-ออกซิเจน เท่ากันทั้งหมดคือ 1.952 Å แต่ละอะตอมของสตรอนเทียม ถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนห่างกัน 2.761 Å เพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติสามารถกล่าวได้ว่าเป็นโครงสร้างที่เหลี่ยมลูกบาศก์แบบชิดสุด (cubic close-packed structure) [5] ดังแสดงในรูป 2.2 สำหรับสูตรโครงสร้างนั้นจะอ้างถึง



ไอออนลบและไอออนบวกในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์สามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนอื่นได้ โดยที่ประจุยังคงเป็นกลาง โดยสามารถจัดกลุ่มไอออนบวกและไอออนลบได้เป็นกลุ่มหลัก ๆ 3 กลุ่ม คือ กลุ่ม $A^+B^{5+}O_3$ ตัวอย่างเช่น โพแทสเซียมไนโอเบต ($KNbO_3$) กลุ่ม $A^{2+}B^{4+}O_3$ ซึ่งประกอบด้วย เลดไทเทเนต ($PbTiO_3$) และ แบเรียมไทเทเนต สุดท้ายคือ กลุ่ม $A^{3+}B^{3+}O_3$ ประกอบด้วย $BiFeO_3$ และ $BiScO_3$ [6]



รูป 2.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติ $SrTiO_3$ [13]



รูป 2.2 โครงสร้างสี่เหลี่ยมลูกบาศก์แบบชิดกันของ $SrTiO_3$ [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.2 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบเชิงซ้อน (complex perovskite) [6]

รูปแบบของเพอโรฟสไกต์แบบเชิงซ้อนเป็นผลมาจากการแทนที่ด้วยไอออนหลายตัว วัสดุหลายตัวในกลุ่มเพอโรฟสไกต์แบบเชิงซ้อนนั้นแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ (relaxor ferroelectric) โดยมีสูตรโครงสร้างเป็น

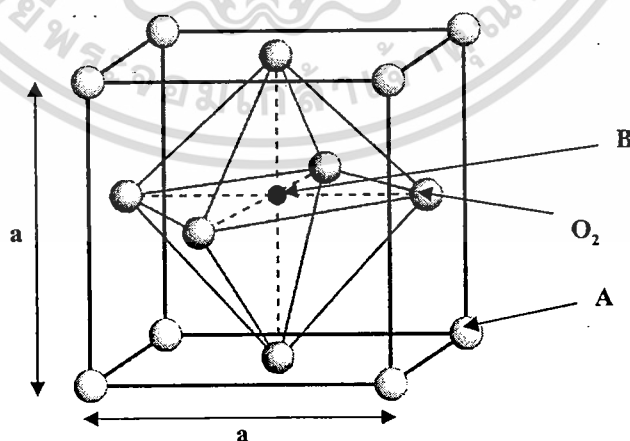


ที่ตำแหน่ง A คือ ไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดใหญ่ เช่น Pb^{2+} Ba^{2+} Sr^{2+} Bi^{3+} หรือ La^{3+} ตำแหน่ง X จะเป็นไอออนลบของออกซิเจน และตำแหน่ง B สามารถเป็นไอออนบวกได้หลากหลาย โดย B' จะเป็นไอออนบวกที่ประจุต่ำ เช่น Mg^{2+} Ni^{2+} Zn^{2+} Fe^{3+} และ Sc^{3+} ส่วน B'' จะเป็นไอออนที่มีประจุสูง เช่น Ti^{4+} Nb^{5+} Ta^{5+} และ W^{6+} ในที่นี้ขอกล่าวเฉพาะการจัดเรียงตัวในตำแหน่ง B-side โดย A-side กำหนดเป็นไอออนเดี่ยวที่มีประจุ 2+ การแทนที่นำไปสู่กลุ่มย่อยของเพอโรฟสไกต์แบบเชิงซ้อน 3 กลุ่มหลัก ได้แก่ $A^{2+}(B_{1/2}^{3+}B_{1/2}^{5+})O_3$ $A^{2+}(B_{1/2}^{2+}B_{1/2}^{6+})O_3$ และ $A^{2+}(B_{1/3}^{2+}B_{2/3}^{5+})O_3$

2.2 ความเสถียรของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์

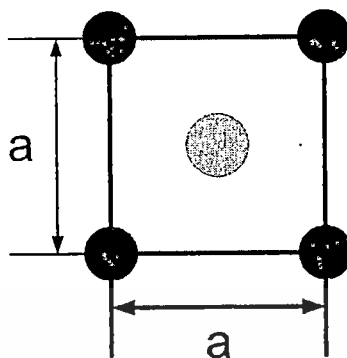
2.2.1 ทอลาแรนซ์แฟกเตอร์ (tolerance factor) [6]

Goldschmidt ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการตั้งเคราะห์เพอโรฟสไกต์ด้วยสัดส่วนที่ต่างกันในปี ค.ศ. 1924-26 [5] และได้พัฒนาทอลาแรนซ์แฟกเตอร์ เพื่อบรรยายถึงความเสถียรของโครงสร้างในเพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติ โดยสามารถหาได้ดังนี้



รูป 2.3 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ [7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



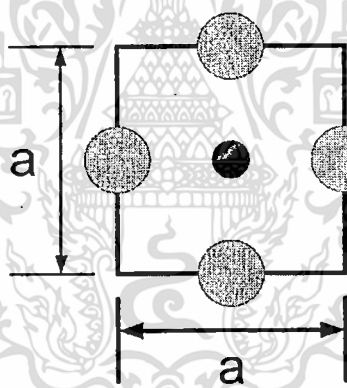
จากรูปภาคตัดขวาง

$$a^2 + a^2 = (2r_A + 2r_O)^2$$

$$2a^2 = (2r_A + 2r_O)^2$$

$$\sqrt{2}a = (2r_A + 2r_O)$$

$$a = \frac{(2r_A + 2r_O)}{\sqrt{2}} \text{---[1]}$$



$$a = 2r_B + 2r_O \text{---[2]}$$

จากสมการที่ 1 และ 2 สามารถหาค่า tolerance factor ได้ ดังนี้

$$a = \frac{(2r_A + 2r_O)}{\sqrt{2}} = 2r_B + 2r_O$$

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + 2r_O)$$

$$\frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + 2r_O)} = 1 \text{ Perfect Perovskite}$$

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าทอลาแรนซ์แฟกเตอร์สามารถใช้เป็นตัววัดองศาของการบิดเบือนของโครงสร้างเปรียบเทียบกับโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ สำหรับโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่เสถียร ค่าทอลาแรนซ์แฟกเตอร์ ควรจะอยู่ในช่วงระหว่าง $0.8 < t < 1.05$ โดยปกติสำหรับเทอร์เรโกนอล (tetragonal) จะมีค่าทอลาแรนซ์แฟกเตอร์ มากกว่า 0.98 และน้อยกว่า 0.97 สำหรับรอมโบฮีดรอล (rhombohedral)

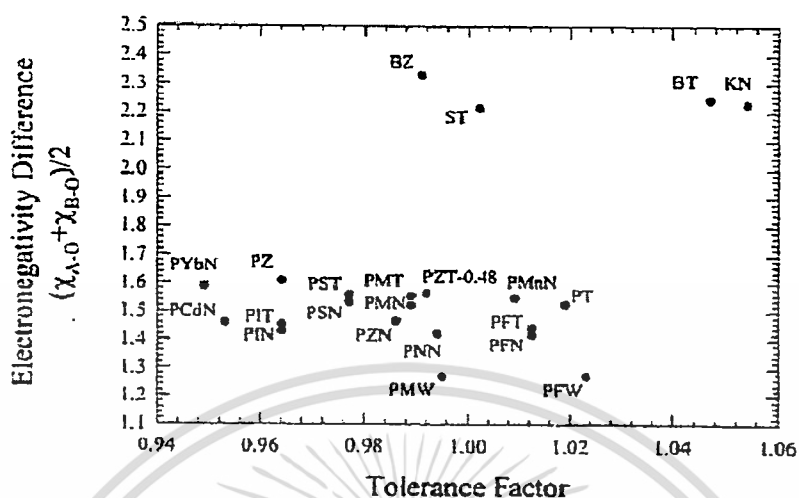
2.2.2 ค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน (electronegativity)

เนื่องจากเพอโรฟสไกต์ส่วนใหญ่จะประกอบด้วยเลด (lead) และแบเรียม (barium) จึงมีความโน้มเอียงที่พันธะระหว่าง A-O จะเป็นพันธะโคเวเลนต์ที่แรง ปัจจัยที่ควรคำนึงถึงในการพิจารณาความเสถียรของโครงสร้างคือความแตกต่างของค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน (electronegativity) ระหว่างไอออนบวกและไอออนลบ โดยค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน (ΔEN) หาได้จาก

$$\Delta EN = \frac{(X_{A-O} + X_{B-O})}{2} \quad (2.3)$$

เมื่อ X_{A-O} และ X_{B-O} คือ ความแตกต่างระหว่างค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนของไอออนบวก A กับออกซิเจน และไอออนบวก B กับออกซิเจน ตามลำดับ

รูป 2.4 แสดงแผนภาพความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนเฉลี่ยระหว่างไอออนบวกและทอลาแรนซ์แฟกเตอร์ แผนภาพทำให้ทราบว่าเหตุใดวัสดุอย่างเช่น เลดแมกนีเซียมไนโอเบต จึงเกิดโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ได้ยากกว่าสทรอนเทียมไทเทเนต แม้ว่ามันจะมีค่าทอลาแรนซ์แฟกเตอร์ใกล้เคียงกัน แบเรียมไทเทเนตและโพแทสเซียมไนโอเบต มีทั้งค่าทอลาแรนซ์แฟกเตอร์และค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนที่สูง ดังนั้นสารประกอบนี้สามารถเกิดเป็นโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่เสถียรได้



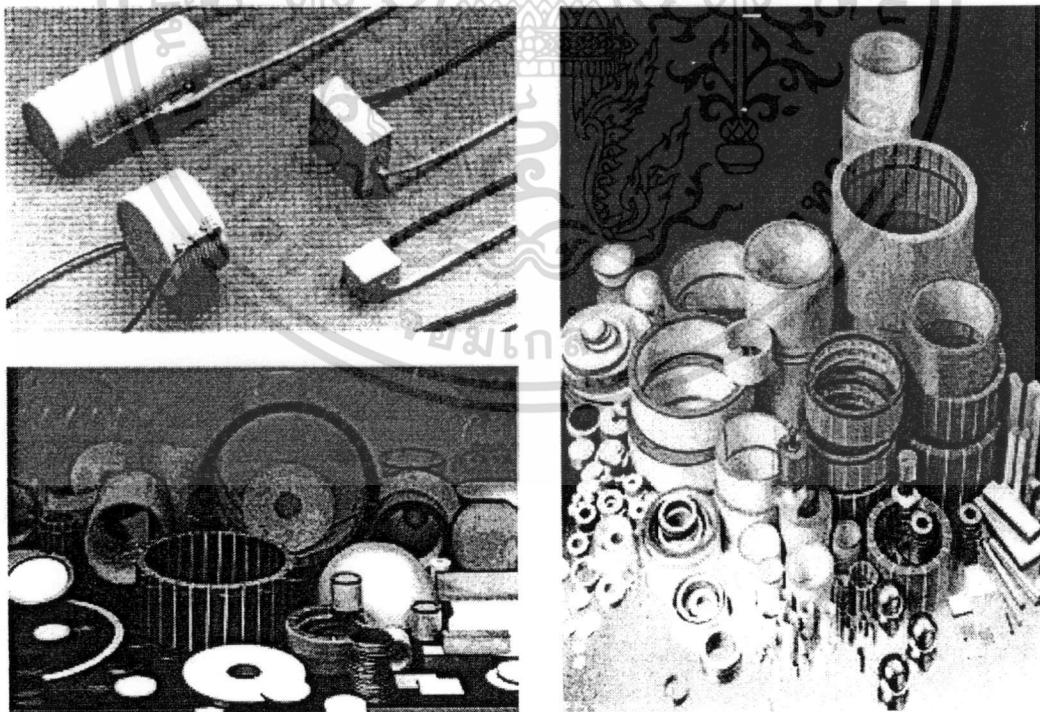
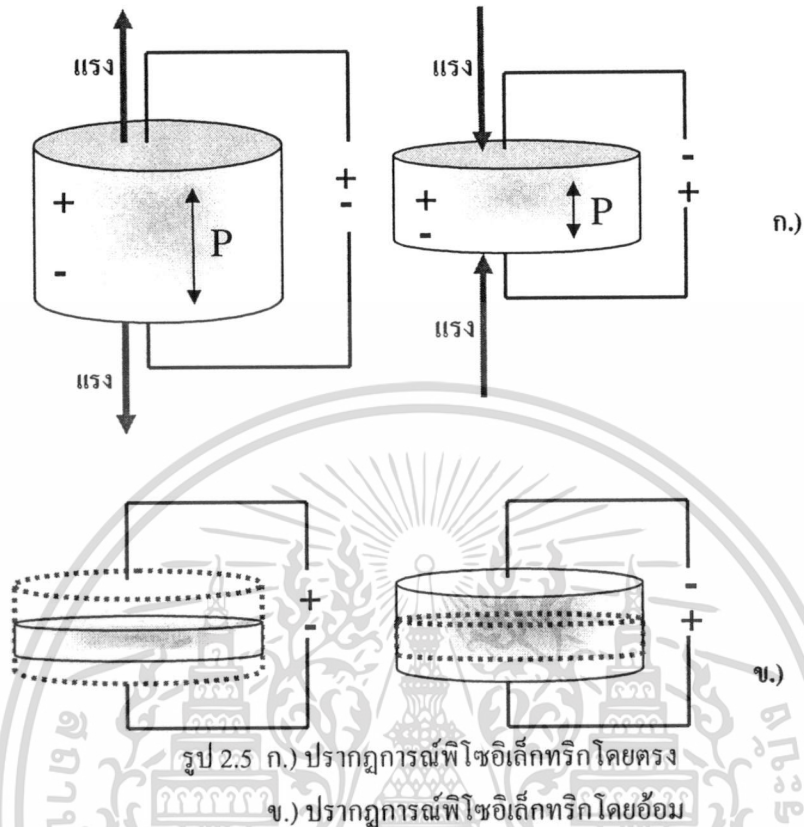
รูป 2.4 แผนภาพความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนเฉลี่ยระหว่างไอออนบวกและทอลาเรนซ์แฟกเตอร์ [6]

สำหรับ lead-based complex perovskite จะมีค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนต่ำ และในสารประกอบเชิงซ้อนส่วนใหญ่ ค่าทอลาเรนซ์แฟกเตอร์จะต่ำด้วย ดังนั้นสารประกอบเชิงซ้อนจึงมีความเสถียรน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับเพอรอฟสไกต์อื่น ๆ จากการทดลอง พบว่าความง่ายในการเตรียมเพอรอฟสไกต์ที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบเรียงได้ดังนี้

$$PZN < PCN < PIN < PSN < PNN < PMN < PFN < PFW < PZ < PT$$

2.3 พิโซอิเล็กทริก (piezoelectric) [8, 9]

ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริก (piezoelectricity) ถูกค้นพบโดย Pierre และ Jacques Curries ในปี ค.ศ.1880 [9, 10] ระหว่างการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติโพโรอิเล็กทริกกับความสมมาตรของผลึก พิโซอิเล็กทริกเป็นความสามารถในการสร้างขั้วทางไฟฟ้าอันเนื่องมาจากการได้รับแรงทางกล ซึ่งเรียกว่า ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกโดยตรง (direct piezoelectric effect) และปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกโดยอ้อม (converse piezoelectric effect) คือปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุจะทำให้เกิดความเครียดในวัสดุ ดังแสดงในรูป 2.5 และประโยชน์การใช้งานของวัสดุพิโซอิเล็กทริกมีหลากหลาย อาทิเช่น เซนเซอร์ (sensor) และตัวขับเคลื่อน (actuator) เป็นต้น ดังแสดงในรูป 2.6



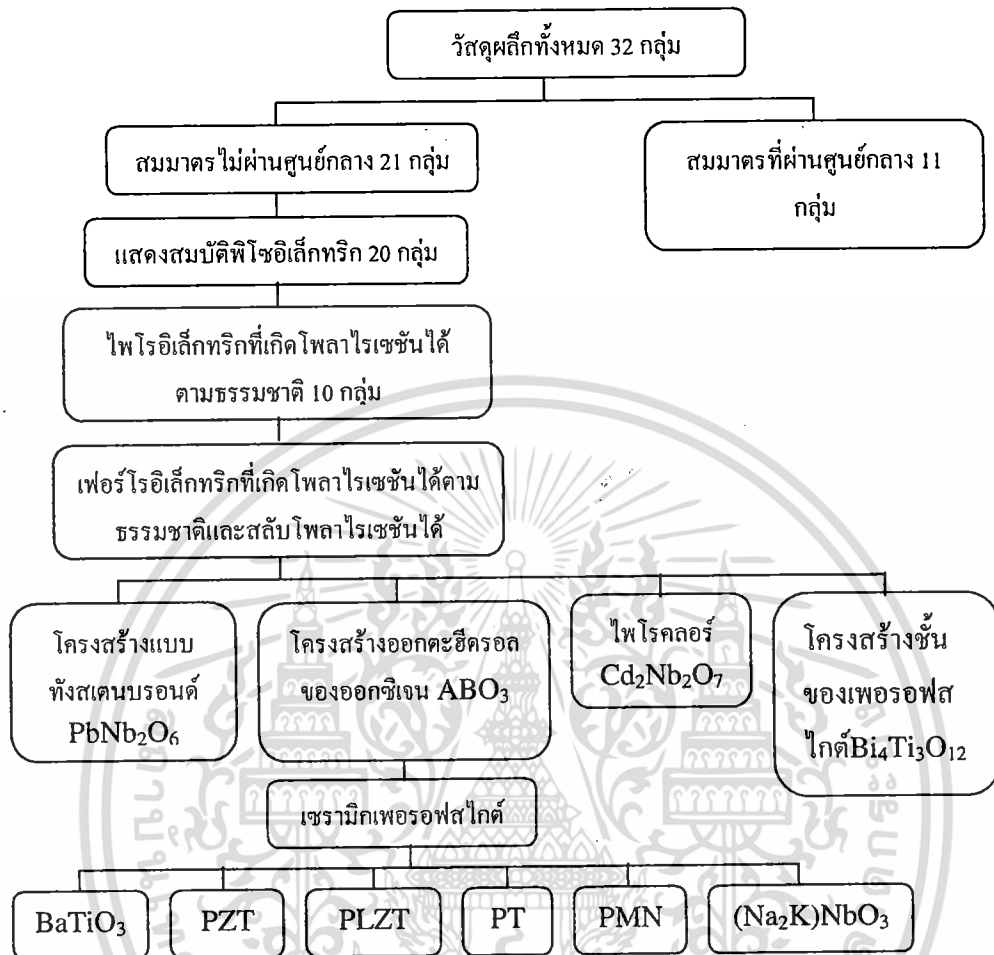
รูป 2.6 ประโยชน์การใช้งานของวัสดุกลุ่มพีโซอิเล็กทริก [9]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 เฟอโรโรอิเล็กทริก (ferroelectrics)

สมบัติเฟอโรโรอิเล็กทริกเป็นปรากฏการณ์ที่ถูกค้นพบในปี 1921 วัสดุเฟอโรโรอิเล็กทริกคือวัสดุที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เองแม้ว่าไม่อยู่ในสนามไฟฟ้าภายนอกและเมื่อวัสดุรับสนามไฟฟ้าจากภายนอก โพลาไรเซชันภายในวัสดุสามารถสลับทิศได้ตามสนามภายนอกที่ให้ ซึ่งตรวจสอบจากเฟอโรโรอิเล็กทริกฮิสเทอเรซิสลูป (ferroelectric hysteresis loop) จากสมบัตินี้ส่งผลให้สารเฟอโรโรอิเล็กทริกได้รับความสนใจในทางอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งเป็นผลทำให้เกิดความสนใจในการค้นคว้าวัสดุเฟอโรโรอิเล็กทริกเพิ่มสูงขึ้น เป็นผลให้มีการค้นพบสารที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นเพิ่มขึ้นอีกมากมาย เช่น เลดไทเทเนต (PbTiO_3) เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไทเทเนต (PLZT) เลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เป็นต้น

จากรูป 2.7 แสดงการจัดกลุ่มสารเฟอโรโรอิเล็กทริกตามสมมาตรของผลึก โดยหากพิจารณาสมมาตรของผลึกสามารถแบ่งผลึกออกได้เป็น 32 กลุ่ม และในสมมาตรของผลึกทั้ง 32 กลุ่มนี้สามารถแบ่งเป็น 2 กลุ่มคือ มี 11 กลุ่มที่มีสมมาตรผ่านศูนย์กลาง (centrosymmetry) และ 21 กลุ่มที่มีสมมาตรไม่ผ่านศูนย์กลาง (non-centrosymmetry) โดยมีเพียง 20 กลุ่มในกลุ่มสมมาตรไม่ผ่านศูนย์กลางที่เป็นผลึกไพโซอิเล็กทริก และจาก 20 กลุ่มนี้มีเพียง 10 กลุ่มที่โพลาไรเซชันขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งให้นิยามกลุ่มนี้ว่า ผลึกไพโซอิเล็กทริก และในกลุ่มของผลึกไพโซอิเล็กทริกนี้ หากโพลาไรเซชันในผลึกเกิดขึ้นได้เองโดยไม่มีสนามไฟฟ้าภายนอกเหนี่ยวนำ และโพลาไรเซชันนี้สามารถกลับขั้วสลับไปมาได้ตามสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้ เรียกกลุ่มนี้ว่า ผลึกเฟอโรโรอิเล็กทริก ซึ่งจากรูป 2.7 ในกลุ่มของผลึกเฟอโรโรอิเล็กทริกนี้เองยังสามารถแบ่งย่อยได้ออกเป็นกลุ่มย่อยตามโครงสร้าง เช่น โครงสร้างแบบทังสเตนบรอนซ์ โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (ออกตะฮีดรอลของออกซิเจน) โครงสร้างชั้นของเพอโรฟสไกต์ เป็นต้น



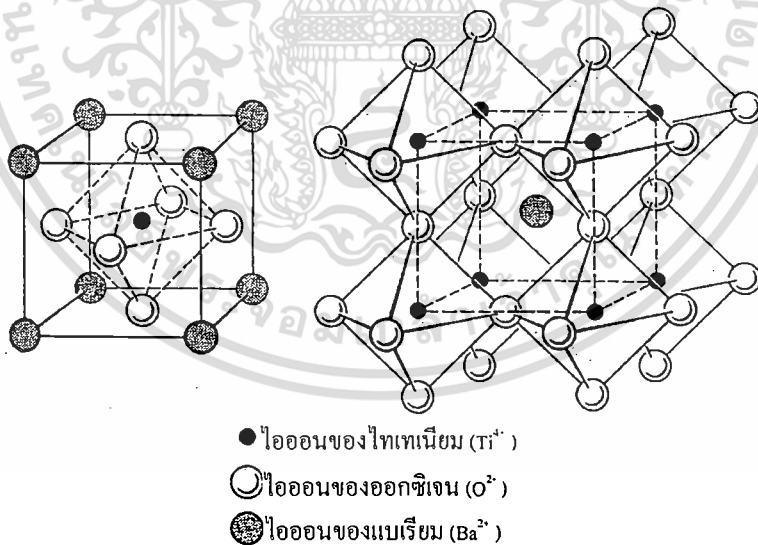
รูป 2.7 การจัดแบ่งกลุ่มของวัสดุอิเล็กทริกเซรามิกด้วยการใช้สมมาตรของวัสดุ [11]

*2.5 โครงสร้างเฟอร์โรฟอสเฟตในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ

เมื่อพิจารณาโครงสร้างผลึกของสารแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) ที่อุณหภูมิสูงซึ่งมีหน่วยเซลล์เป็นคิวบิก (cubic) เพื่อเป็นตัวแทนของโครงสร้างเฟอร์โรฟอสเฟต อัตราส่วนรัศมีของ Ba^{2+} ต่อ O^{2-} มีค่าสูงมาก โดยจะอยู่ในช่วงระหว่าง 0.96 ถึง 1.15 ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับเลขโคออร์ดิเนชัน (CN) ที่เลือกใช้ ถึงแม้ว่าอัตราส่วนเหล่านี้จะมีค่าสูงมากเกินกว่าที่ควรที่จะเกิดมีการยึดเกาะกันเป็นทรงแปดหน้าได้ แต่สารประกอบในระบบทวิภาคอย่าง BaO ก็สามารถที่จะก่อรูปเป็นโครงสร้างเกลือหินที่มีปริมาณสัมพัทธ์ของค่าอัตราส่วนระหว่างจำนวนช่องว่างต่อจำนวนอะตอมเป็น 1:1 ได้ อย่างไรก็ตาม การพิจารณาไอออน Ba^{2+} ที่อยู่ใน BaTiO_3 โดยการเลือกใช้เลขโคออร์ดิเนชันเป็น 12 (CN = 12) ก็ดูจะมีความเหมาะสมมากกว่า ซึ่งกรณีดังกล่าวนี้จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อหนึ่งไอออนของแบเรียมกับสามไอออนของออกซิเจน มีการจัดเรียงกันเป็นแลตทิซแบบ FCC โดยมีไอออนของแบเรียมเข้าไปยึด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

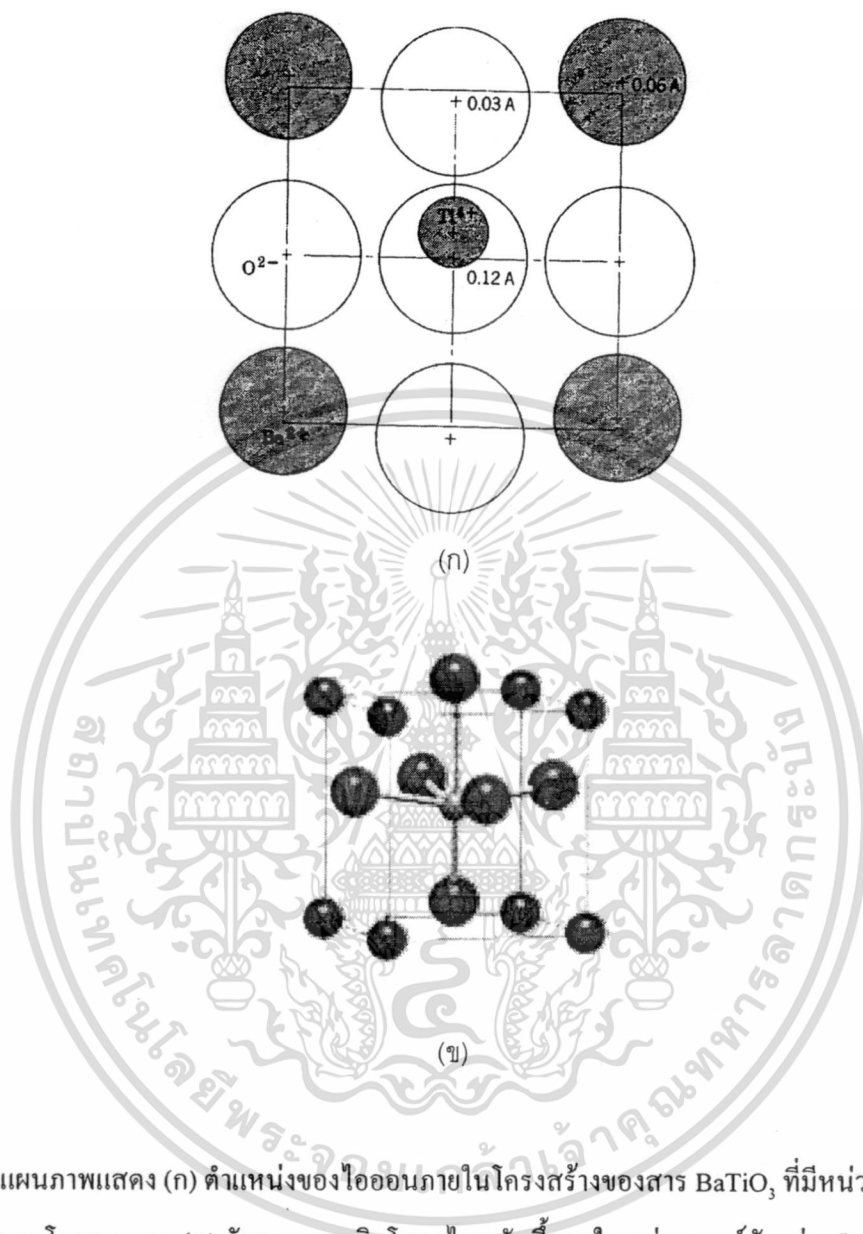
ครองตำแหน่งที่อยู่ตรงมุมของโครงสร้างเอาไว้ทั้งหมด ในขณะที่ไอออนของ Ti^{4+} นั้นเข้าไปยึดครองช่องว่างทรงแปดหน้าที่อยู่ตรงตำแหน่งใจกลางของโครงสร้างเอาไว้ เพื่อให้ระบบเกิดมีสภาพความเป็นกลางทางไฟฟ้า รูป 2.8 ได้แสดงถึงหน่วยเซลล์แบบคิวบิกของสาร $BaTiO_3$ สังเกตว่าในการยึดเกาะกันแบบนี้ไอออนของ Ti และ Ba จะถูกคบบังจากกันและกันด้วยการใช้ไอออนของออกซิเจน โดยมีค่าความแข็งแรงพันธะของ Ba และ Ti เป็น $2/12$ และ $4/6$ ตามลำดับ แต่ละไอออนของออกซิเจน (ที่อยู่ตรงกลางผิวหน้าของหน่วยเซลล์) จะถูกล้อมรอบเอาไว้ด้วยสี่ไอออนของ Ba (ซึ่งอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์) และสองไอออนของ Ti ทำให้สามารถหาค่าผลรวมของพันธะได้เป็น $4(2/12)+2(4/6) = 2$ ซึ่งสอดคล้องกับกฎข้อสองของพอลิง โดยที่แต่ละทรงแปดหน้าที่เกิดจากการยึดเกาะกันของออกซิเจนและมีไทเทเนียมอยู่ข้างในโพรงนั้นจะมีการเชื่อมต่อกันไปโดยใช้มุมของทรงแปดหน้าเป็นจุดเชื่อมต่อกัน และก็จำเป็นต้องใช้ผิวหน้าของทรงแปดหน้าเป็นจุดเชื่อมต่อกับทรงสิบสองหน้า (dodecahedron) ของ Ba อย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ สารประกอบในกลุ่มเพอโรฟสไกต์นั้นจะมีปริมาณสัมพันธ์เป็นแบบ $A^{2+}B^{4+}O_3$ เช่น $BaTiO_3$ และ $PbZrO_3$ หรือเป็นแบบ $A^{3+}B^{3+}O_3$ เช่น $LaGaO_3$ และ $LaAlO_3$ ก็ได้ นอกจากนี้ยังมีกรณีของสารประกอบที่เกิดจากการผสมกันเป็นแบบ $A(B_{\frac{2}{3}}^{2+}B_{\frac{2}{3}}^{5+})O_3$ หรือแบบ $A^{2+}(B_{\frac{1}{2}}^{3+}B_{\frac{1}{2}}^{5+})O_3$ ดังเช่นในกรณีของ $Pb(Mg_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}})O_3$ หรือ $Pb(Sc_{\frac{1}{2}}Ta_{\frac{1}{2}})O_3$ เป็นต้น ซึ่งในกรณีของสารประกอบเหล่านี้ไอออนบวกที่อยู่ตรงตำแหน่ง A จะมีขนาดโตกว่าที่ตำแหน่ง B เสมอ



รูป 2.8 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของสาร $BaTiO_3$ [11]

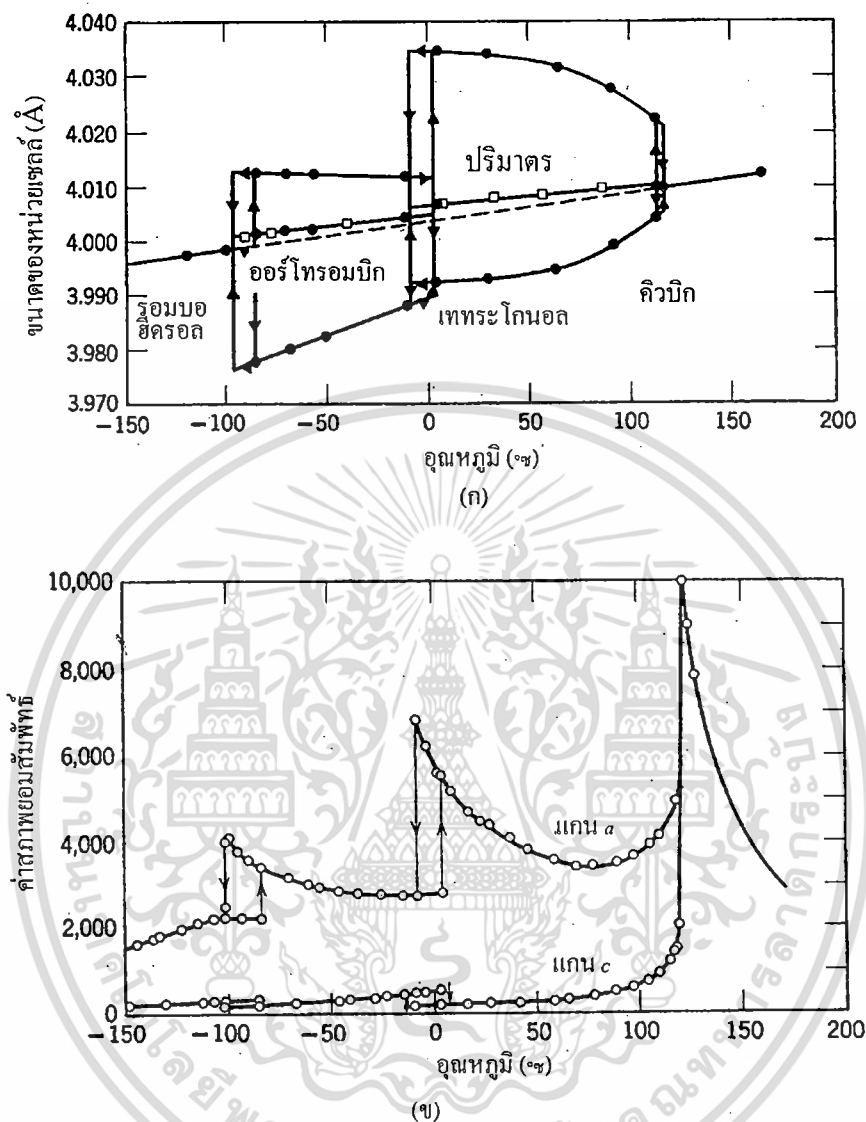
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มีสารประกอบในกลุ่มเพอโรฟสไกต์อยู่หลายชนิดที่มีภาวะรูปร่างหลายแบบเช่นเดียวกับในกรณีของสาร ZrO_2 โดยที่การเปลี่ยนแปลงของสมมาตรผลึกในสารเพอโรฟสไกต์เหล่านี้ เกิดจากการเลื่อนตำแหน่งของไอออนภายใน โครงสร้างแบบง่าย ซึ่งการเปลี่ยนรูปที่ถือได้ว่ามีความสำคัญมากที่สุด สำหรับกรณีของสาร $BaTiO_3$ ก็คือ การเปลี่ยนรูปของหน่วยเซลล์ระหว่างแบบที่เป็นคิวบิกกับเทระโกนอล โดยอะตอมของออกซิเจนที่มีการยึดเกาะกันเป็นทรงแปดหน้าล้อมรอบอะตอมของ Ti อยู่ นั้นจะมีช่องว่างที่มีขนาดโตกว่าขนาดของอะตอม Ti มากและช่องว่างดังกล่าวนี้ก็ยิ่งถูกอะตอมของ Ba (ซึ่งมีขนาดใหญ่) ช่วยดึงให้ขยายออกไปจากปกติอีก ทำให้ไอออนของ Ti ที่อยู่ในโพรงดังกล่าว นั้นขาดเสถียรภาพตามที่กฎข้อแรกของพอลิงได้ทำนายไว้ และการที่ไอออนของ Ti มีการแกว่งไปแกว่งมาอยู่ในโพรงดังกล่าวนี้เองที่ส่งผลทำให้อะตอมที่อยู่ตรงใจกลางของหน่วยเซลล์เกิดการเลื่อนตำแหน่งได้ และทำให้ระบบสมมาตรของผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ง่ายนั่นเอง ที่อุณหภูมิห้อง สาร $BaTiO_3$ มีสมมาตรของผลึกเป็นแบบเทระโกนอล โดยมีไอออนของ Ti^{4+} เข้าไปครอบครองตำแหน่งที่มีพลังงานต่ำสุด เลื่อนออกไปจากจุดศูนย์กลางของเซลล์ประมาณ 0.12 อังสตรอม โดยเลื่อนเข้าไปใกล้กับบริเวณหน้าใดหน้าหนึ่งของหน่วยเซลล์ และส่งผลทำให้โครงสร้างผลึกเกิดความไม่สมมาตรขึ้นตามรูป 2.9 ลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้เกิดขั้วคู่ (dipoles) ทางไฟฟ้าแบบถาวรขึ้น และเหนี่ยวนำให้บริเวณข้างเคียงเกิดการจัดเรียงตัวกันเป็นขั้วคู่ไฟฟ้าตามมา ส่งผลทำให้มีการเกิดขั้วหรือโพลาริเซชันที่แผ่ขยายอาณาเขตออกไปยังหน่วยเซลล์ข้างเคียงในผลึกอีกหลายๆเซลล์ โดยเรียกอุณหภูมิที่สาร $BaTiO_3$ เกิดมีการเปลี่ยนรูปร่างของหน่วยเซลล์จากคิวบิกไปเป็นเทระโกนอลว่า จุดคูรี (Curie point) ซึ่งจะมีค่าประมาณ 130 °ซ สำหรับกรณีของสาร $BaTiO_3$ ที่บริสุทธิ์ และนอกจากนี้ยังพบอีกว่าสาร $BaTiO_3$ นั้น จะมีการเปลี่ยนรูปของหน่วยเซลล์จากเทระโกนอลไปเป็นออร์โธโรมบิก (orthorhombic) และเป็นรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) ตามลำดับ เมื่ออุณหภูมินั้นลดต่ำลงไปอีก ดังแสดงในรูป 2.10



รูป 2.9 แผนภาพแสดง (ก) ตำแหน่งของไอออนภายในโครงสร้างของสาร BaTiO_3 ที่มีหน่วยเซลล์เป็นแบบเทระโกนอล และ (ข) ลักษณะการเกิดโพลาริเซชันขึ้นมาในหน่วยเซลล์ดังกล่าว [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ขนาดของหน่วยเซลล์และ (ข) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสาร BaTiO₃ กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ [12]

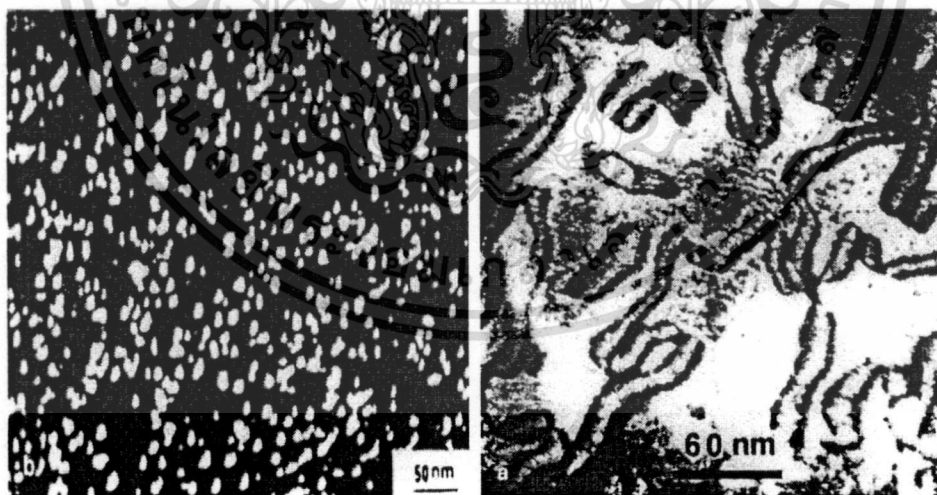
ส่วนในกรณีของสารเลดไทเทเนต (PbTiO₃) ซึ่งมีไอออนของ Pb²⁺ ที่โตกว่าของ Ba²⁺ ในสาร BaTiO₃ ไอออนของ Ti⁴⁺ ในสาร PbTiO₃ จึงมีความไม่เสถียรมากยิ่งขึ้นไปอีก ทำให้มีอุณหภูมิที่สารเกิดการเปลี่ยนรูประหว่างคิวบิกกับเทตระโกนอลสูงมากกว่า (490 องศาเซลเซียส) กรณีของ BaTiO₃ และในทางกลับกันสาร SrTiO₃ ก็มีจุดคูรีอยู่ที่อุณหภูมิต่ำกว่าของสาร BaTiO₃ มาก (ประมาณ -55 องศาเซลเซียส) เนื่องจากไอออนของ Sr²⁺ นั้นมีขนาดเล็กกว่า Ba²⁺ และ Pb²⁺ จึงทำให้โพรงของทรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แปรผันที่ เกิดจากการยึดเกาะกันของออกซิเจนใน โครงสร้างผลึกมีขนาดที่เล็กกว่า BaTiO_3 และ PbTiO_3 ตามไปด้วย ส่งผลทำให้ไอออนของ Ti^{4+} ที่อยู่ตรงใจกลางของหน่วยเซลล์นั้นมีเสถียรภาพมากกว่า ในทางปฏิบัติสามารถที่จะทำการปรับลดหรือเพิ่มจุดคูรีของสาร BaTiO_3 ได้อย่างต่อเนื่อง โดยอาศัยวิธีการทำให้อยู่ในรูปของสารละลายของแข็ง (solid solution) อย่างเช่น ถ้าทำการผสมสาร BaTiO_3 กับสาร PbTiO_3 ก็จะทำให้จุดคูรีของระบบเพิ่มสูงขึ้นไปเรื่อยๆ ตามปริมาณของสาร PbTiO_3 ที่เพิ่มเข้าไป แต่ถ้าทำการผสมสาร BaTiO_3 ด้วยการใส่ SrTiO_3 ก็จะสามารถทำให้จุดคูรีของระบบนั้น ลดลงไปได้เรื่อยๆ ได้ตามปริมาณของสาร SrTiO_3 ที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน

2.6 โครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์

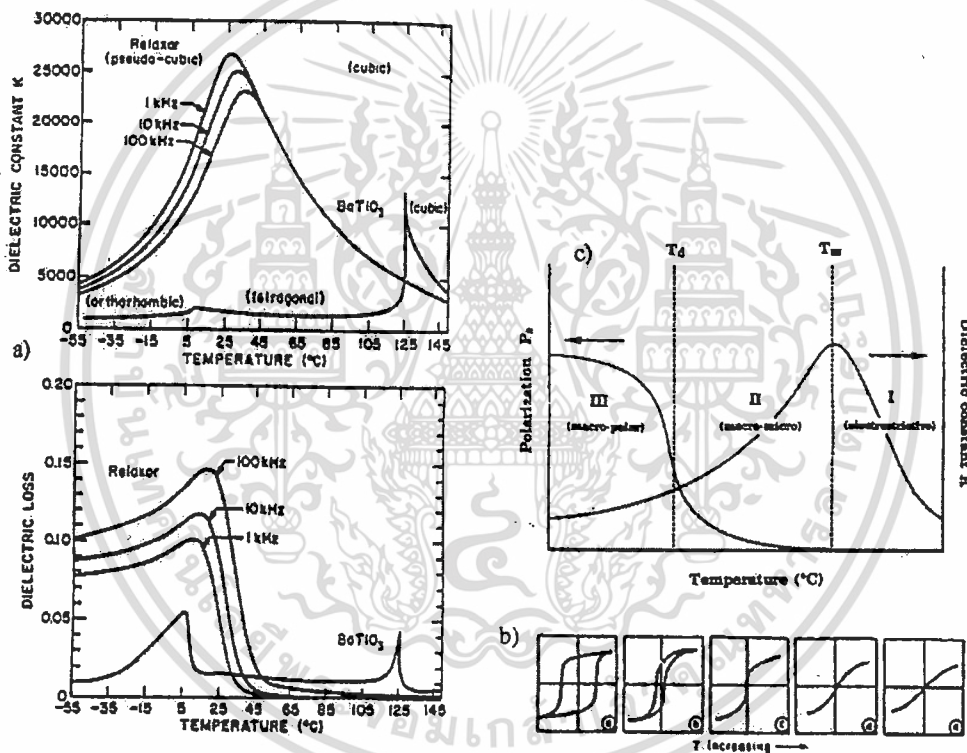
สารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์เป็นกลุ่มย่อยของเพอร์อฟสไกต์ซึ่งผลึกประเภทนี้จะแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง (high dielectric constant) และลักษณะของรูปแบบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิจะเป็นรูประฆังกว้างมาก (broadens dielectric peak) แสดงให้เห็นถึงลักษณะของการเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะของเฟสที่แพร่กระจาย (diffused phase transition) ทำให้วัสดุนี้ประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุที่ดีได้ หลายกลุ่มวิจัยที่เชื่อว่าสาเหตุการเกิดเปลี่ยนแปลงสถานะของเฟสที่แพร่กระจายเนื่องจากการมีองค์ประกอบทางเคมีที่ไม่สม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันในระดับนาโน ดังแสดงรูป 2.11



รูป 2.11 แสดงการเรียงองค์ประกอบทางเคมีในระดับนาโน (ก) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ และ (ข) $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ [13]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลักษณะเฉพาะของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีเล็กเซอร์แสดงดังรูป 2.12 โดยการใช้สารรีเล็กเซอร์ที่รู้จักกันดีคือ เลดแมกนีเซียมไนโอเบต ตาราง 2.1 แสดงความแตกต่างระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีเล็กเซอร์ รีเล็กเซอร์แยกออกได้จากเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) ได้ เช่น ST และ BT โดยแสดงช่วงการเปลี่ยนเฟส (phase transition) ที่กว้าง ดังรูป 2.12 (a) พิกค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ที่ T_m แต่ค่าโพลาริเซชัน (P_R) จะลดลงจนถึงศูนย์ด้วยการเพิ่มอุณหภูมิจนสูงกว่า T_m และสำคัญมากที่จะสนใจว่าอุณหภูมิของการลดโพลาริเซชัน (temperature of depolarization; T_d) มีค่าต่ำกว่า T_m [13] ดังรูป 2.12 (c)

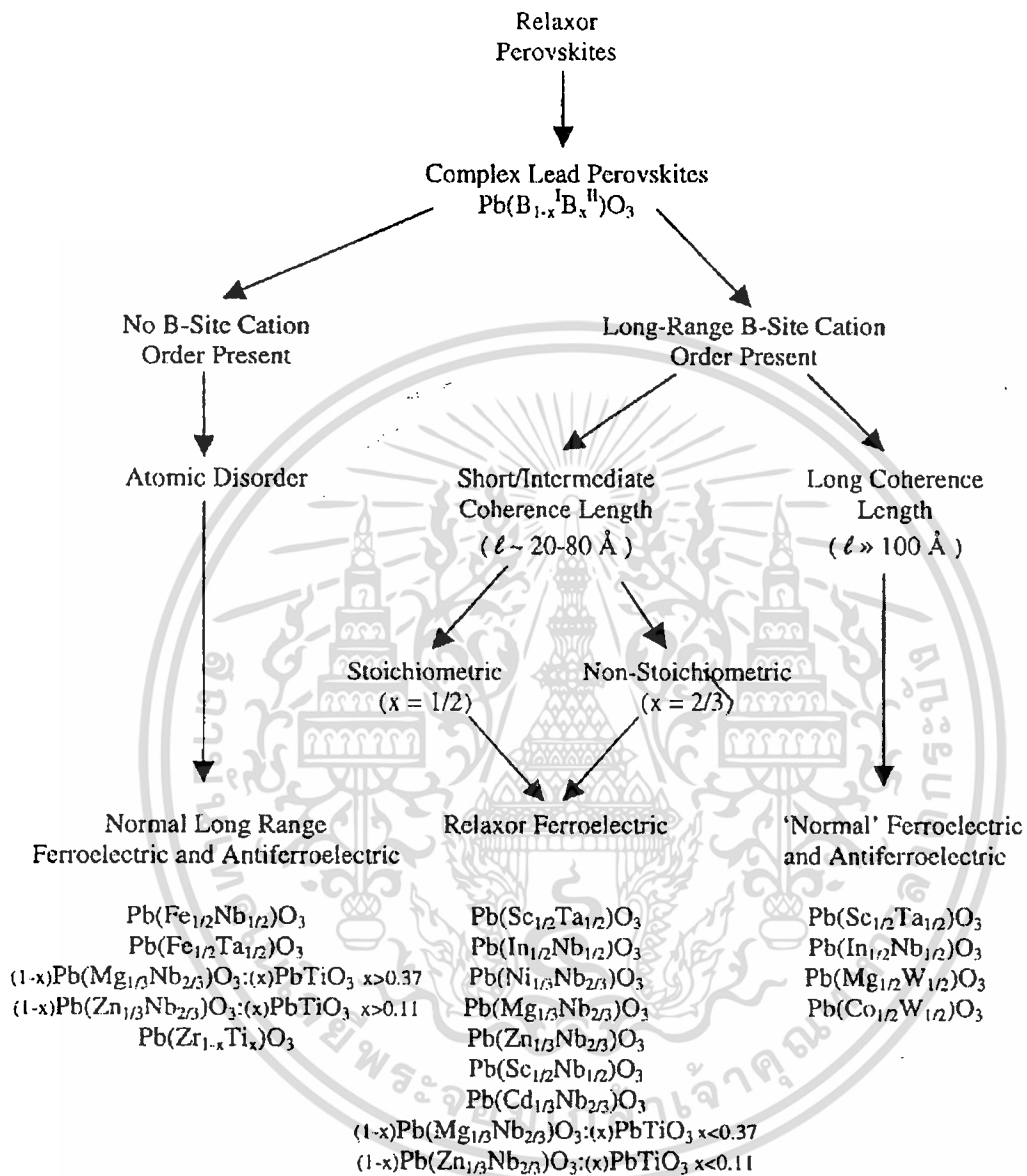


รูป 2.12 (a) พฤติกรรมไดอิเล็กทริกสำหรับรีเล็กเซอร์ เฟอร์โรอิเล็กทริก (0.93PMN:0.07PT) ที่ 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz และเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (BaTiO₃) ที่ 1 kHz (b) ฮิสเทอรีซิสใน PMN เทียบกับอุณหภูมิ (c) พฤติกรรมไดอิเล็กทริกและโพลาริเซชันสำหรับ PMN เทียบกับอุณหภูมิ [13]

ตาราง 2.1 ความแตกต่างระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติกับแบบปริแล็ก-เซอร์ [14]

สมบัติของสาร เฟอร์โรอิเล็กทริก	ชนิดธรรมดา	ชนิดรีแลกเซอร์
ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับ อุณหภูมิ	มีพีคลำดับที่ 1 และที่ 2 ลักษณะเป็นพีคแหลมฐานแคบ	มีพีคลักษณะฐานกว้างเกิดขึ้นที่ อุณหภูมิคูรี
ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับความถี่	ขึ้นกับความถี่เพียงเล็กน้อย	ขึ้นกับความถี่มาก
ความสามารถการเก็บประจุ ในช่วงสภาวะพาราอิเล็กทริก $T > T_c$	เป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์ (Curie-Weiss law)	เป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์ กำลังสอง (Curie-Weiss square law)
การโพลาไรเซชันคงเหลือ (P_R)	มีค่าโพลาไรเซชันคงเหลือมาก	มีค่าโพลาไรเซชันคงเหลือน้อย
การกระเจิงของแสง	มีการกระเจิงของแสงที่ แตกต่างกันมากในแต่ละ ทิศทาง	มีการกระเจิงของแสงที่ แตกต่างกันในแต่ละทิศทาง น้อย
การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	พบการแยกออกของสเปกตรัม รังสีเอกซ์เกิดขึ้นเมื่อมีการ เปลี่ยนเฟสจากพาราอิเล็กทริก ไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก	ไม่สามารถตรวจพบการแยก ออกของสเปกตรัมรังสีเอกซ์ที่ เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนเฟสจาก พาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โร อิเล็กทริก
ค่าอุณหภูมิคูรี (T_c)	มีได้ค่าเดียว	มีได้หลายค่าขึ้นอยู่กับความถี่ที่ ใช้

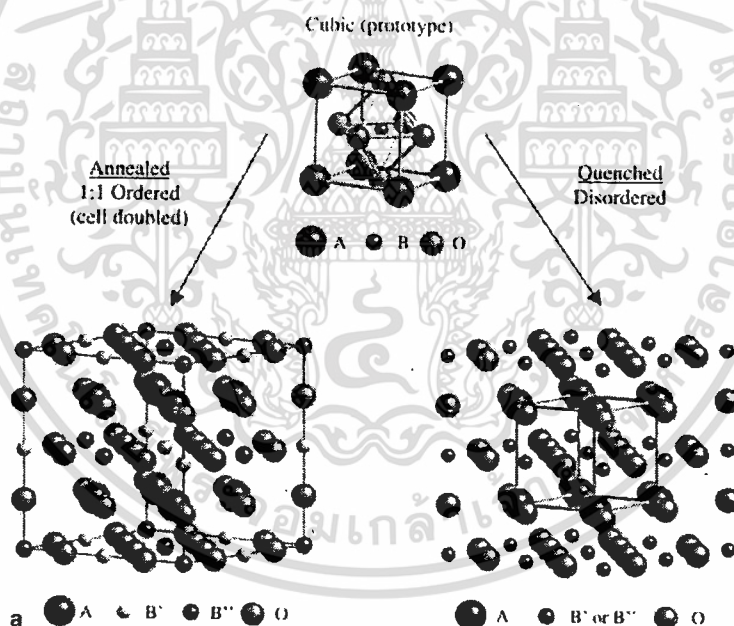
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



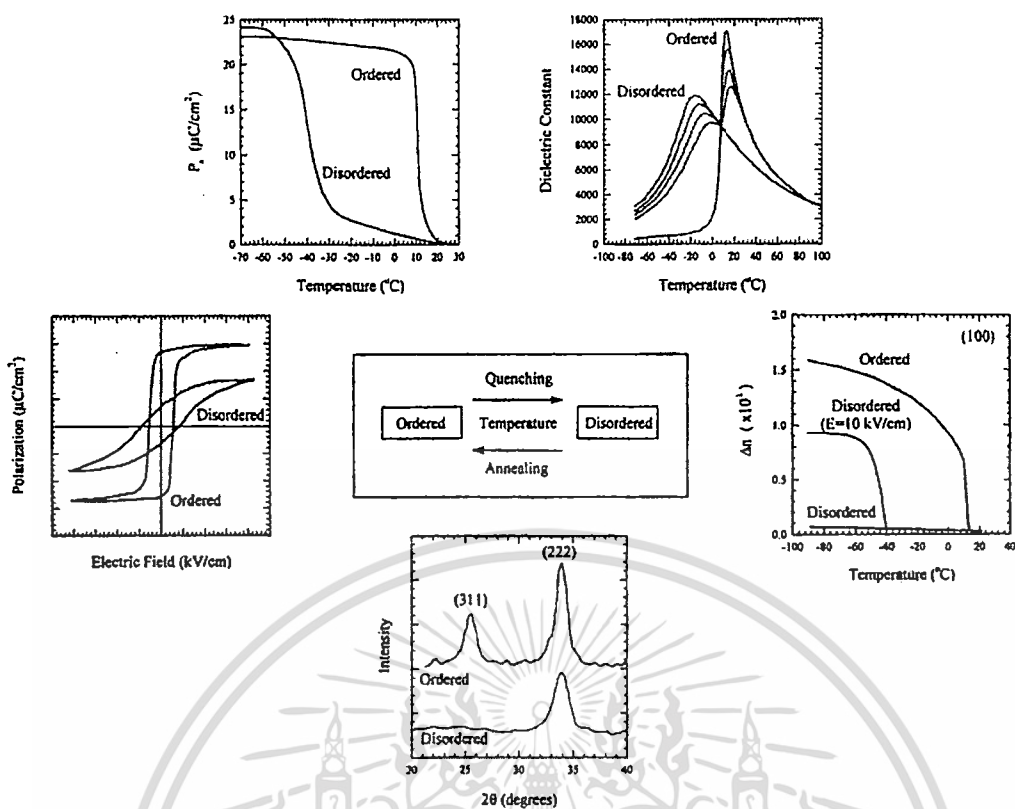
รูป 2.13 การแบ่งกลุ่มของเพอโรฟสไกต์แบบรีแลกเซอร์ [5]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หากพิจารณาโครงสร้างของเพอร์รอฟสไกต์ที่แสดงสมบัติ รีเล็กเซอร์ส่วนใหญ่พบว่าจะอยู่ในกลุ่มของสารประกอบที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น $PbA'B_3O_3$, $PbB'B''O_3$ และ $PbA'B'B''O_3$ โดยที่ A' คือ La^{3+} B' คือ Fe^{2+} Mg^{2+} Zn^{2+} Co^{2+} In^{3+} Sc^{3+} และ B'' คือ Nb^{5+} Ta^{5+} W^{6+} ซึ่งการเรียงตัวของไอออนในโครงสร้างระดับนาโนส่งผลต่อสมบัติความเป็นรีเล็กเซอร์ รูป 2.13 แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์สามารถรับการแทนที่ด้วยไอออนิกได้หลากหลายเพื่อสร้างสารประกอบใหม่ จากรูป 2.14 จะเห็นว่าหากการเรียงตัวของไอออนในตำแหน่ง B มีความเป็นระเบียบแตกต่างกัน โครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แสดงสมบัติความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ต่างกัน และ องศาของความเป็นระเบียบ (degree of ordering) ในวัสดุประเภทนี้บางตัวสามารถปรับได้โดยกระบวนการเตรียมและการแอนนีย์ล (annealing) ดังแสดงดังรูป 2.14 และ 2.15 แต่ทว่าในวัสดุส่วนใหญ่ โครงสร้างจะยังคงอยู่ในสถานะไม่เป็นระเบียบสูง (disordered state) วัสดุประเภทนี้มีลักษณะเฉพาะบางลักษณะที่เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติไม่มี ดังตารางที่ 2.1



รูป 2.14 การเรียงตัวขององค์ประกอบในตำแหน่ง B ของโครงสร้าง เพอร์รอฟสไกต์ [5]



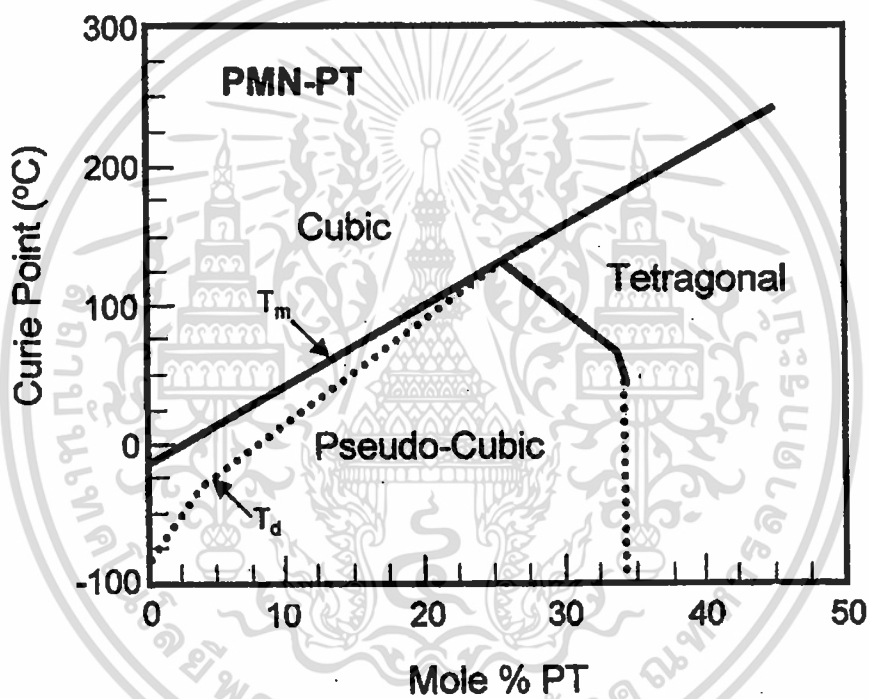
รูป 2.15 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่แตกต่างกันของโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ที่จัดเรียงไอออน ตำแหน่ง B ที่แตกต่างกัน [5]

(2.7) มอร์โฟทรอปิกเฟสบาแดรี (morphotropic phase boundary; MPB)

สารประกอบเพอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ โดยมีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน มาผสมเข้าด้วยกันเป็นสารละลายของแข็งส่วนใหญ่พบว่า โครงสร้างผลึกจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนขององค์ประกอบของเฟสที่นำมาผสมกัน พบว่าเมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนที่เหมาะสมสารประกอบที่สามารถเกิดโครงสร้างผลึกได้มากกว่า 1 โครงสร้างผลึก ตัวอย่างเช่น เมื่อนำ PZ ซึ่ง อนุญาตให้มีโครงสร้างเป็นออร์โทโรอมบิก ผสมเข้ากับ โครงสร้างเทตระโกนอลของ PT เพื่อให้เกิดสารละลายของแข็ง PZT พบว่า เมื่ออัตราส่วน PZ:PT เท่ากับ 52:48 สารละลายของแข็ง PZT เกิดโครงสร้างผลึกที่สมดุลของ เทตระโกนอลและรอบโบฮีตรอล สัดส่วนนี้สารละลายของแข็ง PZT แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมากกว่า สารละลายบริสุทธิ์ PZ และ PT จากการค้นพบดังกล่าวจึงนิยมเรียกอัตราส่วนดังกล่าวนี้ว่า มอร์โฟทรอปิกเฟสบาแดรี (Morphotropic phase boundary; MPB) และจากสมบัตินี้เองส่งผลให้ PZT ได้รับความสนใจในเชิงอุตสาหกรรมจนกลายเป็นวัสดุตัวหลักที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน ในเวลาต่อมามีการค้นพบ MPB ในผลึกเพอร์โรอิเล็กทริกอีกมากมาย เช่น ระบบสารละลายของแข็งของ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) ซึ่งแผนภูมิวิวัฒนาการของระบบนี้แสดงในรูป 2.16 การเพิ่ม PT (ซึ่งมีจุดคูรีที่ 490 องศาเซลเซียส) เข้าไปในระบบมากขึ้นจะทำให้ T_c มี

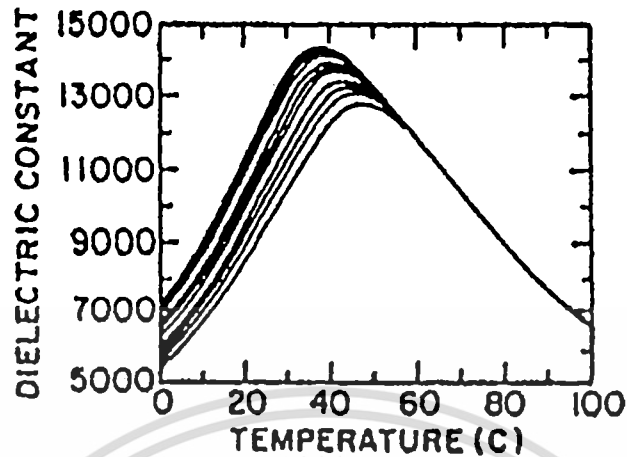
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าสูงขึ้น และสมบัติทางไฟฟ้าของระบบดังกล่าวจะเปลี่ยนจากพฤติกรรมแบบรีแลกเซอร์ไปเป็นแบบไพโซอิเล็กทริกแบบอ่อน (soft piezoelectric) โดยที่ส่วนผสมที่ตำแหน่ง MPB (0.65PMN-0.35PT) นั้นจะมีสมบัติไพโซอิเล็กทริกซึ่งถูกนำมาใช้ประโยชน์ในทรานสดิวเซอร์ไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric transducers) ส่วนผสมที่ได้รับความสนใจมากที่สุดสำหรับระบบนี้คือ 0.9PMN-0.1PT ซึ่งมีจุดคูรีใกล้อุณหภูมิห้องทำให้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) สูงมาก (รูป 2.17) และยังสามารถให้ความเครียดไดอิเล็กทริกอสตริกทีฟ (electrostrictive strain) ถึง 0.1% (รูป 2.18) ทำให้ถูกนำไปใช้ในตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (multiplayer capacitors) และ ตัวขับเคลื่อน (actuators)

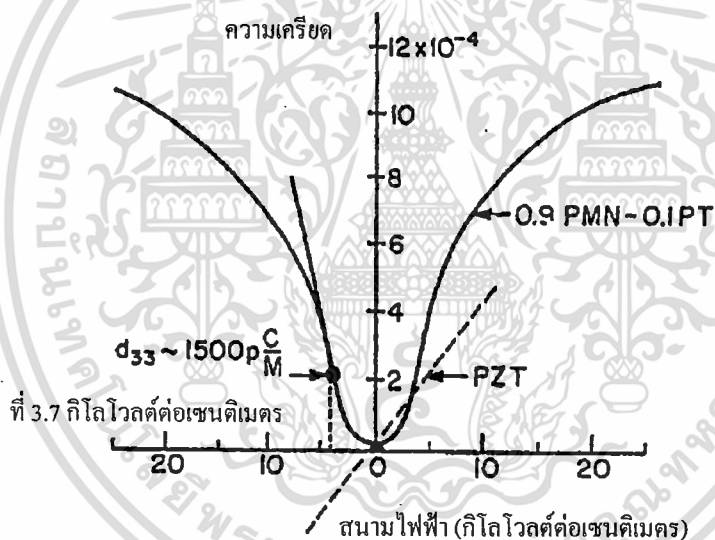


รูป 2.16 แผนภาพวัฏภาคของสารละลายของแข็งในระบบเซรามิก PMN-PT [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



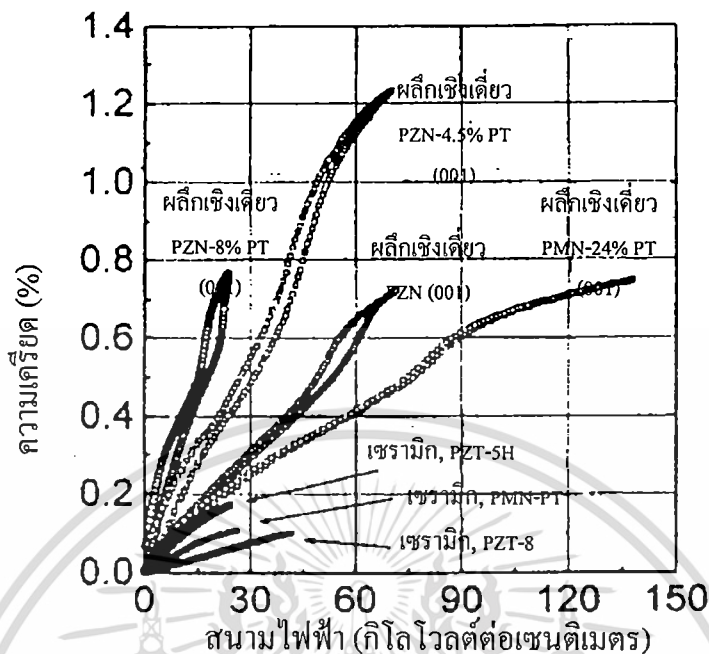
รูป 2.17 ผลของอุณหภูมิต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกใน 0.9PMN-0.1PT [13]



รูป 2.18 การเปลี่ยนแปลงอเล็กทริกอสตริกที่ x_3 , เมื่อมีสนามในแนว E_3 ใน 0.9PMN-0.1PT [13]

นอกจากนี้แล้วก็ยังได้มีการค้นพบว่าในผลึกเชิงเดี่ยวของวัสดุรีแลกเซอร์ที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ เช่น $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) และ $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZN-PT) นั้นสามารถแสดงสมบัติไพโซอิเล็กทริก (เช่น d_{33}) ที่สูงมากรวมถึงการมีความเครียด (strains) ที่สูงมากๆ เช่นกัน (ดังแสดงในรูป 2.19) ทำให้เกิดความตื่นตัวในการศึกษาผลึกเชิงเดี่ยวเหล่านี้เป็นอย่างมากในช่วงทศวรรษที่ผ่านมา โดยมีความหวังในการนำวัสดุเหล่านี้ไปใช้ประโยชน์เป็นทรานสดิวเซอร์ที่มีประสิทธิภาพสูงมาก

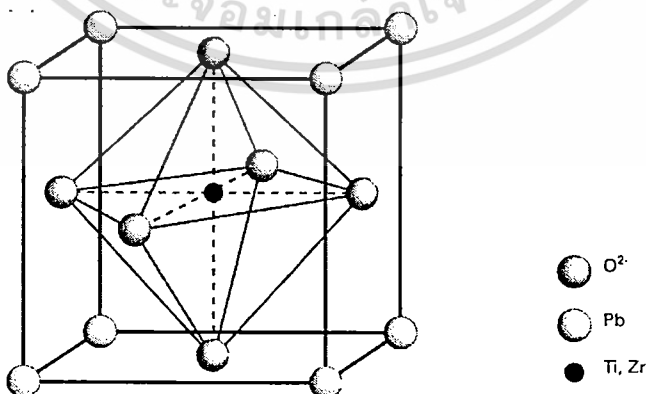
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 2.19 ความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดและสนามไฟฟ้าของวัสดุต่างๆ [13]

2.8 เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$)

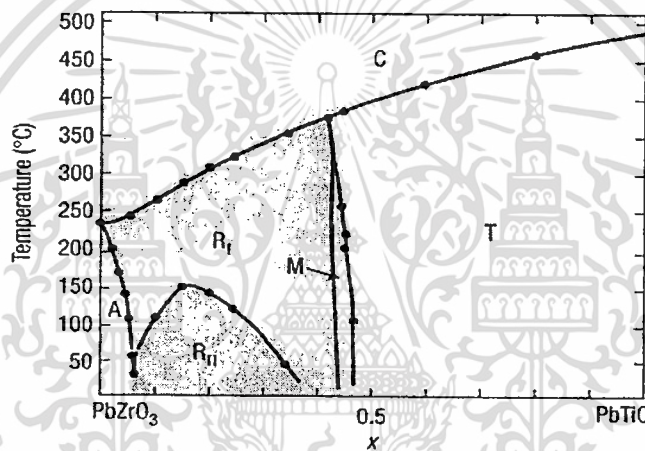
เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$; PZT) เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ ซึ่งถูกค้นพบโดย Jaffe และคณะ [16] และจากที่กล่าวมาแล้วข้างต้น PZT จึงกลายเป็นเซรามิกที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรม PZT จะมีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ (ABO_3) โดยที่ไอออน Ti^{4+} และ Zr^{4+} บรรจุอยู่ในตำแหน่ง B โดยเรียงตัวกันแบบสุ่ม (Random) และมีไอออน Pb^{2+} อยู่ที่ตำแหน่ง A ของหน่วยเซลล์ [11] ดังรูปที่ 2.20



รูป 2.20 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์สำหรับ PZT [7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

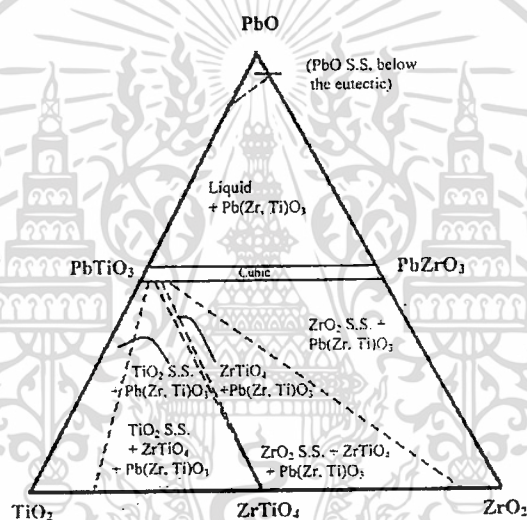
เนื่องจาก PZT เป็นเซรามิกที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่โดดเด่น สามารถเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูงและสามารถปรับปรุงให้สูงขึ้นอีกหากเลือกสารเจือที่เหมาะสม [2] ยิ่งไปกว่านั้น PZT ยังมีอุณหภูมิคูรีที่สูง ขึ้นกับอัตราส่วน Zr:Ti ในที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี PZT จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ที่มีหน่วยเซลล์แบบลูกบาศก์ ซึ่งมีสมบัติเป็นพาราอิเล็กทริก และเมื่อลดอุณหภูมิลงมามีต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี ลักษณะหน่วยเซลล์จะเปลี่ยนไปเป็นแบบเทตระโกนอลหรือรอมโบฮีดรอลขึ้นกับอัตราส่วนของ Zr:Ti ซึ่งมีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก [p] โดยสมบัติทางด้านไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกมีความโดดเด่นมากใน PZT ที่มีองค์ประกอบอยู่ที่บริเวณที่เรียกว่า แนวรอยต่อเฟส (MPB) [11] ดังรูปที่ 2.21



รูป 2.21 แผนภาพวิวัฒนาการของสารละลายของแข็งระหว่าง PZ กับ PT [7]

จากรูปที่ 2.21 แสดงแผนภาพวิวัฒนาการของสารละลายของแข็งระหว่าง PZ กับ PT โดยจะเห็นได้ว่าอุณหภูมิคูรีจะเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วน โดยตรงกับอัตราส่วนของ PT โดยบริเวณที่มีอัตราส่วนของ PZ สูง โครงสร้างผลึกของ PZT ณ อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีจะมีโครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรอล และจะมีโครงสร้างเป็นเทตระโกนอลในบริเวณที่มีอัตราส่วนของ PT สูง และพบว่าบริเวณ MPB ของสารละลายของแข็ง PZT อยู่ ณ บริเวณอัตราส่วน Zr:Ti ; 52:48 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่โครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอลและเทตระโกนอลอยู่ร่วมกันอย่างสมดุล โดยที่ ณ สัดส่วนนี้เองที่ PZT แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น เนื่องจากความเป็นไปได้ของการเคลื่อนที่ของโดเมนในโครงสร้าง ซึ่งโครงสร้างรอมโบฮีดรอลมีความเป็นไปได้ของการเคลื่อนที่ของโดเมนเท่ากับ 8 ในขณะที่โครงสร้างเทตระโกนอลมีความเป็นไปได้เท่ากับ 6 ส่งผลให้ ณ สัดส่วน MPB ของ PZT มีความเป็นไปได้ของการเคลื่อนที่ของโดเมนเท่ากับ 14

นอกจากนี้ PZT ยังมีค่าสัมประสิทธิ์คูลัมไฟฟ้าเชิงกลที่สูง ทำการจัดเรียงขั้วไฟฟ้าได้ง่าย มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงในช่วงที่กว้าง และง่ายต่อการเผาซินเตอร์ (sinter) เพราะใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนัก [16] สำหรับการเตรียมเซรามิก PZT ให้มีความบริสุทธิ์สูงและความหนาแน่นสูงนั้นสามารถเตรียมได้ไม่ยุ่งยาก [17] เหมาะสำหรับการใช้ในอุตสาหกรรม แต่มีข้อเสีย คือ มีการสูญเสียพลังงานค่อนข้างสูง มีสมบัติฮิสเทอรีซิส มีความถี่สูงทำให้อายุการใช้งานสั้น ซึ่งในอนาคตแล้ว สมบัติทางไฟฟ้าของ PZT ยังต้องถูกปรับปรุงและพัฒนาให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น จากแผนภาพวัฏภาคสำหรับ 3 องค์ประกอบของ $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ที่ 1100°C โดย Jaffe et al. ดังรูปที่ 2.22 สารละลายสถานะของแข็งของ PZT จะเกิดขึ้นระหว่าง 48 ถึง 51 เปอร์เซ็นต์โดยโมลของ PbO และที่สัดส่วน PbO สูง ๆ (> 51 เปอร์เซ็นต์โดยโมล) จะได้ PZT ร่วมกับของเหลว [18]



รูป 2.22 แผนภาพวัฏภาคสำหรับ 3 องค์ประกอบของ $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ที่ 1100°C โดย Jaffe et al. [18]

นับแต่มีผู้ค้นพบปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริก ได้มีกลุ่มนักวิจัยหลายกลุ่มพยายามศึกษาหาวิธีการเตรียมสาร PZT ที่มีคุณภาพสูง ที่สามารถแสดงสมบัติทางไพโซอิเล็กทริกได้ดีที่สุด โดยมีการพัฒนาและปรับปรุงมาเป็นลำดับ ดังนี้

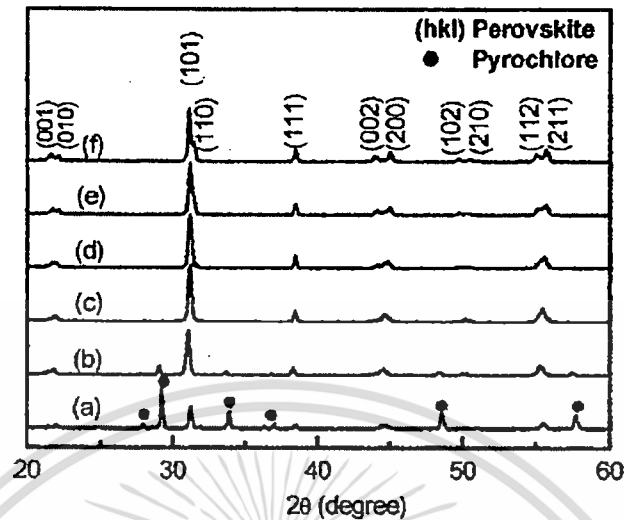
ประมาณปี ค.ศ. 1981 Hankey และ Biggers [19] ได้ศึกษาถึงอุณหภูมิแคลไซน์ (calcination) ที่เหมาะสมต่อการเกิดเฟสของ PZT ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) และพบว่า PZT จะเกิดขึ้นมาอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 775°C ก่อนที่จะมีการระเหยของตะกั่วออกไป ต่อมา Cho และ Biggers [20] ได้ทดลองเตรียม PZT ด้วยวิธีการผสมออกไซด์ (mixed oxide) และวิธีเกลือหลอมเหลว (molten salt) เปรียบเทียบกันในปี ค.ศ. 1983 พบว่า ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาค PZT ที่เตรียมได้จากวิธีการผสมออกไซด์จะมากกว่าไอนครณีที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว ในปี ค.ศ. 1989 Zhilun และคณะ [21] ได้รายงานว่าการเติมสารผสม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

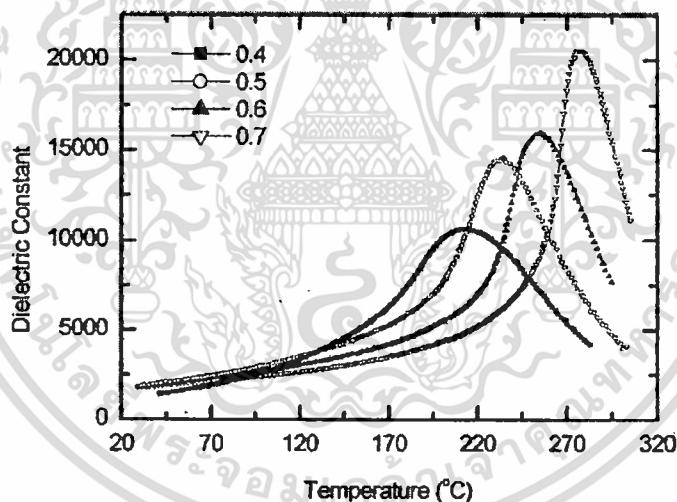
ระหว่างโบรอนออกไซด์ (boron oxide), บิสมัทออกไซด์ (bismuth oxide) และแคดเมียมออกไซด์ (cadmium oxide) (B_2O_3 - Bi_2O_3 - CdO) ลงไปจะช่วยลดอุณหภูมิในการเผาเพื่อเตรียมเซรามิก PZT ลงมาอยู่ที่ช่วง 960°C-1250°C และในช่วงต่อมา ได้มีผู้ทำการศึกษาเกี่ยวกับวิธีการเตรียม PZT ด้วยการใส่สารช่วยลดอุณหภูมิการเผาให้ต่ำลงมาโดยตลอด เช่น ปี ค.ศ. 1999 Tas [22] ได้ศึกษาการเตรียมผง $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ด้วยวิธีการตกตะกอน โดยเริ่มจากการใช้สารละลายเลดคลอไรด์ (lead chloride; $PbCl_2$) เซอร์โคเนียมคลอไรด์ออกตะไฮเดรต (zirconium chloride octahydrate; $ZrCl_2 \cdot 8H_2O$) และไทเทเนียมคลอไรด์ (titanium chloride; $TiCl_4$) เป็นสารตั้งต้น โดยการนำไปตกตะกอนในสารละลายที่ประกอบด้วยยูเรีย (urea) แล้วนำไปเผาแคลไซน์ พบว่า เมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลานาน 6 ชั่วโมง จะสามารถเตรียม PZT ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้

มีความพยายามที่จะพัฒนาสาร PZT ให้มีประสิทธิภาพสูงมากขึ้นเพื่อตอบสนองความต้องการในเชิงอุตสาหกรรม โดยการเจือ เช่น Mn_2O_3 และ Nb_2O_5 , $SrCO_3$ และอื่นๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการทำเป็นสารละลายของแข็งกับสารรีแลกเซอร์ เช่น เลดนิคเกิลไนโอเบต ($Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$; PNN) เลดแมกนีเซียมไนโอเบต ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$; PMN) และเลดซิงค์ไนโอเบต ($Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$; PZN) โดยเริ่มจากนักวิทยาศาสตร์ของบริษัท Matsushita Electric ในประเทศญี่ปุ่น ได้ศึกษาเซรามิกที่เกิดการผสมกันระหว่าง PZT และ สารรีแลกเซอร์ PMN โดยได้ผลิตออกมาในชื่อทางการค้าว่า PCM [23] ในเวลาต่อมา นักวิทยาศาสตร์ชาวจีน ได้ศึกษา PZT-PMS โดยใช้ชื่อทางการค้าว่า PMS และในทศวรรษที่ 70 สารรีแลกเซอร์ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน ได้ถูกให้ความสนใจอย่างกว้างขวาง และถูกศึกษาโดยการผสมกับ PZT อย่างไรก็ตาม สัดส่วนและวิธีการเตรียมส่วนใหญ่จะถูกจดสิทธิบัตรและไม่ได้รับการเผยแพร่

ในปี ค.ศ. 2002 Fan [24] และคณะซึ่งเป็นนักวิจัยชาวเกาหลี ได้ทำการศึกษาสารละลายของแข็งระหว่าง PZT และ PZN พบว่าสามารถเตรียมสารโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของสารละลายของแข็งนี้ให้มีความบริสุทธิ์สูง ดังแสดงในรูป 2.23 โดยอัตราส่วนที่ PZN เข้าไปละลายอยู่ในโครงสร้าง PZT ได้มากที่สุดที่ $x = 0.5$ และเป็นอัตราส่วนที่เซรามิกแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกสูงถึง 20,000 ดังรูป 2.24 นอกจากนี้ Fan [25] ยังพบอีกว่าสารละลายของแข็งนี้สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าได้โดยการเผาอบอ่อน



รูป 2.23 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างเซรามิก $(1-x)$ PZN- x PZT ที่เผาขึ้นเตอร์ที่ 1100°C
 (a) $x = 0.2$ (b) $x = 0.3$ (c) $x = 0.4$ (d) $x = 0.5$ (e) $x = 0.6$ (f) $x = 0.7$ [24]

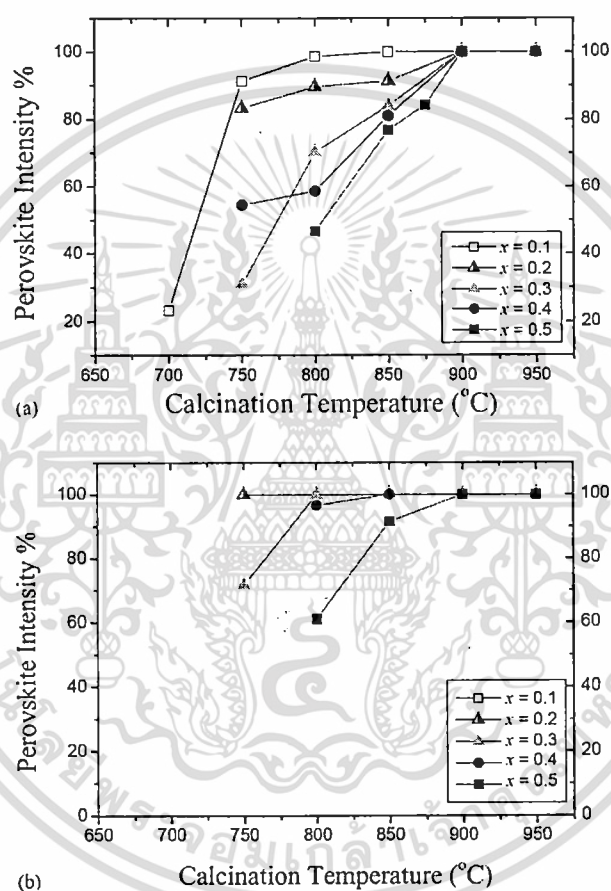


รูป 2.24 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)$ PZN- x PZT โดย $x = 0.4, 0.5, 0.6$ และ 0.7 [25]

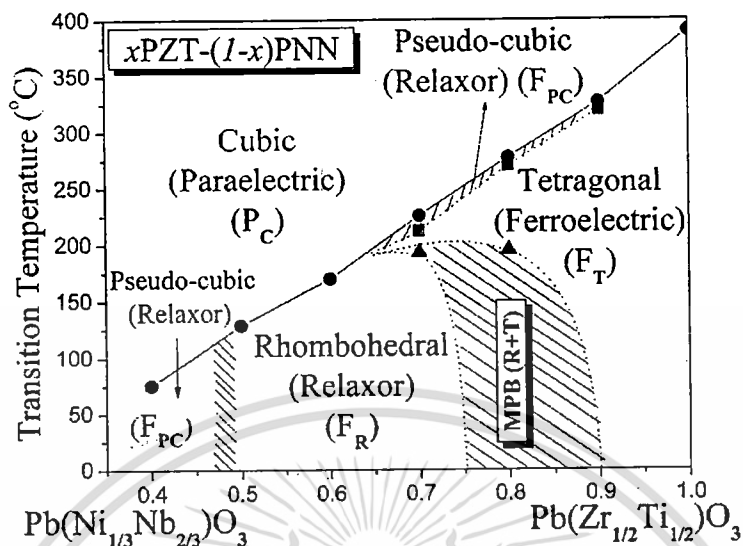
นอกจากนั้นแล้ว ดร. รัตติกร [26] จากมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ได้ทำการศึกษา สมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิก PMN-PZT ที่มีผลต่อความเค้น โดยทำการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของ PZT พบว่า ค่าไดอิเล็กตริกมีค่าเพิ่มสูงขึ้นในสัดส่วนของ PZT ที่สูง และมีค่าลดต่ำลงเมื่อสัดส่วนของ PMN สูง และในปี ค.ศ. 2004 ดร. นราธิป [3] และคณะจากมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ได้ทำการเปรียบเทียบวิธีการเตรียมเซรามิก PZT-PZN จากสองวิธีการเตรียมคือ วิธีดั้งเดิม (Conventional method) และวิธีโคลัมไบต์ (Columbite method) ดังรูป 2.25 ซึ่งพบแนวรอยต่อเฟสสองรอยคือ $x \sim 0.2$ และ $x \sim 0.5$ ในเซรา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZN}$ และยังพบว่า เซรามิกที่เตรียมจากวิธีโคลัมไบต์นั้นให้สมบัติที่ดีกว่าเซรามิกที่เตรียมจากวิธีดั้งเดิม ต่อมา ดร. นราธิป [3] ยังได้ทำการศึกษาเซรามิก PZT-PNN โดยวิธีการเตรียมแบบโคลัมไบต์ พบว่า สามารถเตรียมให้มีความบริสุทธิ์สูงได้ และบริเวณแนวรอยต่อเฟสจะแสดงสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สูง งานวิจัยนี้ยังชี้ให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงจากสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติไปเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบบริลเลกเซอร์อีกด้วย ดังรูป 2.26



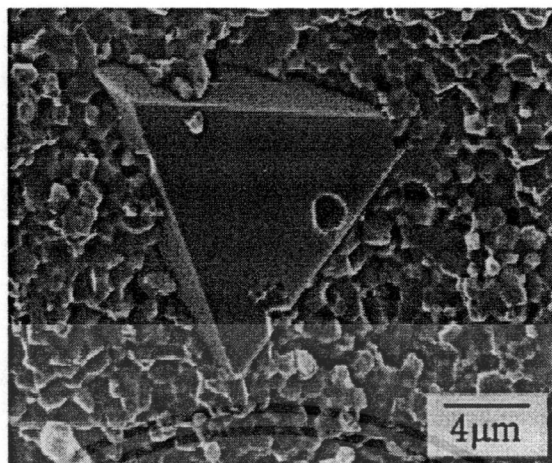
รูป 2.25 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์เฟสเพอโรฟสไกต์กับอุณหภูมิในการแคลไซน์สำหรับเซรามิก $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ โดย (a) วิธีโคลอมไบต์ (b) วิธีดั้งเดิม [3]



รูป 2.26 แผนภาพวิภูภาคของ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$ โดย $x = 0.4-0.9$ [3]

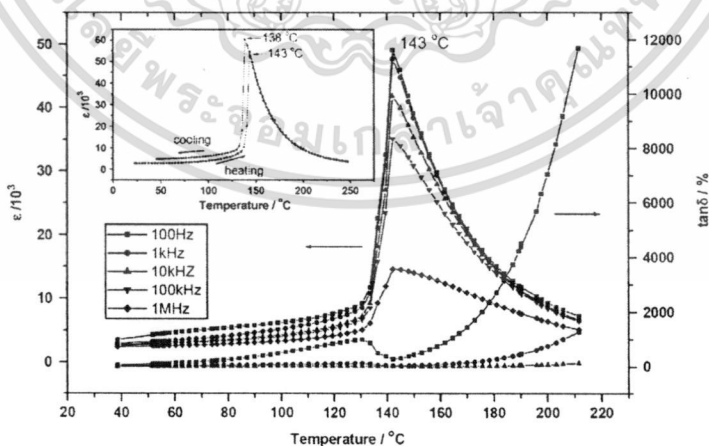
2.9 เลดโคลเบตไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$)

เลดโคลเบตไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PCoN) เป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ [27] และเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่แสดงสมบัติรีแลกเซอร์ โดยแสดงค่ายอมสัมพัทธ์สูง และพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ (Diffuse phase transition) มากนัก ซึ่งเหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้ทำเป็นตัวเก็บประจุประกอบกับลักษณะเฉพาะทางจุลภาคซึ่งส่งผลให้สาร PCoN มีการสูญเสียพลังงานต่ำ และไม่มีฮิสเทอรีซิส ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพการส่งถ่ายพลังงานสูง สำหรับข้อเสีย คือ การที่มีสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคู่ควบค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับสาร PZT ส่งผลให้การนำไปใช้ประโยชน์ในทางแอคทูเอเตอร์ และทรานสดิวเซอร์ไม่ประสบความสำเร็จได้อย่างเต็มที่ อย่างไรก็ตามการเตรียมสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ให้เป็นเฟสเดียว และความหนาแน่นสูงนั้น ค่อนข้างเตรียมได้ยาก [28, 29] เนื่องจากจะเกิดเฟสแปลกปลอมแทรกอยู่ในโครงสร้าง ดังรูป 2.27



รูป 2.27 เฟสแปลกปลอมที่แทรกอยู่ในโครงสร้าง [24]

อย่างไรก็ตาม มีความพยายามในการเตรียมและการศึกษาสมบัติของ PCoN เช่น ในปี ค.ศ. 1969 Toshiyuki Kudo [30] และคณะได้ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและพีโซอิเล็กทริกของเซรามิก PCoN-PT-PZ ดังรูป 2.28 พบว่า ที่บริเวณใกล้เคียงแนวรอยต่อเฟสนั้นจะแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 75-1500 และในปี ค.ศ. 2005 Guisheng Xu [2] ศึกษาการเตรียมผลึกและสมบัติทางไฟฟ้าของ PCoN-PT โดยวิธีบริดจแมน (Bridgman method) หลังจากการศึกษาระบบ PCNT64/36 นั้นพบว่า ที่บริเวณใกล้เคียงแนวรอยต่อเฟสจะได้อุณหภูมิคูรีอยู่ที่ 143 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีของเซรามิก PCNT62/38 และพบว่าผลึก PCNT64/36 ที่ได้มีการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกสูงและการตอบสนองทางพีโซอิเล็กทริกต่ำ

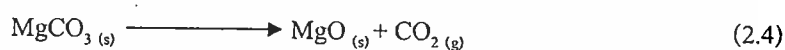


รูป 2.28 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) สำหรับผลึกเชิงเดี่ยวของ PCNT64/36 ที่ความถี่ต่าง ๆ ในระหว่างการให้ความร้อน [2]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.10 การเตรียมผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [29]

วิธีการนี้จะอาศัยการเกิดปฏิกิริยาที่มีการสลายตัวของตัวทำปฏิกิริยาที่มีสถานะเป็นของแข็งด้วยความร้อน แล้วได้เป็นของแข็งชนิดใหม่กับแก๊ส เช่น การเตรียมผงแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) โดยอาศัยการสลายตัวด้วยความร้อนของแมกนีเซียมคาร์บอเนต (MgCO₃) พร้อมกับมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) เกิดขึ้นตามสมการ



ส่วนการเตรียมผงจากปฏิกิริยาเคมึระหว่างสารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็งที่ผสมกันอยู่นั้น เป็นอีกวิธีการหนึ่งที่น่าสนใจมากในการเตรียมผงเซรามิกของสารประกอบของออกไซด์เชิงซ้อน ซึ่งโดยปกติจะใช้ตัวทำปฏิกิริยาที่เป็นสารพวกคาร์บอเนต ไนเตรท ซัลเฟต ออกซาเลต หรือแอซิเตท ดังตัวอย่างของการเตรียมแบเรียมไทเทเนตจากปฏิกิริยาระหว่างแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO₃) กับไทเทเนียมออกไซด์ (TiO₂) ตามสมการ



การให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็ง เพื่อให้เกิดการสลายตัว หรือเกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกัน แล้วเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ขึ้นมานั้น ทางด้านเซรามิกจะเรียกกระบวนการดังกล่าวว่า การแคลไซน์ (calcination)

พิจารณาการเตรียมผงแมกนีเซียมออกไซด์ จากการสลายตัวของแมกนีเซียมคาร์บอเนตด้วยความร้อนตามสมการที่ 2.4 เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน (endothermic) อย่างรุนแรง ซึ่งเป็นลักษณะปกติของปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนทั่ว ๆ ไป จึงต้องอาศัยการให้พลังงานความร้อนแก่ตัวทำปฏิกิริยาที่เพียงพอต่อการทำให้เกิดการสลายตัว นอกจากนี้ยังต้องพิจารณาถึงเรื่องของสมดุลความร้อน เนื่องจากในระบบจะมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้น ทำให้ต้องคำนึงถึงค่าความดันส่วนย่อยที่มีอิทธิพลโดยตรงต่อการสลายตัวของแมกนีเซียมคาร์บอเนตในทุกค่าของอุณหภูมิ

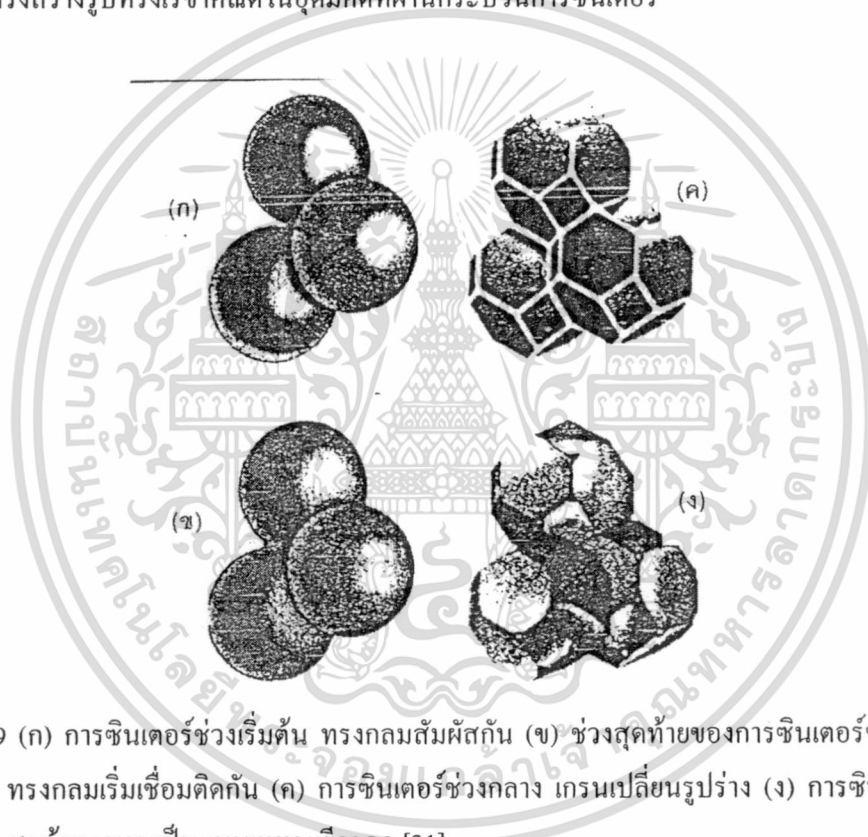
การเตรียมผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างน้อย แต่ผงที่เตรียมได้มักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนโต ทำให้ต้องมีการบดย่อยลดขนาดอนุภาคอยู่เสมอ เนื่องจากการบดย่อยมีการใช้ลูกบด จึงมีโอกาสทำให้ผงที่เตรียมได้มีสารแปลกปลอมปะปนมาด้วยและเมื่อนำไปใช้อาจจะทำให้เกิดเฟสที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ได้ และนอกจากนี้การบดย่อยลดขนาดอนุภาคยังทำให้ไม่สามารถควบคุมรูปร่างของอนุภาคที่เตรียมได้อีกต่อไป

2.11 กระบวนการเผาซินเตอร์เซรามิก [31]

กระบวนการซินเตอร์นั้นมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งต่อกระบวนการผลิตเซรามิก เซรามิกจะต้องถูกเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้ได้โครงสร้างทางจุลภาค (microstructure) ตามที่ต้องการ ซึ่งจะส่งผลให้ได้เซรามิกที่มีคุณสมบัติต่างๆตามที่ต้องการด้วย

2.10.1 ขั้นตอนการซินเตอร์

การแบ่งช่วงการซินเตอร์นั้นจะพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคที่มาเชื่อมต่อกันและการหายไปของรูพรุน สำหรับวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกเชิงซ้อน แสดงดังรูป 2.29 ซึ่งแสดงโครงสร้างรูปทรงเรขาคณิตในอุดมคติที่ผ่านกระบวนการซินเตอร์



รูป 2.29 (ก) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น ทรงกลมสัมผัสกัน (ข) ช่วงสุดท้ายของการซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น ทรงกลมเริ่มเชื่อมติดกัน (ค) การซินเตอร์ช่วงกลาง เกรนเปลี่ยนรูปร่าง (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย รูพรุนเป็นแบบเทระฮีดรอล [31]

กระบวนการเผาซินเตอร์สามารถแบ่งออกเป็น 3 ช่วงได้ดังนี้

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial stage of sintering)

การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้นจะประกอบด้วยการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาค (rearrangement of particles) และเกิดการเติบโตของบริเวณระหว่างแต่ละอนุภาค หรือที่รู้จักกันว่า คอ อย่างรวดเร็วในเบื้องต้น แสดงดังรูป 2.30 (ก) การซินเตอร์ช่วงนี้จะเกิดขึ้นจนกระทั่งรัศมีของคามีค่าประมาณ 0.4-0.5 เท่าของรัศมีอนุภาค

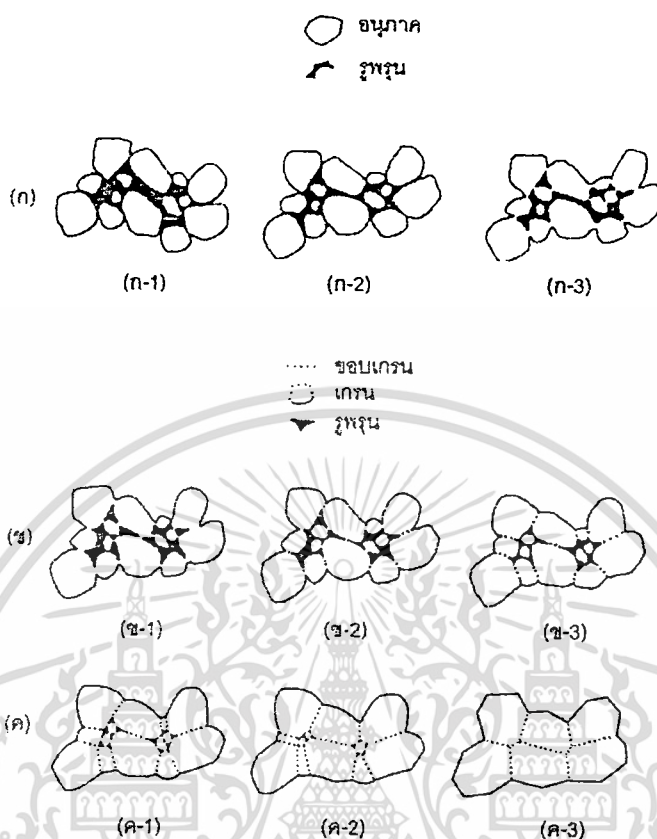
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate stage of sintering)

การซินเตอร์ช่วงกลางจะเริ่มต้นเมื่อรูพรุนมีรูปร่างสมดุล (equilibrium shape) ซึ่งจะพิจารณาได้จากแรงตึงผิวและแรงระหว่างผิว ส่วนเฟสของรูพรุนก็ยังคงมีความต่อเนื่องกันอยู่ การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้แสดงดังรูป 2.30 (ข) จะเห็นว่าขนาดของคอกจะใหญ่ขึ้น ปริมาตรรูพรุนน้อยลง และจุดศูนย์กลางของอนุภาคจะเข้ามาใกล้กันมากขึ้นจึงส่งผลให้การหดตัวสัมพันธ์กันกับปริมาณของรูพรุนที่น้อยลง ส่วนขอบเกรนจะเริ่มเคลื่อน ทำให้เกรนเริ่มโตและเกรนที่อยู่ข้างเคียงหายไปในเกรนดังกล่าว ดังนั้นจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเรขาคณิตของเกรน คอ และรูพรุนต่อไป การซินเตอร์ช่วงกลางนี้จะเกิดจนกว่ารูพรุนจะมาเชื่อมต่อกันและสิ้นสุดเมื่อรูพรุนเริ่มแยกตัวออกจากกันเป็นรูพรุนเดี่ยว ๆ (isolated pores) การหดตัวในช่วงนี้จึงมากกว่าช่วงอื่นๆ

3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage of sintering)

การพัฒนาโครงสร้างทางจุลภาคของการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ มีได้หลากหลายรูปแบบรูพรุนจะถูกกำจัดออกจากระบบโดยยังคงอยู่ใกล้กับขอบเกรน อย่างไรก็ตามถ้าการเติบโตของขอบเกรนเร็วเกินไป ขอบเกรนจะเคลื่อนที่เร็วกว่ารูพรุน ส่งผลให้รูพรุนแยกตัวไปอยู่ในเกรน เมื่อเกรนเติบโตต่อไปจะทำให้รูพรุนถูกแยกออกจากขอบเกรน ซึ่งจะช่วยให้ลดโอกาสการถูกกำจัดออกไปได้ ดังนั้นการเติบโตของเกรนควรได้รับการควบคุมเป็นอย่างดี เพื่อให้การกำจัดรูพรุนเป็นไปได้มากที่สุด การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้แสดงดังรูป 2.30 (ค)



รูป 2.30 (ก) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (ข) การซินเตอร์ช่วงกลาง (ค) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย เมื่อ (ก-1) อนุภาคผงเริ่มต้น (ก-2) มีการจัดเรียงตัวใหม่ (ก-3) การเกิดคอ (ข-1) มีการเติบโตของคอและเกิดการหดตัวเชิงปริมาตร (ข-2) ขอบของเกรนยาวขึ้น (ข-3) คอโตมากขึ้น ขอบของเกรนยาวยิ่งขึ้น มีการหดตัวและขยายขนาดของเกรน (ค-1) เกรนโตขึ้นพร้อมทั้งมีรูพรุนเกิดขึ้น (ค-2) เกรนโตขึ้นแต่ความพรุนลดลง (ค-3) เกรนโตพร้อมทั้งรูพรุนถูกกำจัดออกไป [31]

2.12 การปรับปรุงประสิทธิภาพเซรามิกด้วยการอบอ่อน (annealing)

การอบอ่อน (annealing) เป็นกรรมวิธีในการคลายความเครียด อันเนื่องมาจากความเค้นตกค้างที่คงเหลือแม้ไม่ถูกแรงภายนอกกระทำ นิยมใช้ปรับปรุงสมบัติของโลหะหรืออัลลอยด์ต่างๆ ซึ่งวัสดุเหล่านี้มีความเค้นตกค้างซึ่งคงเหลือจากกระบวนการขึ้นรูป การอบอ่อนทำได้โดยการนำวัสดุไปอบที่อุณหภูมิสูงเป็นระยะเวลาหนึ่ง จากนั้นทำให้เย็นตัวลงอย่างช้าๆ ซึ่งนอกเหนือจากการคลายความเครียดแล้ว ยังเป็นการทำให้เกิดโครงสร้างจุลภาคเฉพาะขึ้น อันเป็นผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติต่างๆ ของวัสดุ

กระบวนการอบอ่อนแบ่งเป็น 3 ช่วง คือ

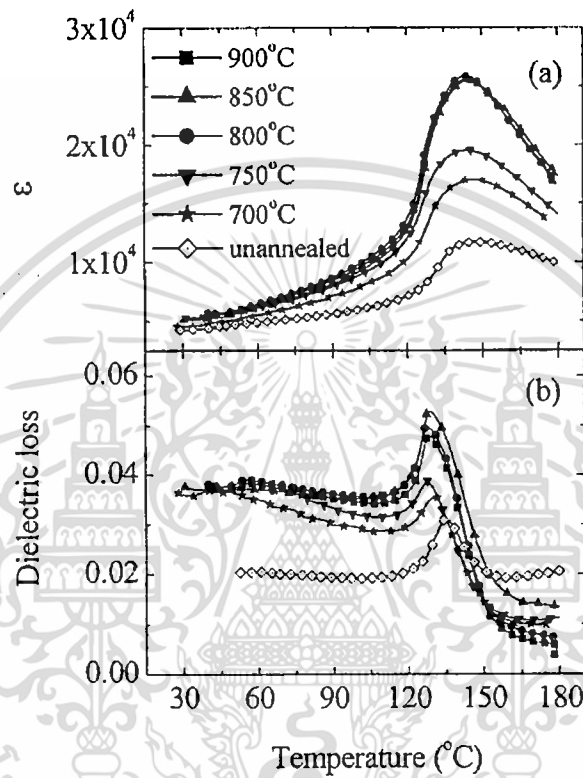
- การให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ
- การที่อุณหภูมิกงที่ที่อุณหภูมิที่ต้องการเป็นระยะเวลาหนึ่ง
- การเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิต่ำโดยมีเวลาเป็นตัวแปรสำคัญ

อัตราในการขึ้น-ลงของอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อนนั้นมีความสำคัญ เนื่องจากเมื่อเกิดความแตกต่างของอุณหภูมিরะหว่างผิวหน้าของชิ้นงานและภายในชิ้นงานมากเกินไป จะทำให้เกิดการแตกหักได้ เนื่องจากที่ผิวหน้าของชิ้นงานจะมีอุณหภูมิที่ต่ำกว่าภายในเมื่อมีการลดอุณหภูมิลง ทำให้เกิดความเครียดได้ ดังนั้นในอัตรการขึ้น-ลงของอุณหภูมิต้องอยู่ในช่วงที่เหมาะสม และเวลาที่ใช้ในการอบอ่อนต้องเป็นเวลานานพอที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างจุลภาค เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสมบัติของวัสดุอย่างสมบูรณ์

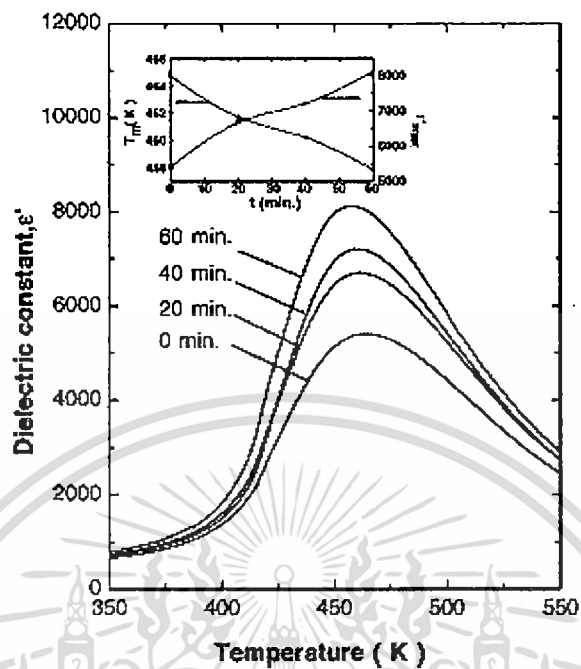
เนื่องจากเทคนิคการอบอ่อนนั้นสามารถลดความเค้นคงเหลือ และทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคได้ ทำให้มีการนำเทคนิคนี้มาประยุกต์ใช้ทางด้านวัสดุศาสตร์อย่างแพร่หลาย เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติของเซรามิก ที่เกิดขึ้นหลังจากการอบอ่อน และเป็นแนวทางในการปรับปรุงสมบัติของวัสดุต่างๆ ให้ดีขึ้นอีกด้วย

ในปี ค.ศ.2001 Huiqing Fan และคณะ [32] ได้ทำการเตรียมเซรามิกในระบบ PZN-PZT พบว่าที่อัตราส่วน 0.5PZN-0.5PZT มีสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่ดีที่สุด เป็นบริเวณแนวรอยต่อเฟส (MPB) และทำการอบอ่อน (annealing) ในบรรยากาศออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 960 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ซึ่งทำให้สมบัติของเซรามิกนั้นดีขึ้นมากกว่าเดิม มีค่าสัมประสิทธิ์ทางไฟฟ้าเชิงกล (electromechanical coupling coefficient) สูงถึง 0.73 ในปีต่อมา Feng Xia และคณะ [33] ได้ทำการอบอ่อนเซรามิกในระบบ PZN-BT-PT โดยศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่อการอบอ่อน คือ อุณหภูมิ เวลา และบรรยากาศในการอบอ่อน พบว่า เมื่อทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-8 ชั่วโมง เซรามิกจะมีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีขึ้น ดังแสดงในรูป 2.31 อีกทั้งนักวิทยาศาสตร์ชาวจีนอีกกลุ่มหนึ่ง [34] ก็พบว่าเมื่อเซรามิกดังกล่าวผ่านการปรับปรุงคุณสมบัติด้วยการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 880 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมงแล้ว จะแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติมากกว่าแสดงสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก จากนั้น M. Adamczyk และคณะ [35] ได้ศึกษาอิทธิพลของการอบอ่อนต่อสมบัติของ PBZT ที่อัตราส่วน Ba/Zr/Ti เท่ากับ 25/70/30 โดยพบว่าเมื่อทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ในอากาศ ที่เวลา 20 40 และ 60 นาที พบว่าจะมีการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ดังแสดงในรูป 2.32 เมื่อปี ค.ศ. 2006 N.Vittayakorn [36] ได้ศึกษาการอบอ่อนที่มีอิทธิพลต่อเซรามิกในระบบ PZT-PZN โดยเตรียมสารด้วยวิธีโคลัมไบต์ โดยเตรียม $ZnNb_2O_6$ ก่อน พบว่าเซรามิกที่มีอัตราส่วน 0.9PZT-0.1PZN ที่ไม่ผ่านการอบอ่อนแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดเท่ากับ 14000 ที่ความถี่ 1 kHz เมื่อเซรามิกผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ

900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 สัปดาห์แล้ว เซรามิกจะแสดงสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก อุณหภูมิที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดเปลี่ยนจากที่ 360 องศาเซลเซียส เป็น 350 องศาเซลเซียส และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นมากจนเท่ากับ 35000



รูป 2.31 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (dielectric loss) กับอุณหภูมิ ของ PZN-BT-PT ก่อนการอบอ่อน และหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ [33]



รูป 2.32 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิของ PBZT เมื่อเวลาในการอบอ่อนต่างกัน [35]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิธีการทดลอง

3.1 สารเคมี

- 3.1.1 เลดออกไซด์ (lead oxide ; PbO) ความบริสุทธิ์ร้อยละ ≥ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.2 เซอร์โคเนียมออกไซด์ (zirconium oxide ; ZrO₂) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide ; TiO₂) ความบริสุทธิ์ร้อยละ ≥ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.4 โคลบอลต์ออกไซด์ (cobalt oxide ; CoO) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.5 ไนโอเบียมออกไซด์ (niobium oxide ; Nb₂O₅) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.6 โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinylalcohol ; PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.7 อะลูมินา (Alumina; Al₂O₃)
- 3.1.8 ฟงซ์อะลูมินาขนาดอนุภาค 1 ไมโครเมตร
- 3.1.9 เอทานอล (ethanol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
- 3.1.10 กาวเงิน (silver paste)
- 3.1.10 น้ำกลั่น

3.2 อุปกรณ์

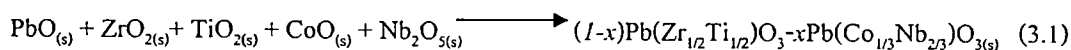
- 3.2.1 เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Sartorius
- 3.2.2 กระดาษฟอยล์
- 3.2.3 ซ้อนตักสารทำด้วยสแตนเลส
- 3.2.4 กระป๋องพลาสติกพร้อมฝาปิด ใช้สำหรับบดย่อย
- 3.2.5 เทปพันท่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.2.6 ยางในรถยนต์
- 3.2.7 ลูกบดเซอร์โคเนีย (zirconia)
- 3.2.8 เครื่องบดย่อย
- 3.2.9 เตาแผ่นความร้อน (hot plate) พร้อมตัวผสมสารแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer)
- 3.2.10 แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (magnetic bar)
- 3.2.11 ตู้อบสารอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Memmert
- 3.2.12 เตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูง ผลิตโดยบริษัท Nabertherm
- 3.2.13 เบ้าเผา (crucible) พร้อมฝาปิด
- 3.2.14 ครกบดสาร
- 3.2.15 แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูป
- 3.2.16 เครื่องอัด
- 3.2.17 คีมหนีบ
- 3.2.18 บีกเกอร์ขนาดต่าง ๆ
- 3.2.19 กระจกทรายน้ำเบอร์ 400 600 800 1000 และ 1200
- 3.2.20 กระจกชอน
- 3.2.21 เครื่องดีพีเพอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิส (differential thermal analysis ; DTA) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น DTA 7
- 3.2.22 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น D8 Advance
- 3.2.23 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope ; SEM) ผลิตโดยบริษัท LEO รุ่น LEO 1455 VP
- 3.2.24 เครื่อง LCR meter

3.3 การเตรียมผงเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-เลดโคบอลต์ไนโอเบต

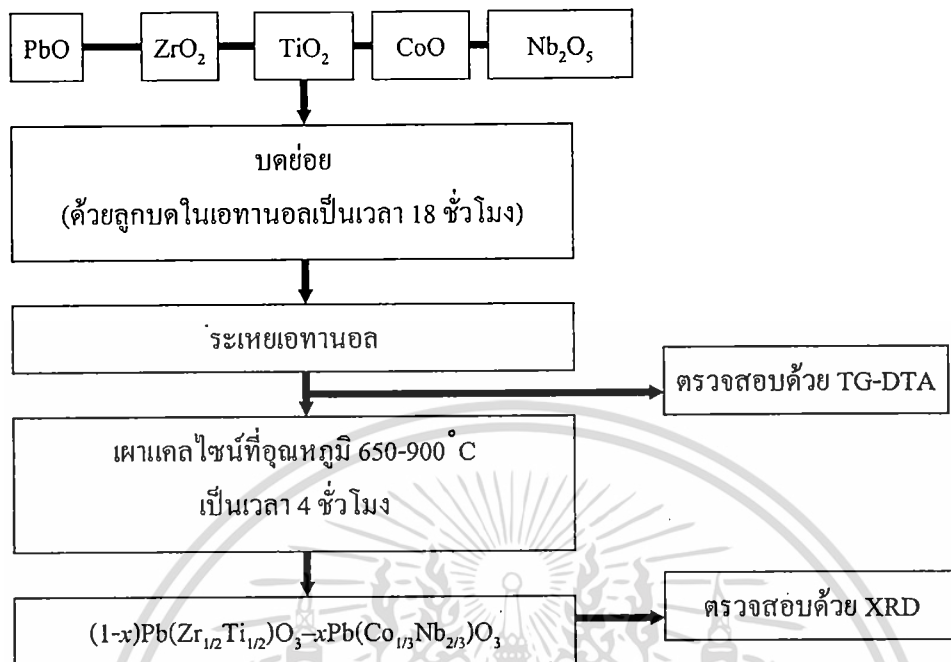
เตรียมผงในระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ที่อัตราส่วนผสมโดย $x = 0.0 - 0.5$ ซึ่งสามารถเตรียมได้ดังสมการที่ 3.1 โดยวิธีการผสมออกไซด์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.3.1 ชั่งสารตั้งต้นทั้งหมดใส่กระดาษฟอยล์ในปริมาณที่ได้จากการคำนวณ
- 3.3.2 ผสมสารตั้งต้นที่ชั่งไว้เข้าด้วยกันในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนียแล้วเติมเอทานอลลงไปจนท่วมลูกบด จากนั้นปิดฝาให้แน่นพร้อมกับพันเทปเพื่อป้องกันการรั่ว
- 3.3.3 นำไปทำการบดย่อยด้วยเครื่องบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง ✓
- 3.3.4 แยกสารตั้งต้นที่ผ่านการบดย่อยแล้วออกจากลูกบดลงในบีกเกอร์ด้วยกระดาษกรอง แล้วล้างด้วยเอทานอล ✓
- 3.3.5 นำสารตั้งต้นที่ได้ไปประเหยเอทานอลออก โดยการให้ความร้อนด้วยเตาแผ่นความร้อนพร้อมกับการปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กตลอดเวลา ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ✓
- 3.3.6 นำสารที่อบแล้วมาบดด้วยครกบดสาร ✓
- 3.3.7 แบ่งสารที่บดแล้วไปวิเคราะห์อุณหภูมิที่เหมาะสมแก่การเผาแคลไซน์ผงสารตัวอย่างด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและดีฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิส (TG-DTA)
- 3.3.8 นำข้อมูล TG-DTA ที่ได้มาประกอบการออกแบบการทดลองในขั้นตอนการเผาแคลไซน์
- 3.3.9 นำสารจากข้อ 3.3.6 ใส่ลงในเตาพร้อมปิดฝาแล้วนำไปเผาแคลไซน์ โดยแบ่งเผาที่อุณหภูมิต่างๆ คือ 650-900 องศาเซลเซียส โดยเพิ่มอุณหภูมิทุก 50 องศาเซลเซียส ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที เผาเซ้ไว้ 4 ชั่วโมง
- 3.3.10 แบ่งสารที่เผาแคลไซน์แล้วไปตรวจสอบความบริสุทธิ์ของผงสารตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และคำนวณหาความบริสุทธิ์ โดยจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

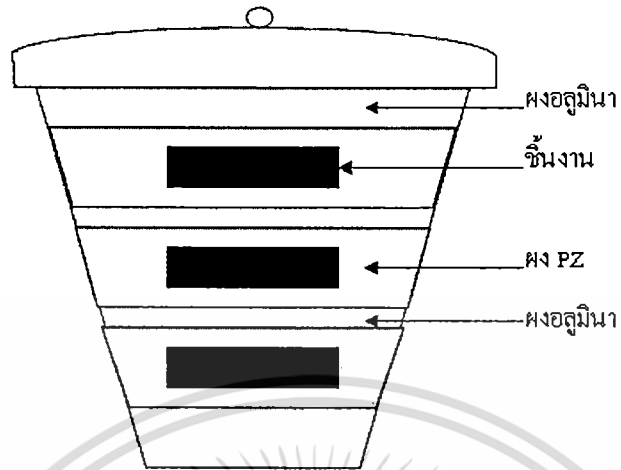


รูป 3.1 แผนผังการเตรียมผงเลเซอร์ โคนดไทเทเนต-เลด โคลเบตในโอเบด

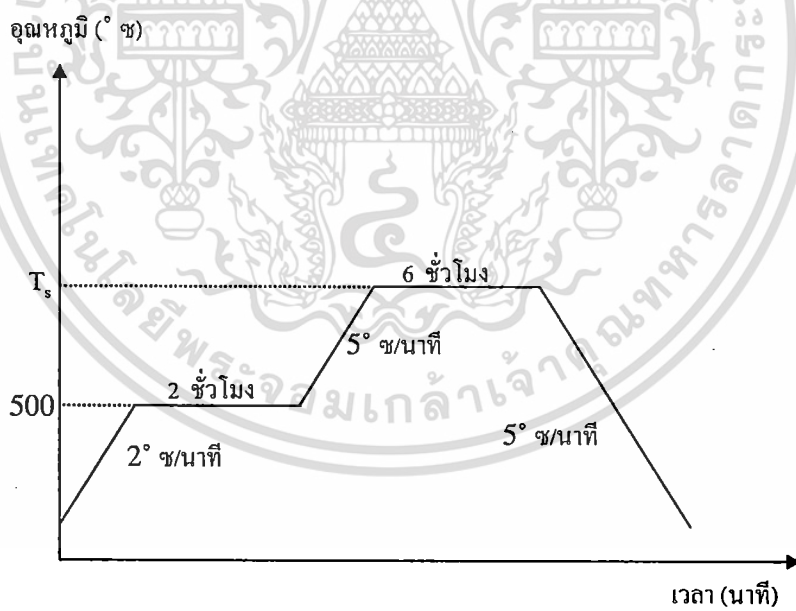
3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก

เมื่อได้ผงที่ผ่านการเคลือบและตรวจสอบความบริสุทธิ์แล้ว นำผงดังกล่าวมาขึ้นรูปเพื่อทำการเตรียมเป็นเซรามิก

- 3.4.1 ชั่งผงสารตัวอย่างประมาณ 1.5 กรัม ลงในกระดาษฟอยล์
- 3.4.2 นำผงสารที่ชั่งแล้วมาบดให้ละเอียดด้วยครกบดสาร แล้วหยด PVA 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมลลงไปประมาณ 1 หยด เพื่อเป็นตัวช่วยประสาน จากนั้นบดให้เข้ากันแล้วเทลงในแม่พิมพ์โลหะ
- 3.4.3 นำสารตัวอย่างที่ผสมกับ PVA แล้วไปขึ้นรูปเป็นแผ่นกลม โดยใช้เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก ด้วยแรงดัน 3 ตัน
- 3.4.4 จัดเรียงชิ้นงานลงในเบ้าเผาตั้งรูปที่ 3.2 โดยรองพื้นด้วยอะลูมินาและกลบด้วย PZ แล้วปิดฝา จากนั้นแบ่งไปทำการเผาเซรามิเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ จาก 1100-1250 องศาเซลเซียส โดยเพิ่มขึ้นทุกๆ 50 องศาเซลเซียส และจะต้องทำการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงก่อน เพื่อกำจัด PVA ออกไป ดังแผนผังการเผาเซรามิเตอร์ที่แสดงในรูป 3.3



รูป 3.2 การจัดเรียงชิ้นงานลงในครุชีเบ็ด

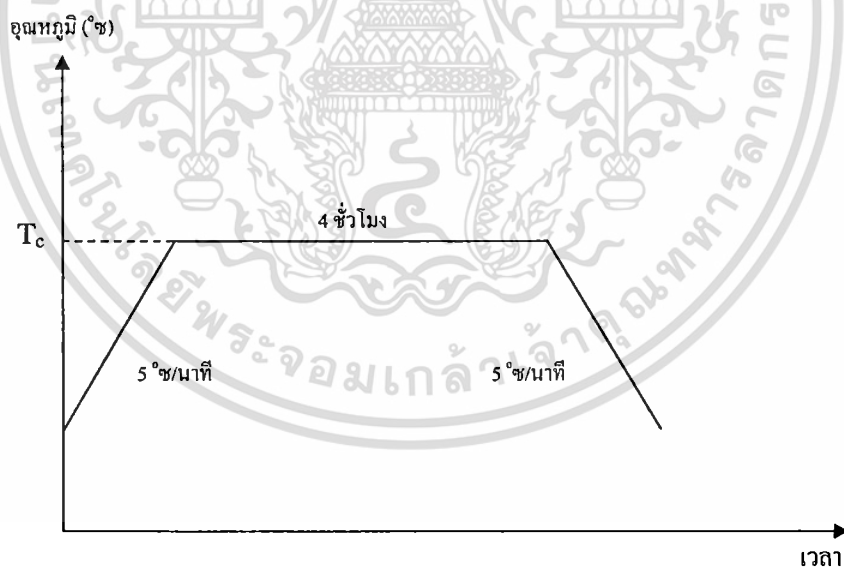


รูป 3.3 แผนผังการเผาซินเตอร์
(โดย T_s คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5 การอบอ่อน (annealing)

- 3.1.1 นำชิ้นงานที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้ว มาจัดเรียงในถ้วยอุณหภูมิ ดังรูปที่ 3.2
- 3.1.2 ทำการเผาอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ ดังนี้ 800 850 900 950 1000 และ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ดังแผนผังที่แสดงในรูปที่ 3.4
- 3.1.3 แบ่งชิ้นงานที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะตัวของผงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
- 3.1.4 นำชิ้นงานไปตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกเพื่อหาอุณหภูมิที่ทำให้ได้สมบัติที่ดีที่สุด



รูป 3.4 แผนผังแสดงการอบอ่อน (โดย T_c คืออุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.6 การตรวจสอบผงสารตัวอย่าง

3.6.1 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน

การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของผงสารตัวอย่างนั้นสามารถทำได้โดยการใช้เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิส หรือ DTA ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สารจากการเปรียบเทียบความแตกต่างของอุณหภูมิของสารตัวอย่างกับสารอ้างอิง โดยที่สารอ้างอิงนี้ต้องมีความเฉื่อยต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิในย่านที่จะทำการศึกษา ในขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยมีการควบคุมสารตัวอย่างและสารอ้างอิงให้อยู่ในสิ่งแวดล้อมเดียวกัน เช่น การเพิ่มอุณหภูมิของสารด้วยการใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่แน่นอนแล้วคอยตรวจสอบความแตกต่างของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นหรือลดลงของสารตัวอย่างเทียบกับสารอ้างอิงที่อาจจะเกิดขึ้นได้จากการเปลี่ยนแปลงพลังงานของสารตัวอย่าง โดยปรากฏออกมาในรูปของการดูดหรือคายความร้อนที่เป็นผลของการเปลี่ยนแปลงเฟสหรือการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี แต่อย่างไรก็ตาม การตรวจสอบด้วยวิธี DTA เพียงอย่างเดียวนั้น ไม่สามารถบอกถึงรายละเอียดได้ว่าการเปลี่ยนแปลงที่ปรากฏขึ้นนั้นเป็นการเปลี่ยนแปลงเนื่องมาจากสาเหตุใดอย่างชัดเจน

เครื่อง DTA จะแสดงผลดังกล่าวออกมาเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของอุณหภูมิกับช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา และอัตราการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิกับช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา



รูป 3.5 เครื่อง Perkin Elmer Differential Thermal Analyzer DTA 7 [37]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.6.2 การตรวจสอบองค์ประกอบและโครงสร้างผลึก

เมื่อทำการเผาผลาญชิ้นผงสารตัวอย่างที่เงื่อนไขต่าง ๆ ดังที่ได้กล่าวมาแล้วนั้น นำผงที่ได้มาทำการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี และ โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) โดยแสดงผลออกมาเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD pattern)

โดยปกติผลึกจะมีลักษณะการเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้น ซึ่งลักษณะการเรียงตัวนี้จะแตกต่างกันไปในผลึกแต่ละชนิดซึ่งเป็นค่าเฉพาะตัว เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกจะทำให้เกิดการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์จากชุดระนาบเหล่านี้ โดยเป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ซึ่งจะสามารถหา ระยะห่างระหว่างระนาบได้

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

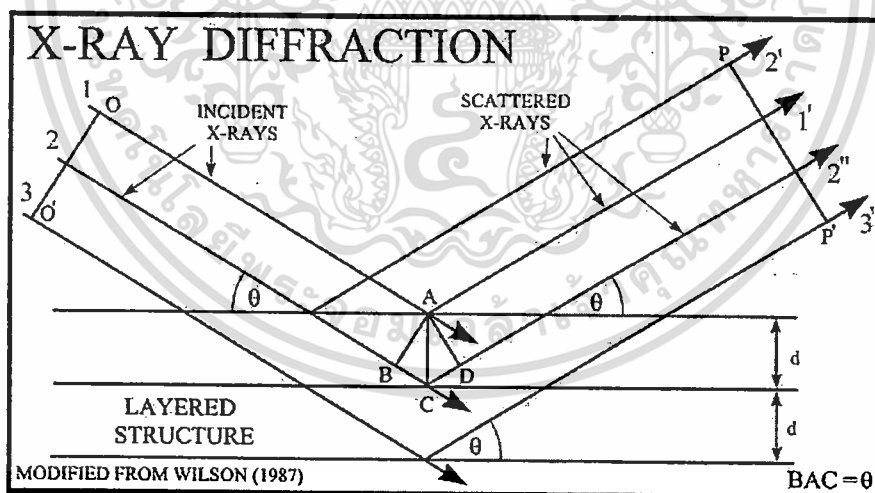
(3.2)

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (hkl)

θ คือ มุมตกกระทบ

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ($\lambda=1.54\text{\AA}$)

n คือ เลขใด ๆ $n=1, 2, 3, \dots$



รูป 3.6 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [38]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี และโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง สามารถทำได้โดยการนำข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไปเทียบกับข้อมูลในไฟล์ JCPDS ซึ่งเป็นฐานข้อมูล XRD โดยจะทำการดูไปกับการเปรียบเทียบเชิงปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้นด้วยการใช้สมการที่ดัดแปลงมาจากสมการดั้งเดิมที่เสนอโดย Swartz และ Shrouf ในการคำนวณหาปริมาณเฟสที่เกิดขึ้นในกรณีที่มีเฟสปรากฏไม่เกิน 2 เฟส ซึ่งจะช่วยให้ได้ความสัมพันธ์ของเงื่อนไขที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ กับพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างได้ โดยสมการดังกล่าว คือ

$$\text{เปอร์เซ็นต์เพอโรฟสไกต์ (\%)} = \frac{I_{\text{perov.}} \times 100}{I_{\text{perov.}} + I_{\text{pyro.}}} \quad (3.3)$$

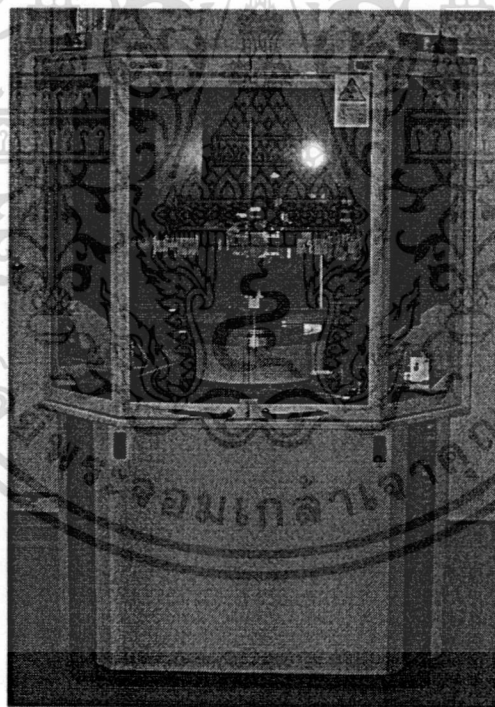
เมื่อ

$I_{\text{perov.}}$

คือ ความเข้มสูงสุดของพีครังสีเอกซ์ของเฟสเพอโรฟสไกต์

$I_{\text{pyro.}}$

คือ ความเข้มสูงสุดของพีครังสีเอกซ์ของเฟสไพโรคลอไรด์



รูป 3.7 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D8 Advance [39]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.7 การตรวจสอบเซรามิก

3.7.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก

เมื่อทำการเผาซินเตอร์ผงสารตัวอย่างที่ทำการขึ้นรูปเป็นแผ่นกลมแล้วตามเงื่อนไขที่กำหนด นำเซรามิกที่ได้มาทำการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งมีหลักการเช่นเดียวกับข้อ 3.6.2 โดยทำการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้เช่นเดียวกัน จากนั้นจึงนำข้อมูลที่ได้มาทำการเปรียบเทียบกับข้อมูลในไฟล์ JCPDS และทำควบคู่ไปกับการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์เฟอโรฟสไกต์ด้วยสมการที่ 3.3 เช่นกัน

3.7.2 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ

3.7.2.1 การหาค่าความหนาแน่น (density)

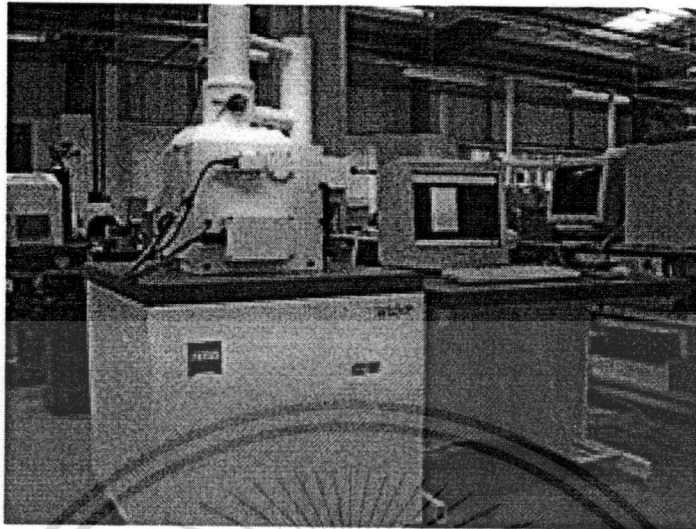
ในการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกตัวอย่างนั้น อาศัยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส (Archimedes) ทำได้โดยการนำเซรามิกที่เตรียมได้มาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศแล้วจึงนำมาชั่ง โดยชั่งในน้ำและชั่งในอากาศขณะเปียก หลังจากนั้นนำเซรามิกดังกล่าวไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงให้แห้ง ก่อนนำมาชั่งในอากาศอีกครั้งหนึ่ง คำนวณหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานจากสมการที่ 3.4

$$\rho_c = \frac{w_1}{(w_2 - w_3)} \times \rho_{H_2O} \quad (3.4)$$

เมื่อ	ρ_c	คือ ความหนาแน่นของเซรามิกที่อุณหภูมิขณะทดลอง
	ρ_{H_2O}	คือ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิขณะทดลอง
	w_1	คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศ
	w_2	คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะเปียก
	w_3	คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ

3.7.3 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค

การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก ทำได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ข้อมูลที่ได้จะบอกถึงลักษณะรูปร่างและขนาดของเกรน (grain) ของเซรามิกได้นอกจากนี้ยังสามารถบอกถึงขนาดและรูปร่างของสิ่งแปลกปลอมที่เกิดขึ้นได้ด้วย ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากสำหรับการศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะ โครงสร้างจุลภาคกับเงื่อนไขในการเผาซินเตอร์ เช่น ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์กับขนาดของเกรนที่ปรากฏ เป็นต้น



รูป 3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ผลิตโดยบริษัท LEO รุ่น LEO 1455 VP [40]

3.7.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

3.7.4.1 สมบัติไดอิเล็กทริก

ในการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ของสารตัวอย่าง ใช้วิธีการวัดค่าความสามารถในการเก็บกักประจุของเซรามิกแล้วคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ดังสมการ 3.5 โดยเริ่มการนำเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการขัดผิวของชิ้นงานให้เรียบขนานกันทั้งสองหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400 600 800 1000 และ 1200 ตามลำดับ แล้วทำการขัดด้วยผงลูมินาอีกครั้ง นำชิ้นงานที่ทำการขัดเสร็จแล้วไปอบในเตาอบเพื่อไล่น้ำออกจากชิ้นงานให้หมด จากนั้นนำเซรามิกมาทำขั้วไฟฟ้า โดยเคลือบด้วยทองคำด้วยเทคนิค sputtering แล้วจึงนำชิ้นงานไปตรวจวัดค่าความจุไฟฟ้าและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก

$$\epsilon_r = \frac{tC}{\epsilon_0 A} \quad (3.5)$$

เมื่อ ϵ_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารตัวอย่าง

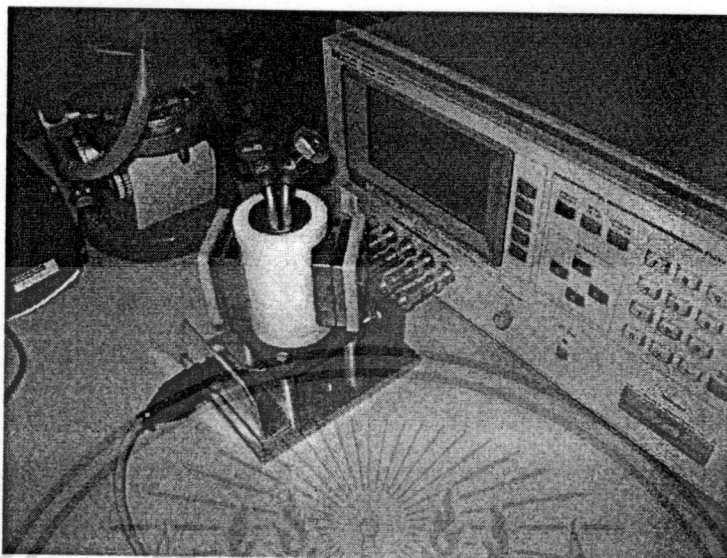
ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ มีค่าประมาณ 8.854×10^{-15} F/mm

t คือ ความหนาของสารตัวอย่าง

C คือ ค่าที่ได้จากการวัดค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ของสารตัวอย่าง

A คือ พื้นที่ขั้วไฟฟ้าบนผิวของสารตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 3.9 เครื่อง LCR meter [41]



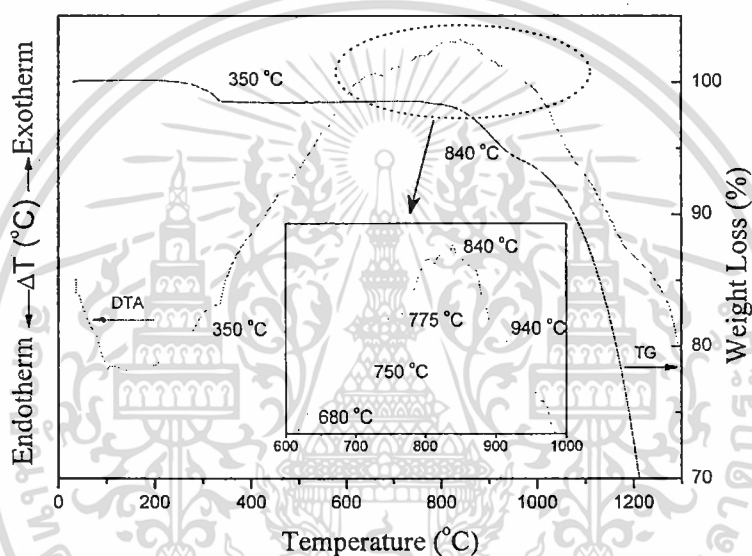
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการทดลองและอภิปรายผล

4.1 การตรวจสอบผงสารตัวอย่าง

4.1.1 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน

รูป 4.1 แสดงการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของผงสารตัวอย่างในสัดส่วนของ PZT-PCoN



รูป 4.1 กราฟ DTA-TG ของผงสารตัวอย่าง PZT-PCoN

ช่วงของอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึง 350 องศาเซลเซียส สารตัวอย่างจะแสดงพีคในกราฟ DTA ทั้งแบบคายความร้อนและดูดความร้อน รวมถึงการลดลงเล็กน้อยของน้ำหนักที่หายไปในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน พฤติกรรมนี้สามารถอ้างได้ว่าเป็นการสลายตัวของสารอินทรีย์จากกระบวนการบดย่อย ซึ่งอุณหภูมิที่แตกต่างกัน, ความเข้ม และรูปร่างของพีคจะสัมพันธ์กันกับธรรมชาติที่แตกต่างกันของสารอินทรีย์แต่ละตัว โดยสารอินทรีย์เหล่านี้มีที่มาจากหลายสาเหตุ เช่น เศษพลาสติกจากขวดที่ใช้บดย่อย หรือชิ้นส่วนถุงมือ เป็นต้น โดยสารอินทรีย์ที่เป็นพลาสติกเหล่านี้ จะมีอุณหภูมิในการสลายตัวอยู่ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว [42]

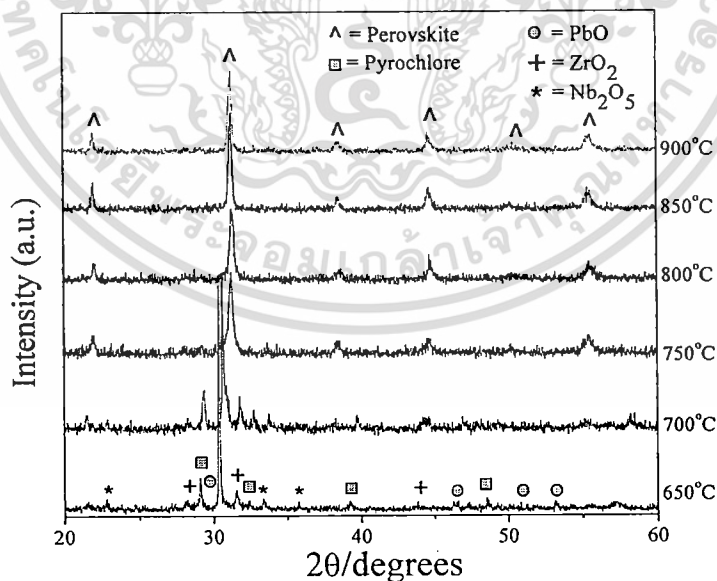
ในช่วงอุณหภูมิ 650-900 องศาเซลเซียส จะพบทั้งพีคการคายความร้อนและดูดความร้อนในกราฟ DTA จากรูป 4.1 ในส่วนขยายของกราฟ DTA นั้นแสดงให้เห็นถึงพีคการดูดความร้อนที่ประมาณ 750 องศาเซลเซียส ซึ่งไม่พบการหายไปของน้ำหนักในกราฟ TG ดังนั้นน่าจะเป็นช่วงที่สาร

ตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยากัน เกิดเป็นโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ แสดงว่าช่วงอุณหภูมิดังกล่าวเกี่ยวข้องกับ การเปลี่ยนเฟสของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ซึ่งจะอธิบายเพิ่มเติมในส่วนของทฤษฎีการวิเคราะห์ด้วย เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ สำหรับพิกการคายความร้อนสุดท้ายนั้นอยู่ที่ 840 องศาเซลเซียส โดยอาจจะมีสาเหตุมาจากการสลายตัวของเลค-ออกไซด์ [43] ความเป็นผลึกของผง PZT-PCoN นั้น เกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 750 องศาเซลเซียส การเพิ่มอุณหภูมิหรือเวลาในการให้ความร้อนจะช่วยในการ เกิดผลึกของผงสารตัวอย่าง

ข้อมูลจากการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนนี้ ใช้ในการประมาณการช่วงอุณหภูมิที่ใช้ ในการเผาแคลไซน์เพื่อตรวจสอบองค์ประกอบและ โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของ รังสีเอ็กซ์ การศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสด้วยการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์นั้นทุกสัดส่วน จะต้องเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตรา 20 องศาเซลเซียสต่อนาที [44] เพื่อป้องกันการสูญเสียของเลคออกไซด์มากเกินไป ตามด้วยการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน ของรังสีเอ็กซ์

4.1.2 การตรวจสอบองค์ประกอบและ โครงสร้างผลึก

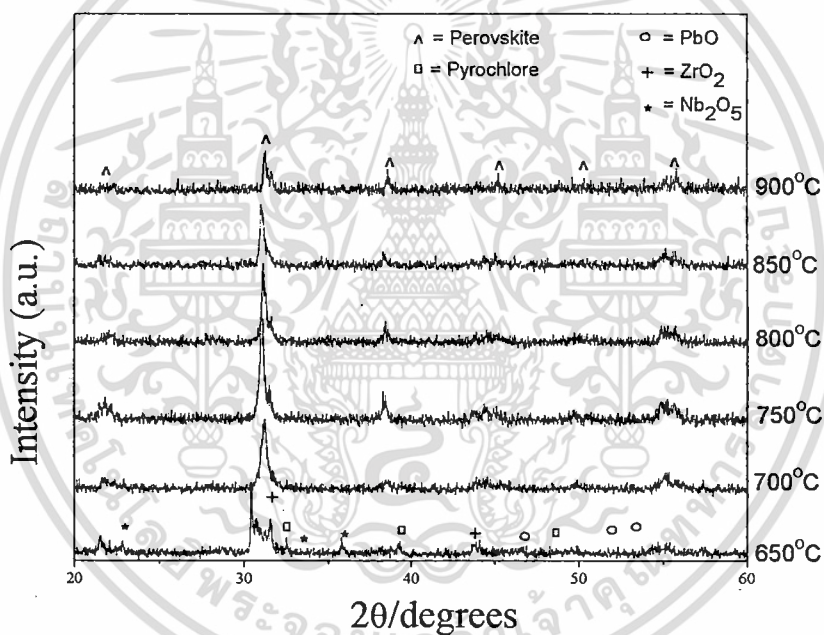
รูป 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน



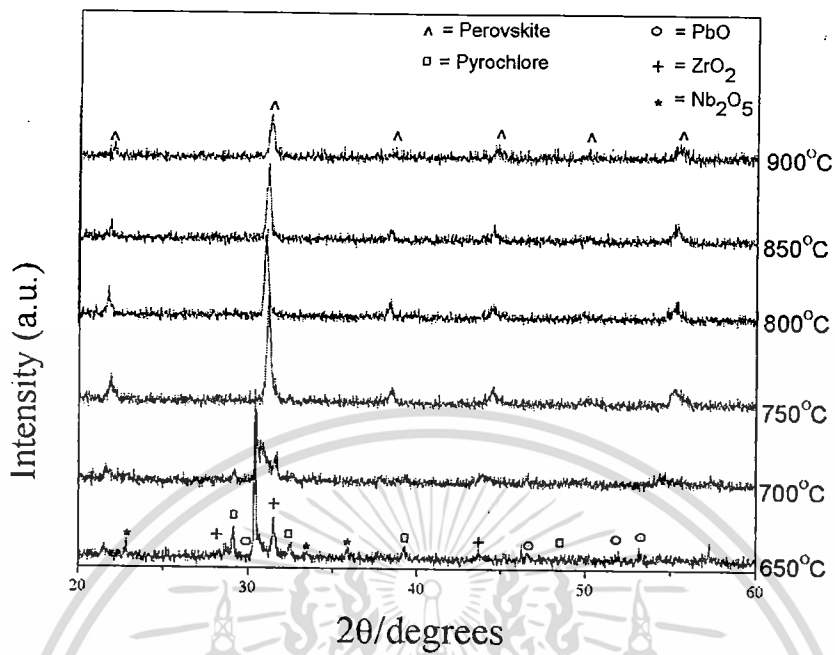
รูป 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการเผาแคล- ไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

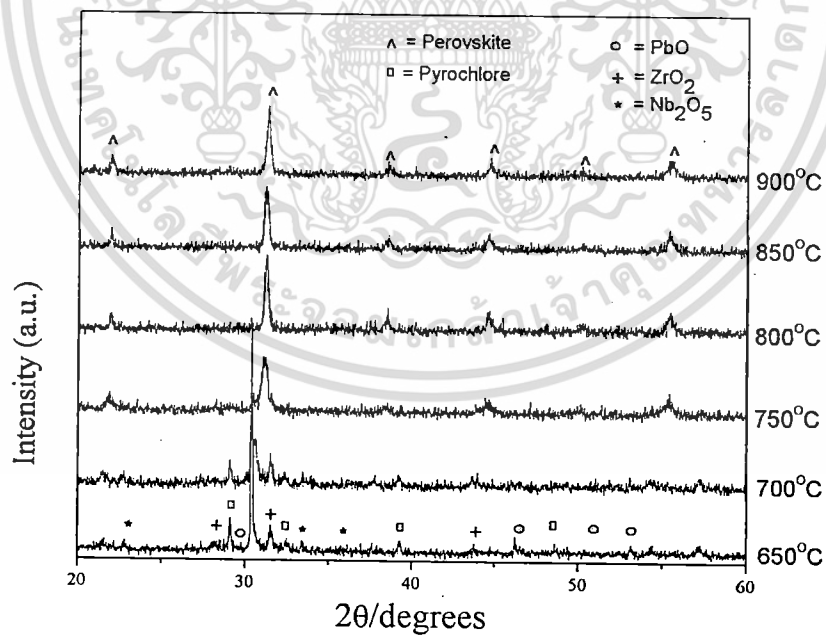
จากรูป 4.2 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส พบปริมาณของสารตั้งต้นเหลืออยู่ ได้แก่ PbO , ZrO_2 และ Nb_2O_5 , โดยไม่พบการเกิดของเฟสเพอโรฟสไกต์ นอกจากนี้ยังพบเฟสไพโรคลอร์เกิดขึ้นด้วย โดยที่ 700 องศาเซลเซียส เฟสไพโรคลอร์จะเริ่มลดลงและหายไปอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ปริมาณของเฟสเพอโรฟสไกต์จะเพิ่มขึ้นจนถึง 750 องศาเซลเซียส เฟสเดี่ยวของเฟสเพอโรฟสไกต์จะเกิดขึ้น การศึกษานี้ยังแสดงให้เห็นถึงการเจริญเติบโตของผลึกในผงสารตัวอย่างเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ ผลจากการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์นั้นสัมพันธ์กับผลจากกราฟ DTA (รูป 4.1) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเฟสเพอโรฟสไกต์จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียส สำหรับรูป 4.3-4.7 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่างที่ $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4$ และ 0.5 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน



รูป 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง PZT ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

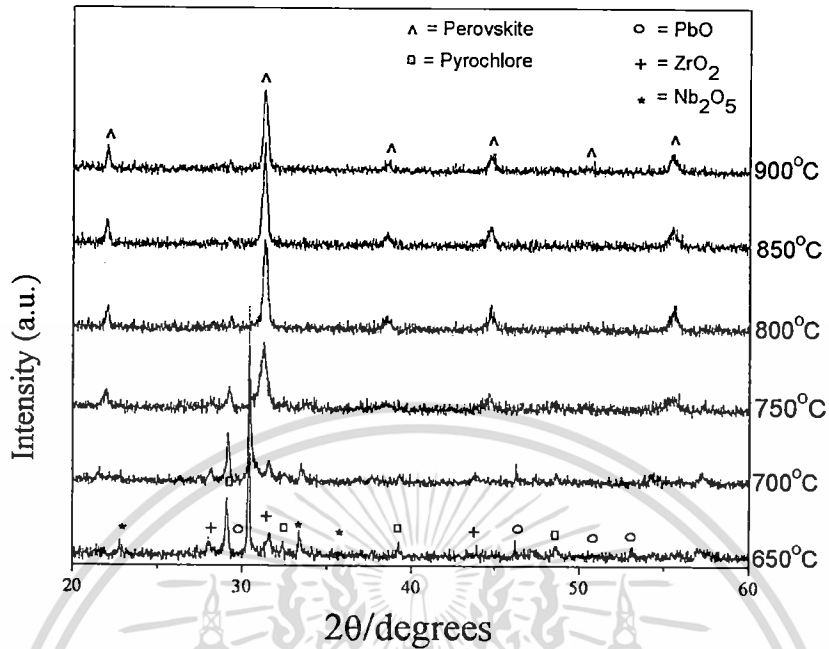


รูป 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.9PZT-0.1PCoN ที่ผ่านการเผาแคล-
ไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

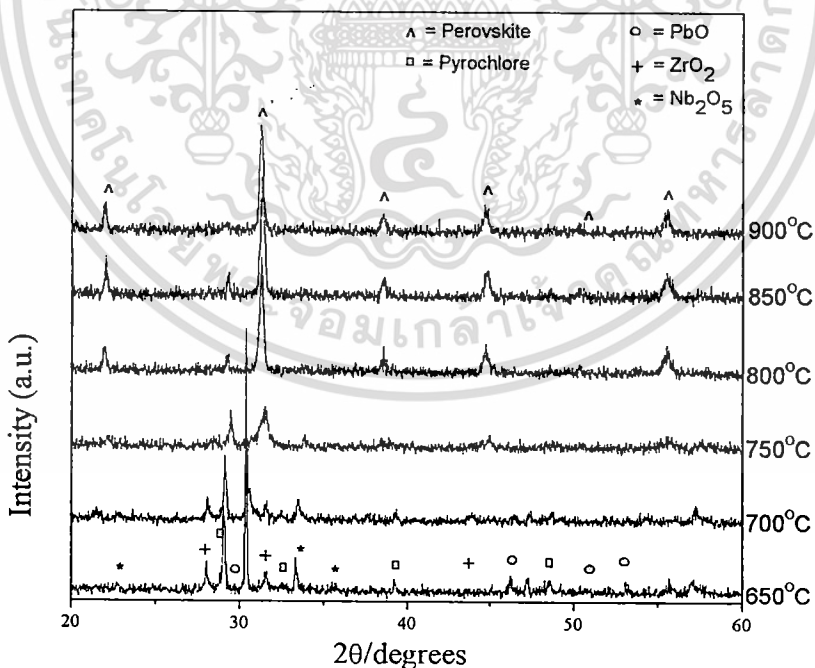


รูป 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.8PZT-0.2PCoN ที่ผ่านการเผาแคล-
ไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.6PZT-0.4PCoN ที่ผ่านการเผาแคล-
ไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

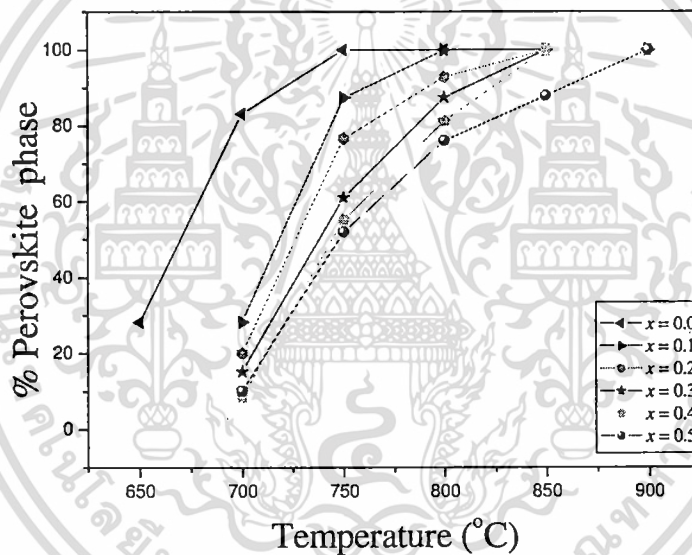


รูป 4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.5PZT-0.5PCoN ที่ผ่านการเผาแคล-
ไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

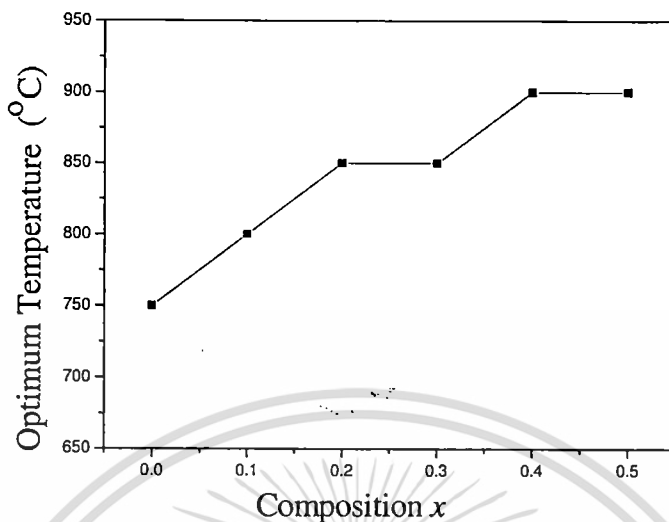
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูป 4.3-4.7 ผลของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เกิดขึ้นในลักษณะเดียวกันกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่างที่สัดส่วน $x = 0.3$ (รูป 4.2) คือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เฟสไพโรคลออร์จะลดลงและหายไปอย่างสมบูรณ์ โดยมีเฟสเพอโรฟสไกต์เกิดขึ้น แต่สิ่งที่สังเกตได้ คือ เฟสไพโรคลออร์จะหายไปอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อสัดส่วนของ PCoN เพิ่มขึ้น ที่สัดส่วน PCoN (x) เท่ากับ 0.0-0.3 เฟสไพโรคลออร์จะหายไปอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียส แต่ที่ $x = 0.4$ (รูป 4.6) เฟสไพโรคลออร์จะหายไปอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 850 องศาเซลเซียสและที่อุณหภูมิประมาณ 900 องศาเซลเซียส สำหรับผงสารตัวอย่างที่สัดส่วน $x = 0.5$ (รูป 4.7)

รูป 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของเฟสเพอโรฟสไกต์และอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์



รูป 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของเฟสเพอโรฟสไกต์และอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ของ $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$



รูป 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่เหมาะสมกับสัดส่วน

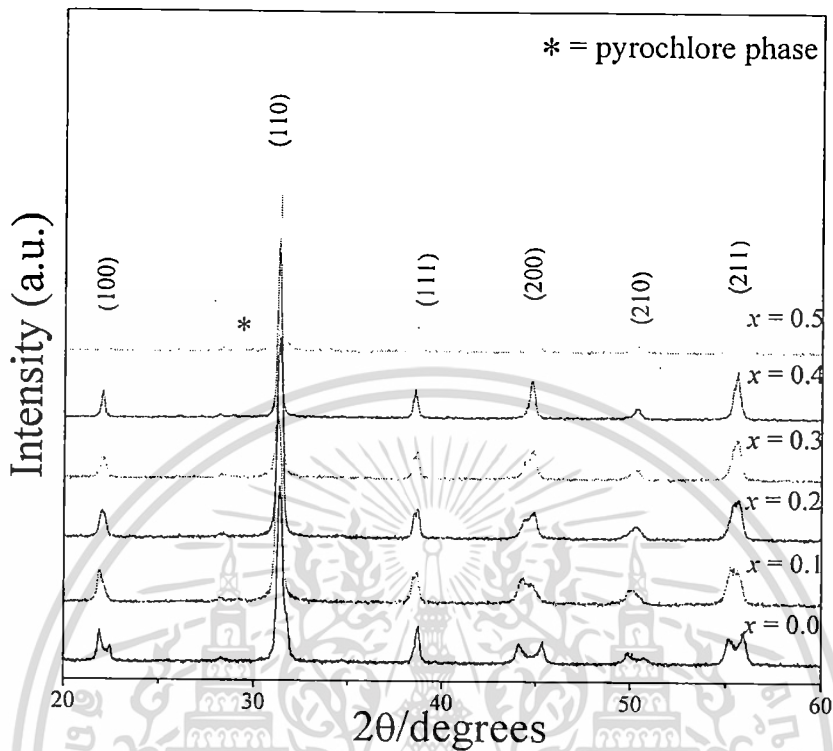
สืบเนื่องจากข้อมูลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะได้ปริมาณเฟสเพอโรฟไทต์ (รูป 4.8) ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาเคลือบไชนีมีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับปริมาณ PCoN ในช่วง $x = 0.0-0.5$ ด้วยการเพิ่มของ x อุณหภูมิในการเผาเคลือบไชนีจะเพิ่มสูงขึ้น ดังรูป 4.9 ซึ่งพบว่า การเพิ่มปริมาณของ PCoN (x) ทำให้อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเคลือบไชนีเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจาก PZT ใช้อุณหภูมิในการเผาเคลือบไชนีประมาณ 750-800 องศาเซลเซียส [45] และ PCoN ซึ่งเป็นสารรีแลกเซอร์ จะใช้อุณหภูมิในการเผาเคลือบไชนีประมาณ 900 องศาเซลเซียส ดังนั้น เมื่อเพิ่มปริมาณ PCoN เข้าไปในสารละลายของแข็ง PZT จะทำให้อุณหภูมิในการเผาเคลือบไชนีของระบบเพิ่มสูงขึ้น

4.2 การตรวจสอบเซรามิก

4.2.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและ โครงสร้างผลึก

เมื่อทำการเผาเคลือบไชนีผงสารตัวอย่างแล้ว ขั้นตอนต่อไป คือ การอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100–1250 องศาเซลเซียส จะได้เซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ จากนั้นทำการตรวจสอบองค์ประกอบและโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

รูป 4.10 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ที่ค่า x ต่างๆ

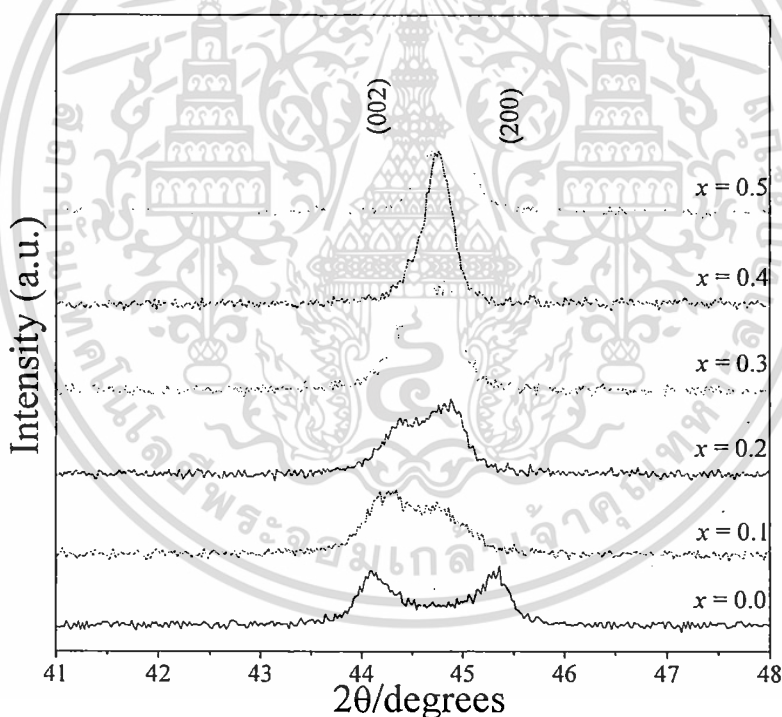


รูป 4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ที่ค่า x ต่างๆ

จากรูป 4.10 จะเห็นเฟสเดี่ยวของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของเซรามิก ที่ $x \leq 0.4$ ซึ่งจะไม่พบเฟสไพโรคลออร์หรือเฟสอื่นๆ สำหรับพีคของไพโรคลออร์แสดงด้วยเครื่องหมาย “*” โดยพบในตัวอย่างที่ $x = 0.5$ ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเพิ่มปริมาณของ PCoN ลงในสารละลายของแข็ง PZT เนื่องจาก PCoN เป็นสารรีเล็กเซอร์ มีปัญหาอย่างมากในการเตรียมเนื่องจากเกิดเฟสไพโรคลออร์ขึ้นจากการเข้าทำปฏิกิริยากันก่อนของ PbO และ Nb_2O_5 เป็นผลให้ที่สัดส่วนของ PCoN สูงขึ้น โอกาสที่จะพบเฟสไพโรคลออร์นั้นมากขึ้นด้วย ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าการเติม PCoN ลงในสารละลายของแข็งจะลดความเสถียรทางโครงสร้างของ PZT ด้วยค่าทอลาแรนซ์แฟคเตอร์และค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน เนื่องจาก PCoN มีค่าทอลาแรนซ์แฟคเตอร์และค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนต่ำ ซึ่งทั้ง 2 ค่านี้เป็นปัจจัยที่บ่งบอกถึงความสามารถในการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ ดังนั้นเมื่อเติม PCoN ลงใน PZT ทำให้ไปลดความเสถียรทางโครงสร้างของ PZT ลง

จากแผนภาพวัฏภาคของ $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ พบว่าที่อุณหภูมิห้อง $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ จะเป็นเฟสเททรากอนอล สมมาตรของผลึกของ PCoN เป็นคิวบิกที่อุณหภูมิห้อง ที่อุณหภูมิต่ำกว่า -70 องศาเซลเซียส สมมาตรจะเปลี่ยนไปเป็นรอมโบฮีดรอล ดังนั้น ด้วยการเพิ่ม x สมมาตรของผลึกควรจะมีการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากผลของการเพิ่มสัดส่วน PCoN และการลดลงของ T_c

รูป 4.11 แสดงการเปลี่ยนแปลงของพีค (2 0 0) เทียบกับสัดส่วน รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ความเข้มข้นของ PCoN เท่ากับ 0.0 นั้น พบว่ามีการแยกของพีค (2 0 0) อย่างมาก ซึ่งแสดงว่าเป็นเฟสเทอร์โกนอล เนื่องจากเฟสเทอร์โกนอลมีระนาบ (2 0 0) และ (0 0 2) ไม่เท่ากัน จึงเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ได้ไม่เท่ากัน เกิดเป็น 2 พีค ในขณะที่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PCoN พีค (2 0 0) จะเปลี่ยนเป็นพีคเดี่ยว ซึ่งคาดเดาได้ว่าเป็นสมมาตรแบบคิวบิกเสมือน เนื่องจากทุกระนาบของ [46] ของเฟสคิวบิกเสมือนมีแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากัน จึงเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ได้เท่ากัน เกิดเป็นพีคเดี่ยว สรุปได้ว่าการเพิ่ม PCoN มีอิทธิพลในการเปลี่ยนเฟสของระบบ PZT โดยบริเวณสัดส่วน $x = 0.2$ หรือ $x = 0.3$ น่าจะเป็นบริเวณที่มีทั้งเฟสเทอร์โกนอลและเฟสคิวบิกเสมือนทั้ง 2 เฟส อยู่ร่วมกัน ซึ่งนั่นคือ มอร์โฟทรอปิกเฟสบาเวอรี (Morphotropic phase boundary; MPB) โดยสามารถสรุปได้ชัดเจนขึ้นเมื่อนำสารตัวอย่างไปตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งจะกล่าวต่อไป



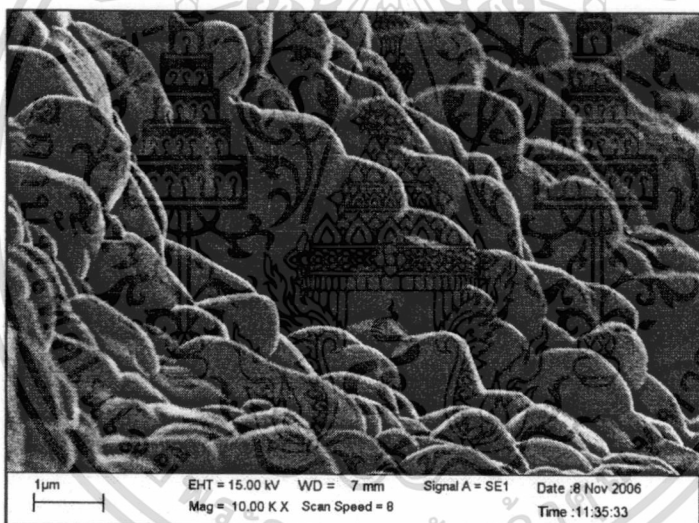
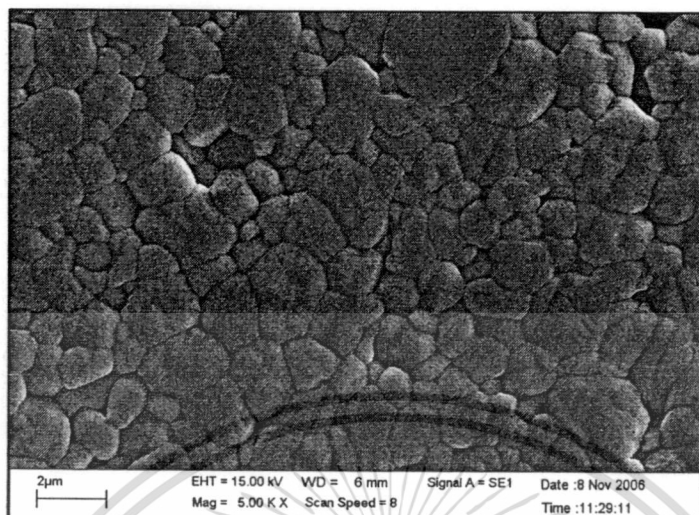
รูป 4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของพีค (2 0 0) ของเซรามิก (1-x)PZT – xPCoN โดยที่ $x = 0.0-0.5$

4.2.2 การตรวจสอบทางสัณฐานวิทยา

รูป 4.12 แสดงโครงสร้างจุลภาคที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพื้นผิวของเม็ดตัวอย่างที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้ว พบว่าเซรามิกมีโครงสร้างจุลภาคที่มีรูพรุนต่ำ และลักษณะของเกรนมีขนาดใกล้เคียงกัน เรียงตัวชิดกัน โดยขนาดของเกรนอยู่ในช่วง 0.5-4 ไมครอน ซึ่งจากการที่โครงสร้างมีรูพรุนต่ำ และขนาดของเกรนใกล้เคียงกันทำให้ตัวอย่างมีความหนาแน่นสูง โดยมีค่าประมาณ 7.3-7.7 ดังตารางที่ 4.1

ตาราง 4.1 แสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x)\text{PZT} - x\text{PCoN}$

สัดส่วน (x)	ค่าความหนาแน่น
$x = 0.1$	7.3
$x = 0.2$	7.3
$x = 0.3$	7.5
$x = 0.4$	7.6
$x = 0.5$	7.5



รูป 4.12 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของพื้นผิวของตัวอย่างที่ $x = 0.1$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สิ่งที่น่าสนใจ คือ พบเฟสไฟโรคลออร์บนพื้นผิวของตัวอย่างที่ $x = 0.5$ ดังแสดงในรูป 4.13 โดยเฟสไฟโรคลออร์ที่พบนั้นมีลักษณะรูปทรงเป็นปิรามิด อยู่ท่ามกลางเฟสเพอโรฟสไกต์ โดยมีขนาดที่ใหญ่มากเมื่อเทียบกับเฟสเพอโรฟสไกต์ข้างเคียง โดยมีขนาดประมาณ 9 ไมครอน



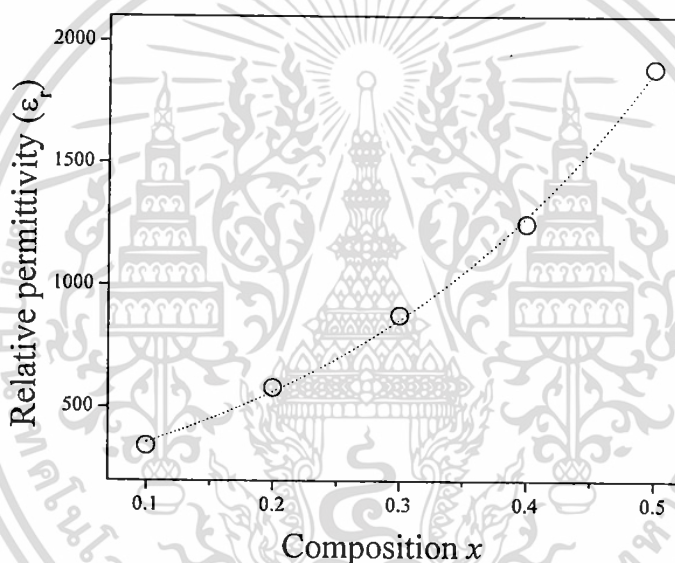
รูป 4.13 เฟสไฟโรคลออร์ที่พบบนพื้นผิวของตัวอย่างที่สัดส่วน $x = 0.5$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.3 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

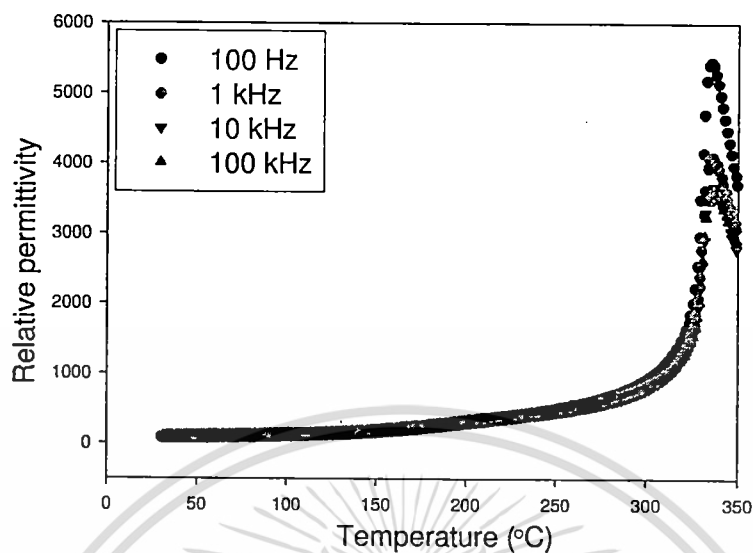
4.2.3.1 สมบัติไดอิเล็กทริก

รูป 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ กับสัดส่วนพบว่าเมื่อสัดส่วนของ PCoN (x) เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ผลของการเพิ่มของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องด้วยการเพิ่มปริมาณ PCoN นั้นสามารถชี้แจงได้ว่า เนื่องมาจากการลดลงของอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากไอโซอูณหภูมิห้อง เนื่องจากเมื่อเติม PCoN ลงใน PZT อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZT-PCoN จะเคลื่อนเข้าสู่อุณหภูมิลดลง ดังนั้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่วัดที่อุณหภูมิห้องจึงเพิ่มขึ้น

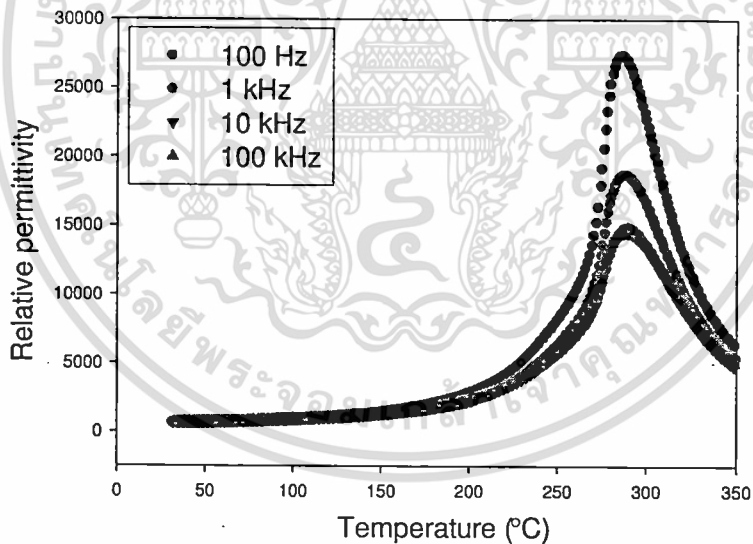


รูป 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ กับสัดส่วน

รูป 4.15-4.19 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ที่ $x = 0.1-0.5$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ต่างๆ จากรูป 4.15 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สัดส่วน $x = 0.1$ จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิลดลงจนถึง 300 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก เมื่ออุณหภูมิมากกว่า 300 องศาเซลเซียส พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นอย่างฉับพลัน และจะลดลงทันทีเมื่ออุณหภูมิมากกว่า 330 องศาเซลเซียส โดยที่สัดส่วนอื่นจะแสดงลักษณะการเปลี่ยนแปลงในลักษณะเดียวกันนี้ ดังนั้น บริเวณของอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างฉับพลัน แสดงว่าเป็นอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ในที่นี้เป็นการเปลี่ยนสมบัติจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก

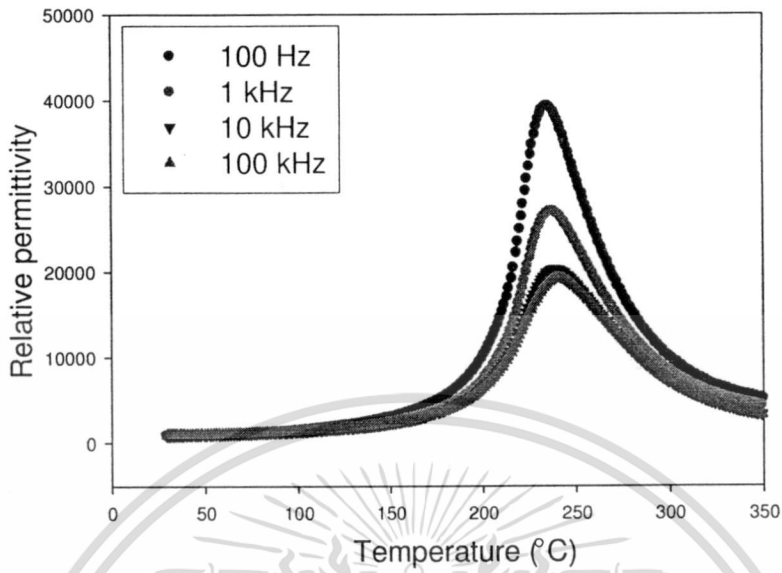


รูป 4.15 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ $x = 0.1$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz

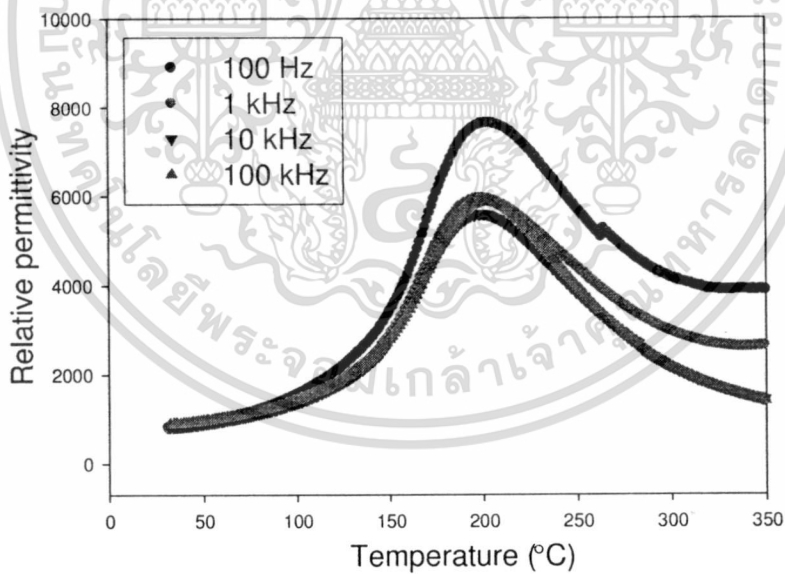


รูป 4.16 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ $x = 0.2$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

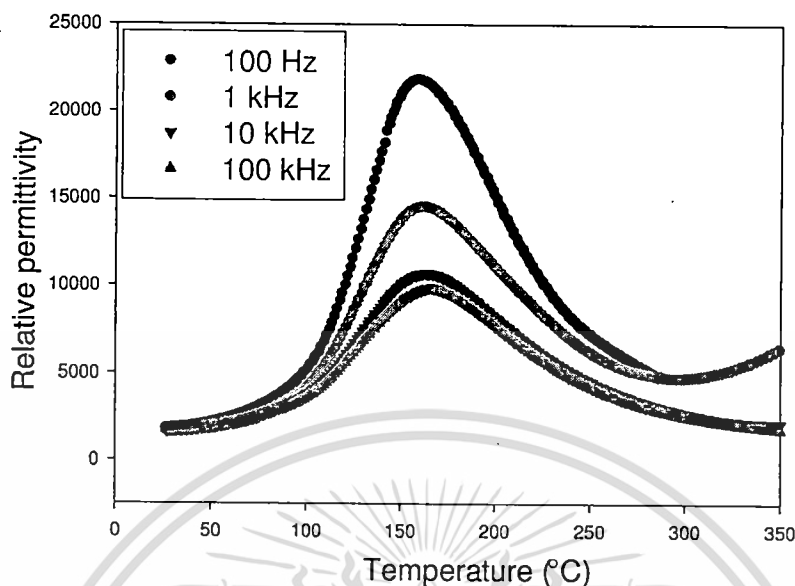


รูป 4.17 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ $x = 0.3$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz



รูป 4.18 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ $x = 0.4$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 4.19 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ $x = 0.5$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz

จากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สัดส่วน $x = 0.1-0.3$ (รูป 4.15-4.17) พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT-PCoN จะเปลี่ยนตามอุณหภูมิ แต่เป็นอิสระต่อความถี่ ยกเว้นบริเวณใกล้เคียงกับอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเปลี่ยนแปลงโดยขึ้นกับความถี่ แต่เป็นที่น่าสังเกตว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สัดส่วน $x = 0.4$ และ $x = 0.5$ (รูป 4.18-4.19) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเปลี่ยนแปลงโดยขึ้นกับความถี่ตั้งแต่บริเวณใกล้เคียงกับอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสขึ้นไป ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการที่ Co เป็นโลหะทรานซิชัน ซึ่งมีประจุ $2+$ และ $3+$ จึงเกิดการเปลี่ยนแปลงจาก Co^{2+} เปลี่ยนไปเป็น Co^{3+} ดังนั้น ที่สัดส่วนของ PCoN (x) เพิ่มสูงขึ้นซึ่งมีจำนวนประจุอิสระเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย ทำให้ที่สัดส่วนของ PCoN (x) สูง เกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นกับความถี่ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ซึ่งการควบคุมจำนวนประจุอิสระและอิทธิพลของประจุอิสระนี้จำเป็นต้องทำการศึกษาให้ละเอียดต่อไป

นอกจากนี้ยังพบว่า ในระบบสององค์ประกอบของ PZT-PCoN เมื่อเพิ่ม PCoN จะเกิดการเคลื่อนที่ของอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสไปในทิศทางของอุณหภูมิต่ำลง ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดจะลดลงเมื่อค่า x เพิ่มขึ้น นอกจากนั้นพีคไดอิเล็กทริกจะกว้างขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นที่น่าสนใจว่าทุกสัดส่วนแสดงการกระจายของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกโดยสัมพันธ์กับความถี่ การเปลี่ยนสมบัติจากเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติเป็นแบบรีแลกเซอร์นั้น สามารถพบได้เมื่อเพิ่มเปอร์เซ็นต์โดยโมลของ PZT จาก $x = 0.1-0.5$

ตาราง 4.2 แสดงอุณหภูมิที่ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (T_m) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง และที่ T_m สำหรับทุกสัดส่วน

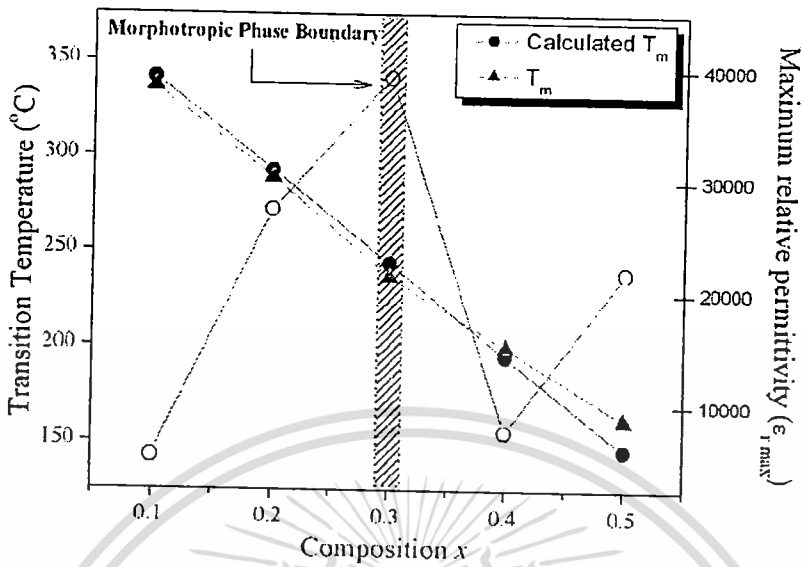
สัดส่วน (x)	โครงสร้างผลึก	T_m (°C)	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่
			25°C	T_m
$x = 0.1$	T	336	350	5500
$x = 0.2$	T	288	580	27500
$x = 0.3$	PC+T	236	875	39500
$x = 0.4$	PC	199	1250	7700
$x = 0.5$	PC	161	1900	22000

T = เฟสเทอร์อะ โคนอล, PC = เฟสคิวบิกเหมือน

จากรูป 4.15-4.19 และจากราย 4.2 แสดงให้เห็นว่าที่สัดส่วน 0.7PZT-0.3PCoN แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดประมาณ 39,000 (ที่ 1 kHz) ด้วย T_m ประมาณ 236 องศาเซลเซียส ดังนั้น MPB ซึ่งแยกระหว่างเฟสเทอร์อะ โคนอลกับเฟสคิวบิกเหมือนนั้นอยู่ที่สัดส่วน $x = 0.3$ เนื่องจากที่สัดส่วนนี้แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด และจากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $(1-x)PZT-xPCoN$ (รูป 4.11)

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสเทียบกับสัดส่วน โมลของ PCoN (x) แสดงดังรูป 4.20 พบว่ามีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงระหว่างค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสกับค่า x ซึ่งแสดงให้เห็นว่าระบบนี้เป็นสารละลายของแข็งที่สมบูรณ์ เนื่องจากเกิดการเข้ากันได้ดีระหว่าง PCoN ในสารละลายของแข็ง PZT ค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของสารประกอบ PCoN และ PZT เท่ากับ -70 องศาเซลเซียส และ 390 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งสามารถใช้คำนวณหาค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสทางทฤษฎีได้ดังสมการ

$$T_m = x(-70) + (1-x)(390) \quad (4.1)$$



รูป 4.20 ค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่วัดได้ (T_m), ค่า T_m ทางทฤษฎี และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด เทียบกับสัดส่วน (x)

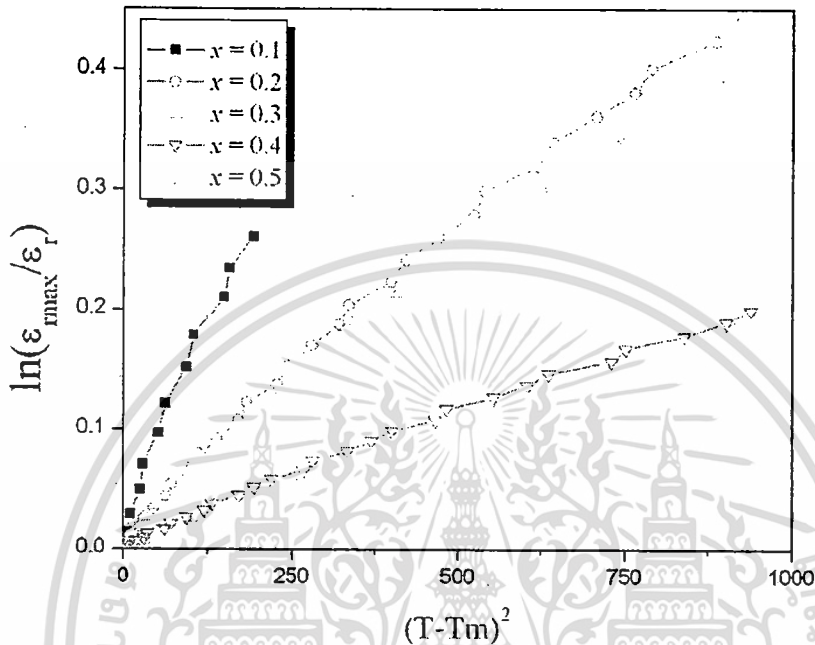
จากรูป 4.20 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่มีค่ามากที่สุดอยู่ที่ 39,000 ที่ 236 องศาเซลเซียส ที่ 1 kHz ซึ่งคาดว่าจะจะเป็นบริเวณของ MPB ที่สัดส่วน 0.7PZT-0.3PCoN จากผลที่ได้นี้คาดได้ว่าโดยการควบคุมปริมาณของ PCoN ในระบบ จะทำให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของระบบ (1-x)PZT-xPCoN สามารถเปลี่ยนแปลงภายในช่วงจาก -70 -390 องศาเซลเซียส ได้

จากรูป 4.15-4.19 พบว่าสารตัวอย่างที่สัดส่วนของ PCoN (x) มีค่าน้อย พิกของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีลักษณะแคบ และพิกของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีลักษณะกว้าง เมื่อสัดส่วนของ PCoN (x) มีค่าสูง ซึ่งจากการสังเกตพบว่าพิกที่ได้มีความกว้างมากขึ้นตามสัดส่วนของ PCoN ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งตัวแปรที่บอกความกว้างของพิกคือ พารามิเตอร์ของการกระจาย (diffusiveness parameter ; δ) โดยสามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$\frac{K_m}{K(f, T)} = \exp\left(\frac{(T - T_m(f))^2}{2\delta^2}\right) \quad (4.2)$$

เมื่อ K_m คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่ $T = T_m(f)$
 $K(f, T)$ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่แท้จริงของตัวอย่าง

จากรูป 4.21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(K_m/K_{(T)})$ กับ $(T-T_m)^2$ ภายใต้สภาวะของ $K_m/K_{(T)} < 1.5$ โดยที่ $1/(2\delta^2)$ คือ ความชันของกราฟ ซึ่งจะหาค่าพารามิเตอร์ของการกระจาย



รูป 4.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(K_m/K_{(T)})$ กับ $(T-T_m)^2$

ค่าพารามิเตอร์ของการกระจายมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PCoN เพิ่มขึ้น ดังตาราง 4.3 แสดงว่าเมื่อสัดส่วนโมลของ PCoN เพิ่มมากขึ้น สารละลายของแข็งนี้จะแสดงลักษณะการเปลี่ยนเฟสเพิ่มขึ้น

ตาราง 4.3 ค่าพารามิเตอร์ของการกระจายเทียบกับสัดส่วนของ PCoN

สัดส่วน (x)	พารามิเตอร์ของการกระจาย (δ)
x = 0.1	10.1
x = 0.2	32.4
x = 0.3	33.9
x = 0.4	48.6
x = 0.5	49.6

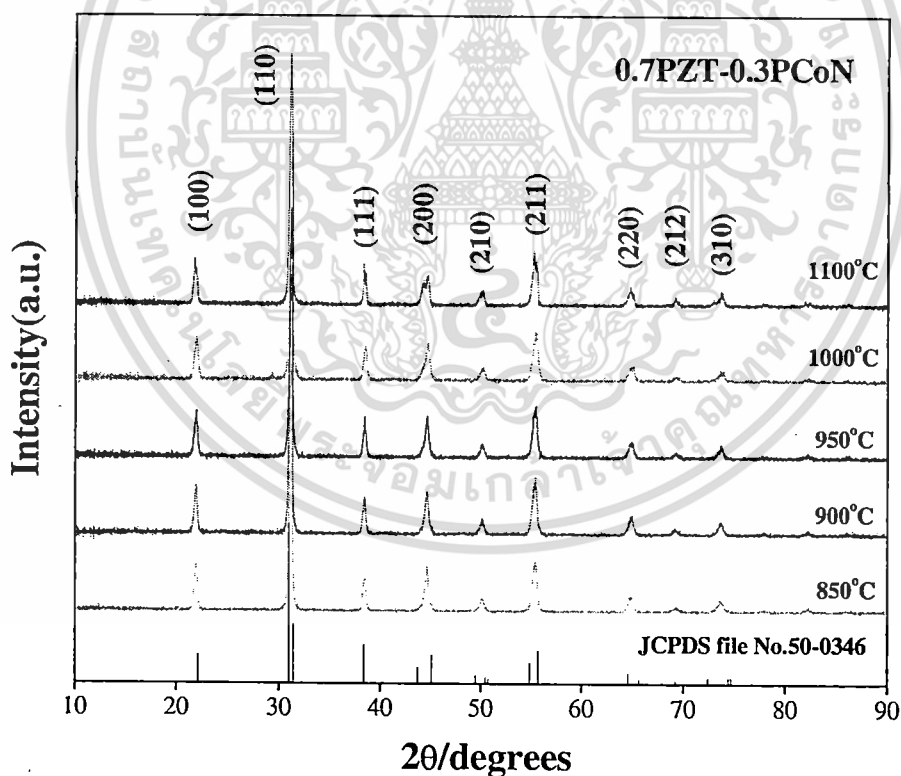
นอกจากนี้ ยังพบว่าค่าพารามิเตอร์ของการกระจายนั้น ไม่เพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรง ทั้งนี้อาจมีสาเหตุมาจากการเกิดการเปลี่ยนแปลงจาก Co^{2+} ไปเป็น Co^{3+} ซึ่งยังต้องทำการศึกษาในรายละเอียดต่อไป

4.3 การตรวจสอบเซรามิกหลังผ่านการอบอ่อน

4.3.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก

เมื่อทำการอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์สารตัวอย่างในอัตราส่วนบริเวณแนวรอยต่อเฟส (MPB) และทำการอบอ่อนเซรามิกที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 850-1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมงโดยใช้ อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นทำการตรวจสอบองค์ประกอบ และโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

รูปที่ 4.22 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



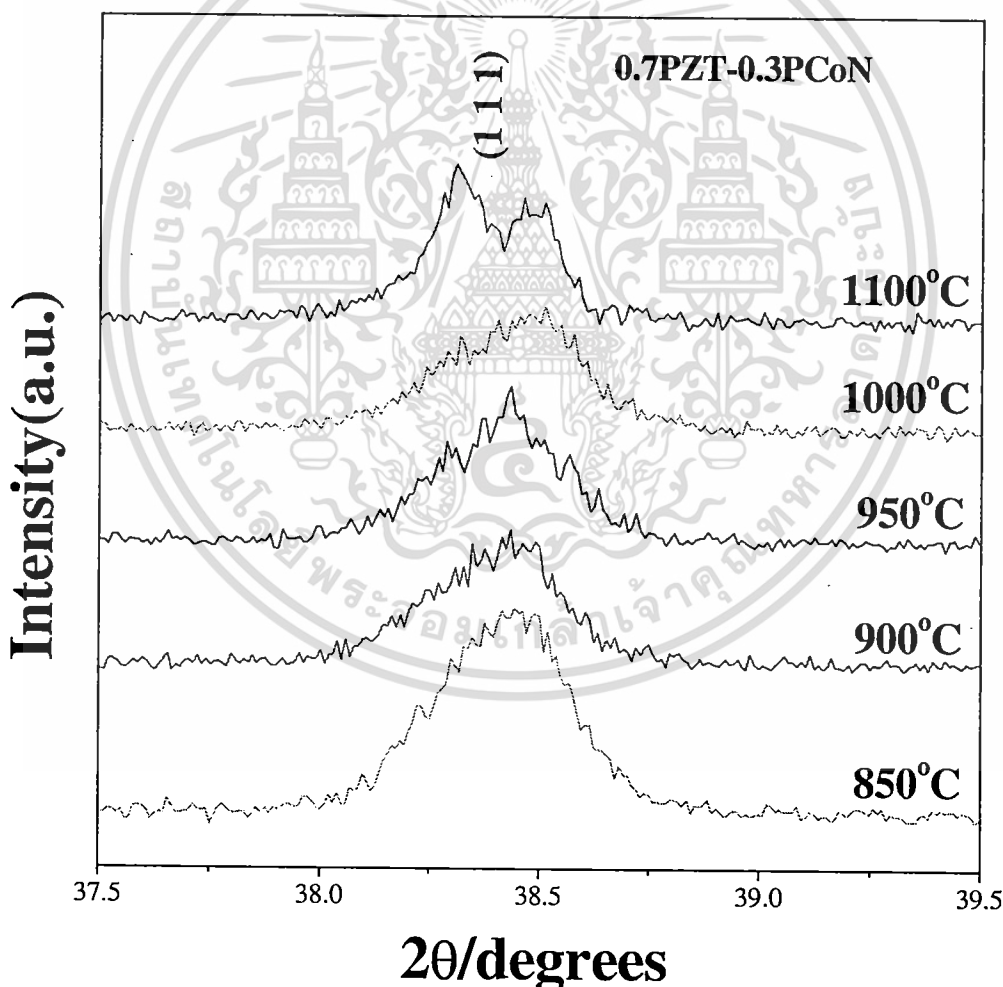
รูป 4.22 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.22 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS พบว่ามีลักษณะใกล้เคียงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของระบบ $Pb(Zr_{0.44}Ti_{0.56})O_3$ ที่เป็นฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS file No.50-0346 โดยผลการทดลองแสดงถึงเฟสเชิงเดี่ยว ไม่พบเฟสไพโรคลออร์หรือเฟสอื่นๆ ไม่ว่าจะเซรามิกนั้นจะผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิใดๆ ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า เฟสไพโรคลออร์มักจะถูกพบบริเวณมุม 2θ มีค่าระหว่าง 20-30 องศา ซึ่งปรากฏอยู่ระหว่างพีก (1 0 0) และ (1 1 0) ซึ่งพบว่าเมื่อสัดส่วนของ PCoN ในระบบ (1-x)PZT-xPCoN มากขึ้นเท่ากับ 0.5 จะพบเฟสไพโรคลออร์ของ $Pb_3Nb_4O_{13}$ เนื่องจากการเพิ่มสัดส่วน PCoN ในสารละลายของแข็งนั้น เป็นการลดความเสถียรในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ของ PZT เพราะ PCoN มีค่าทอลาแรนซ์แฟกเตอร์ (tolerance factor) และค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน (electron affinity) ที่ต่ำ ซึ่งปัจจัย 2 ปัจจัยนี้จะบ่งบอกถึงความสามารถในการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ นอกจากนี้ยังพบว่า อุณหภูมิ เวลาและบรรยากาศในการอบอ่อนก็มีผลต่อการเกิดเฟสไพโรคลออร์ จากงานวิจัยของ Feng Xia และคณะ [33] พบว่าเมื่อเซรามิกในระบบ PZN-BT-PT ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสเป็นเวลามากกว่า 4 ชั่วโมง จะพบเฟสไพโรคลออร์ โดยปริมาณเฟสไพโรคลออร์นี้จะเพิ่มมากขึ้นตามเวลาการอบอ่อนที่มากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการอบอ่อนในบรรยากาศที่มีการไหลผ่านของแก๊สออกซิเจน พบปริมาณเฟสไพโรคลออร์ถึงร้อยละ 5 เนื่องการแก๊สออกซิเจนมีผลทำให้อัตราการระเหยของ PbO ออกจากระบบมีมากยิ่งขึ้น

ทั้งนี้รูปแบบการเลี้ยวเบนที่แสดงเฟสเชิงเดี่ยวดังกล่าว จึงเป็นการยืนยันความเหมาะสมของสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ผงและเซรามิกของสารตัวอย่างในระบบ 0.7PZT-0.3PCoN ว่าเป็นสภาวะที่สามารถเตรียมตัวอย่างให้มีความบริสุทธิ์ได้เป็นอย่างดี อีกทั้งกระบวนการอบอ่อนที่ช่วงอุณหภูมิ 850-1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมงนั้นไม่ก่อให้เกิดการสูญเสียของ PbO ออกจากระบบ เนื่องจากไม่พบเฟสไพโรคลออร์นั่นเอง [36]

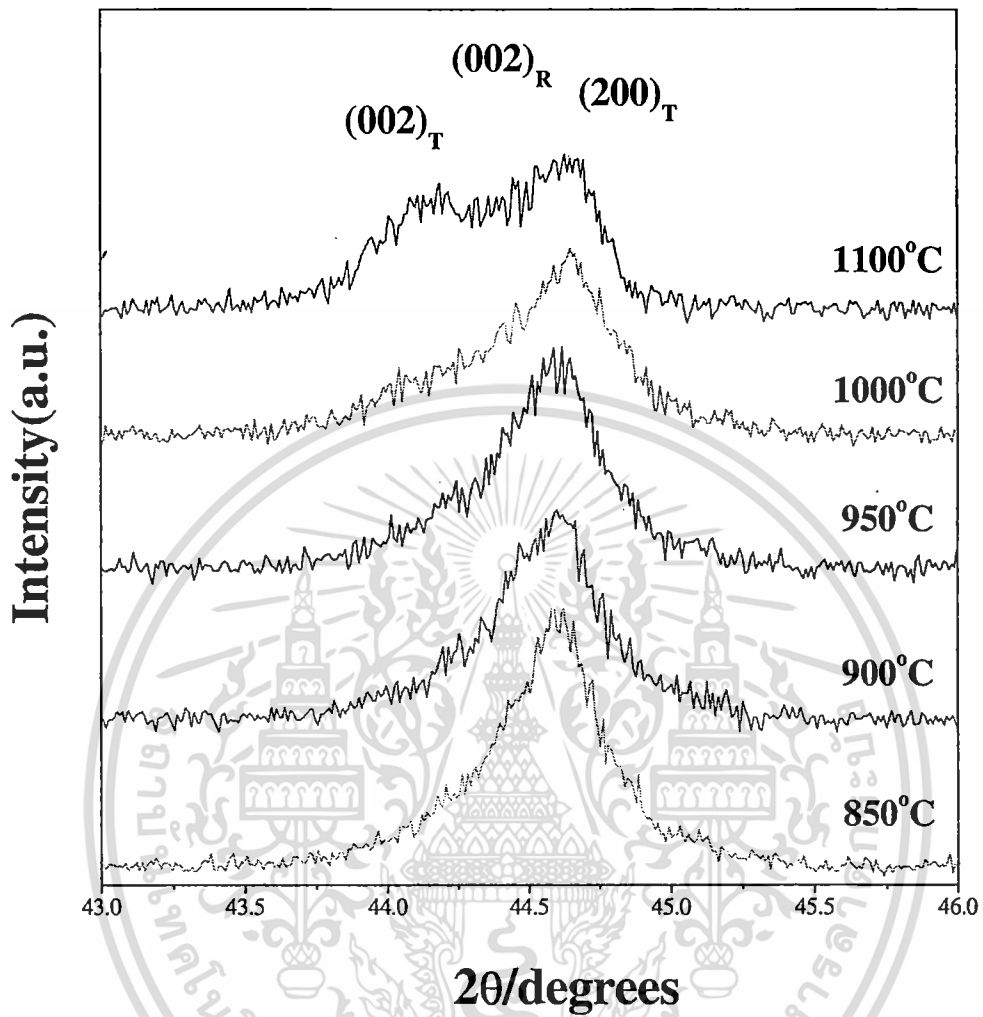
รูปที่ 4.23 และ 4.24 แสดงการเปลี่ยนแปลงของพีก (1 1 1) และพีก (2 0 0) เทียบกับอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส พบว่าพีก (1 1 1) และพีก (2 0 0) มีลักษณะเป็นพีกเดี่ยว ซึ่งคาดเดาว่าเป็นเฟสคิวบิกเสมือน เนื่องจากเมื่อพิจารณาพีก (2 0 0) ทุกระนาบของ [46] ของเฟสคิวบิกเสมือนมีเลตทิซพารามิเตอร์เท่ากัน มีการเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์ได้เท่ากัน จึงแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของพีก (2 0 0) เป็นพีกเดี่ยว ซึ่งในขณะที่อุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มมากขึ้น พบว่าเกิดการแยกของพีกมากขึ้น ทั้งพีก (1 1 1) และ พีก (2 0 0) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเฟสคิวบิกเสมือนกลายเป็นเฟสทอมโบฮีดรอลและเฟสเทตระโกนอลพร้อมๆกัน โดยเฟสทอมโบฮีดรอลจะแสดงพีก (1 1 1) ที่มีลักษณะแยกเป็น 2 พีก และเฟสเทตระโกนอลจะแสดงพีก (2 0 0) ที่มีลักษณะแยกเป็น 2 พีก เนื่องจากระนาบ

(2 0 0) และ (0 0 2) ของเฟสเทอร์โกนอลไม่เท่ากัน จึงเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์ได้ไม่เท่ากัน ทำให้เกิดการแยกของพีก [3, 33-36, 47, 48] ซึ่งการแยกของพีกทั้ง 2 พีก เห็นได้ชัดในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส อันเป็นการแสดงว่าน่าจะมีเฟสรวมโบฮีตรอลอยู่ร่วมกับเฟสเทอร์โกนอลในระบบ ซึ่งนั่นคือ มอร์โฟโทรปิกเฟสบาแดรี (morphotropic phase boundary; MPB) จากผลการตรวจสอบการเบี่ยงเบนของรังสีเอกซ์สามารถสรุปได้ว่า การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน มีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนเฟสของสารในระบบ 0.7PZT-0.3PCoN ซึ่งเกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟสคิวบิกเสมือนกลายเป็นเฟสเทอร์โกนอล และรวมโบฮีตรอล และการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นสภาวะที่ทำให้ได้เซรามิกที่ใกล้เคียงกับ MPB มากที่สุด ซึ่งจะสามารถสรุปได้ชัดเจนมากยิ่งขึ้นเมื่อพิจารณาพร้อมกับผลจากการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า



รูป 4.23 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของพีก (1 1 1) ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 4.24 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิสิก (2 0 0) ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

4.3.2 การตรวจสอบทางสัณฐานวิทยา

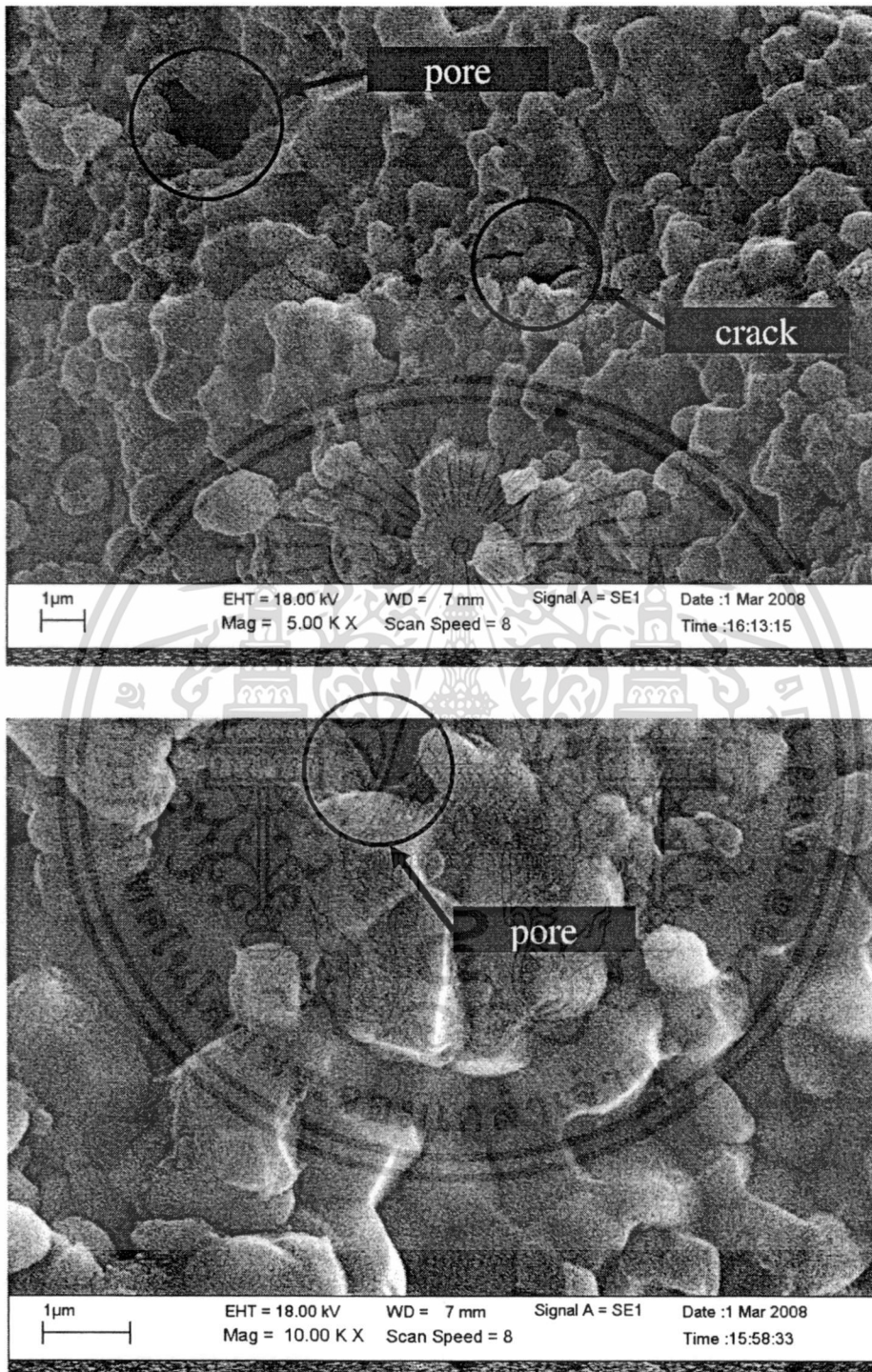
ขนาดเกรนและความหนาแน่นของเซรามิกเป็นปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งการเปลี่ยนแปลงขนาดเกรนและความหนาแน่นของเซรามิกนั้น อาจเป็นผลอันเนื่องมาจากการอบอ่อนได้ ดังนั้น ต้องมีการศึกษาผลของขนาดเกรนและความหนาแน่นของเซรามิกที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริกด้วย เพื่อเป็นการลดปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกให้น้อยลง เพื่อจะศึกษาอิทธิพลจากการอบอ่อนที่สนใจเท่านั้น [33, 35]

รูปที่ 4.25-4.26 แสดงโครงสร้างจุลภาคที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของรอยหักของเม็ดเซรามิกที่ยังไม่ผ่านการอบอ่อนและเม็ดเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่า ขนาดของเกรนโดยเฉลี่ยมีค่าระหว่าง 1.45-2.05 ไมครอน และเกรนมีลักษณะใกล้เคียงกัน ไม่พบเกรนที่มีลักษณะแตกต่างซึ่งคาดว่าเป็นของเฟสอื่น โดยเกรนมีการเรียงตัวชิดติดกัน แต่โครงสร้างเซรามิกยังคงมีรูพรุน ความหนาแน่นของเซรามิกมีค่าประมาณ 6.2-7.8 g/cm³ ตาราง 4.1 แสดงค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN จากการเปรียบเทียบขนาดเกรนและค่าความหนาแน่นของเซรามิกที่ยังไม่ผ่านการอบอ่อนกับเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850-1100 องศาเซลเซียส แล้วพบว่าไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญจนเป็นผลให้เกิดความแตกต่างของสมบัติทางไฟฟ้า ดังนั้น จึงสามารถคาดการณ์ได้ว่าการเปลี่ยนแปลงและความแตกต่างของสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนนั้นไม่ได้เป็นผลอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงของขนาดเกรนและความหนาแน่นของเซรามิก

ตาราง 4.4 แสดงค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN

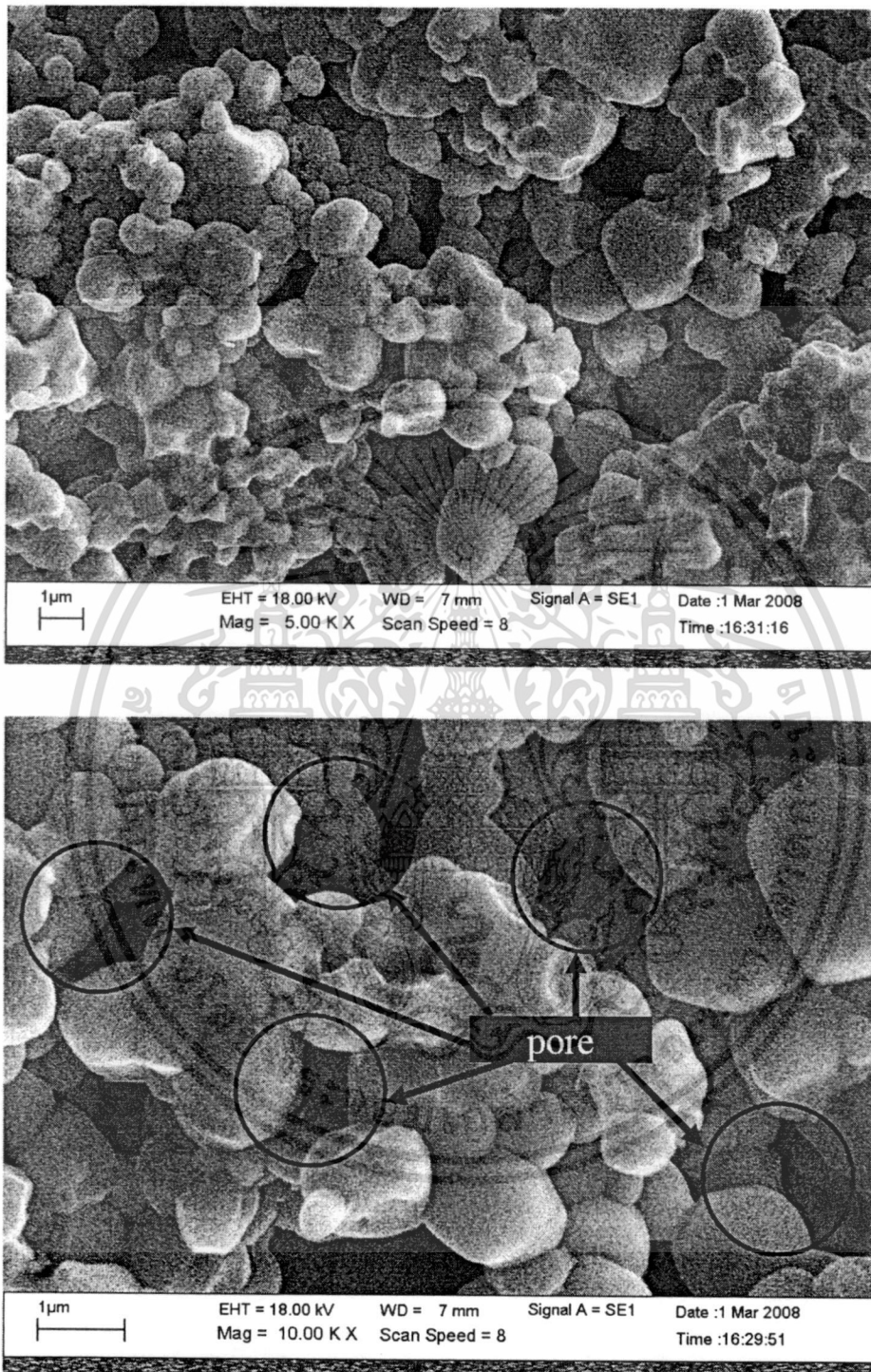
อุณหภูมิการอบอ่อน (°C)	ค่าความหนาแน่น (g/cm ³)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (10 ⁻⁶ m)
As-sintered	7.8	1.95 ± 0.35
850	6.6	1.68 ± 0.41
900	7.0	1.74 ± 0.26
950	6.5	1.61 ± 0.29
1000	6.2	1.47 ± 0.20
1050	6.8	1.75 ± 0.21
1100	6.9	2.02 ± 0.37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



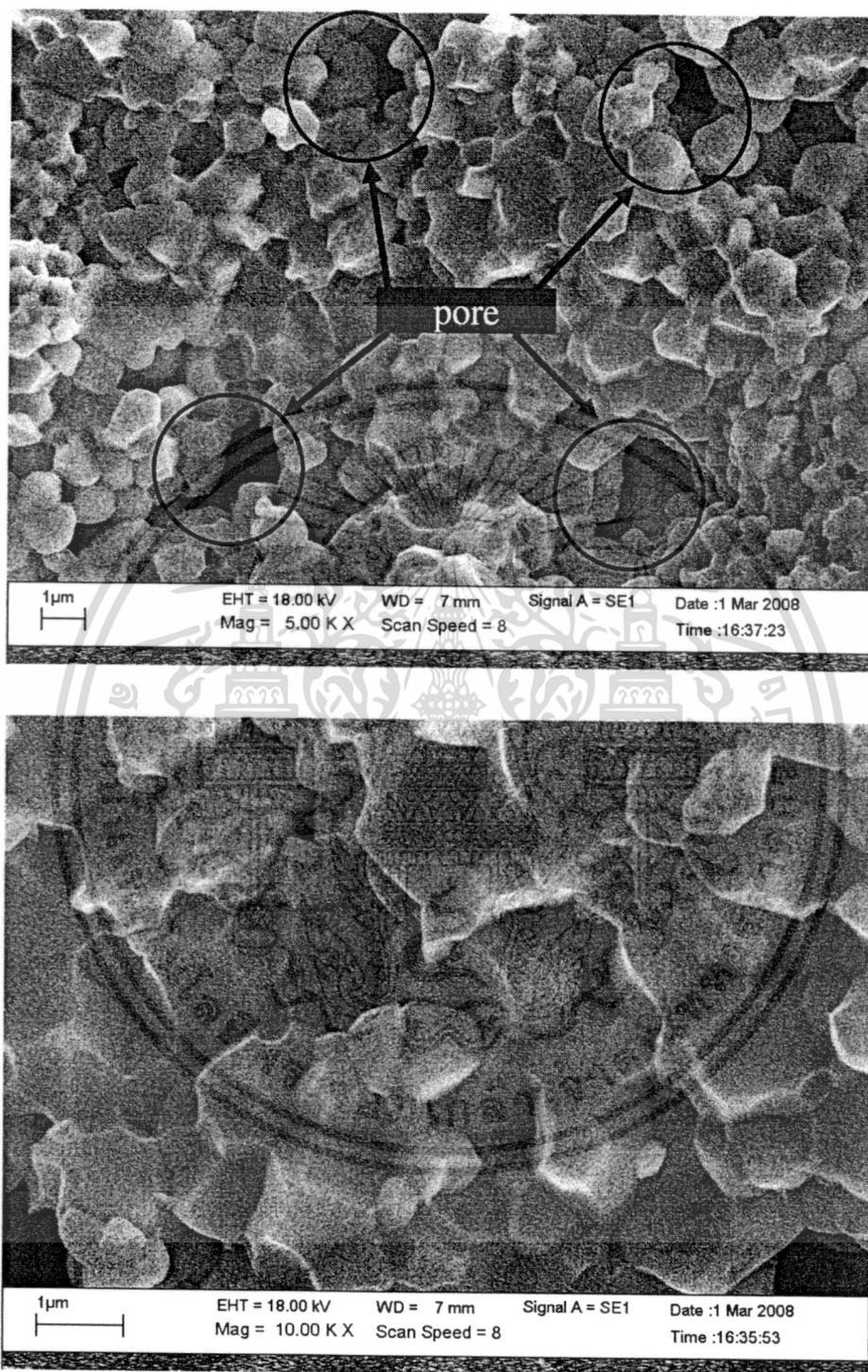
รูป 4.25 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่ไม่ผ่านการอบอ่อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



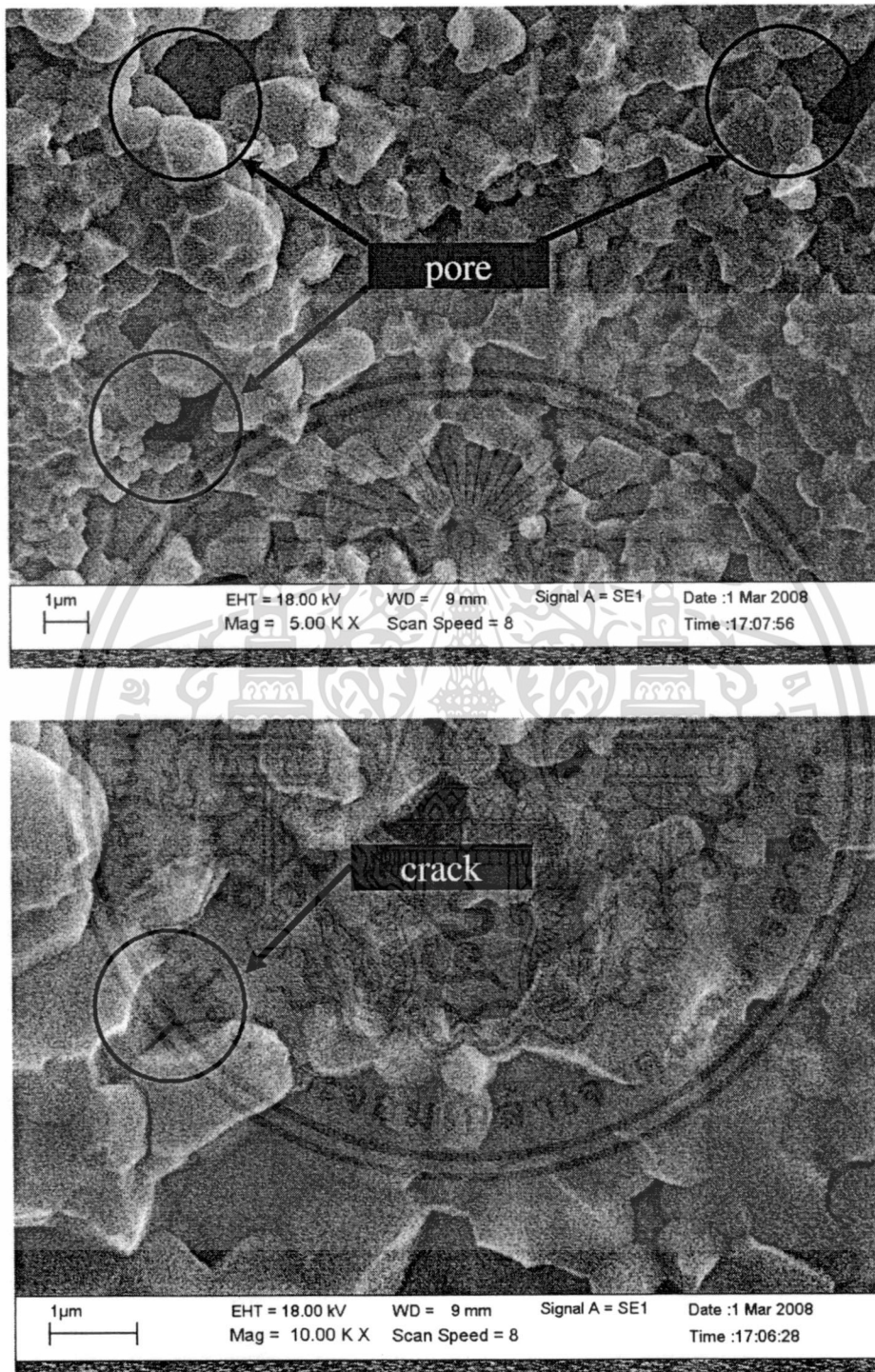
รูป 4.26 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



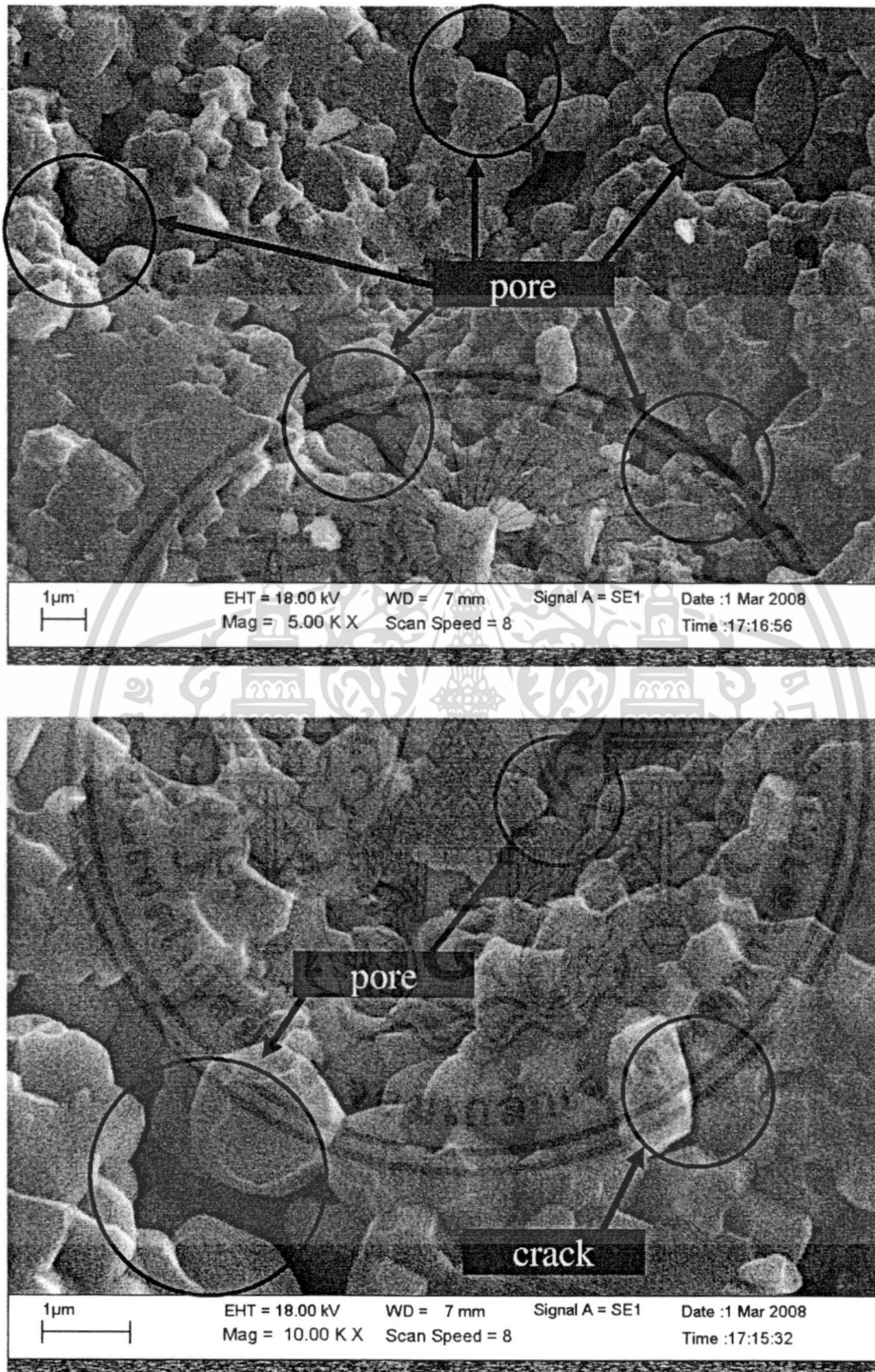
รูป 4.27 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



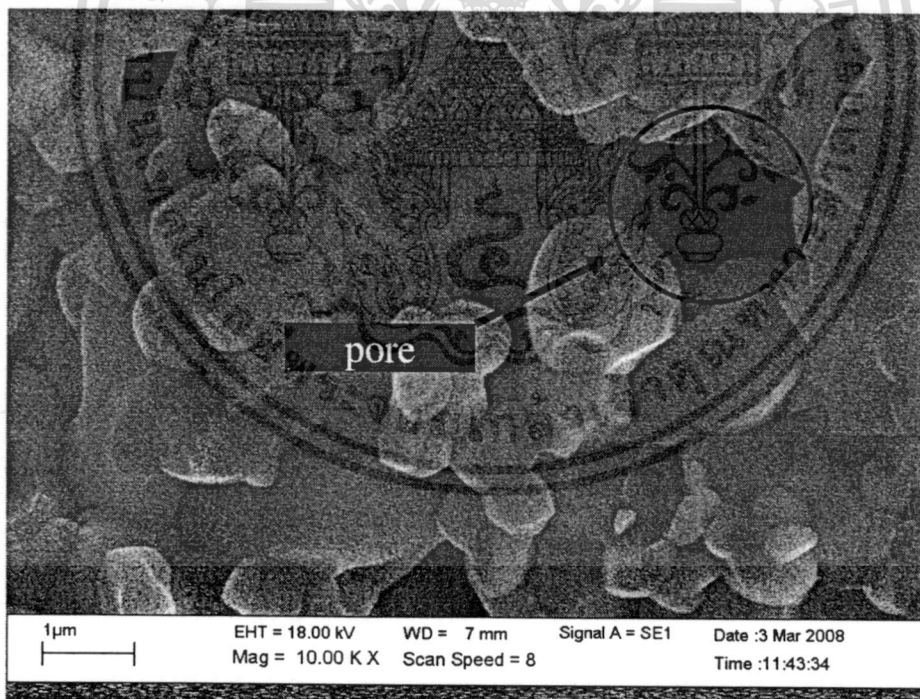
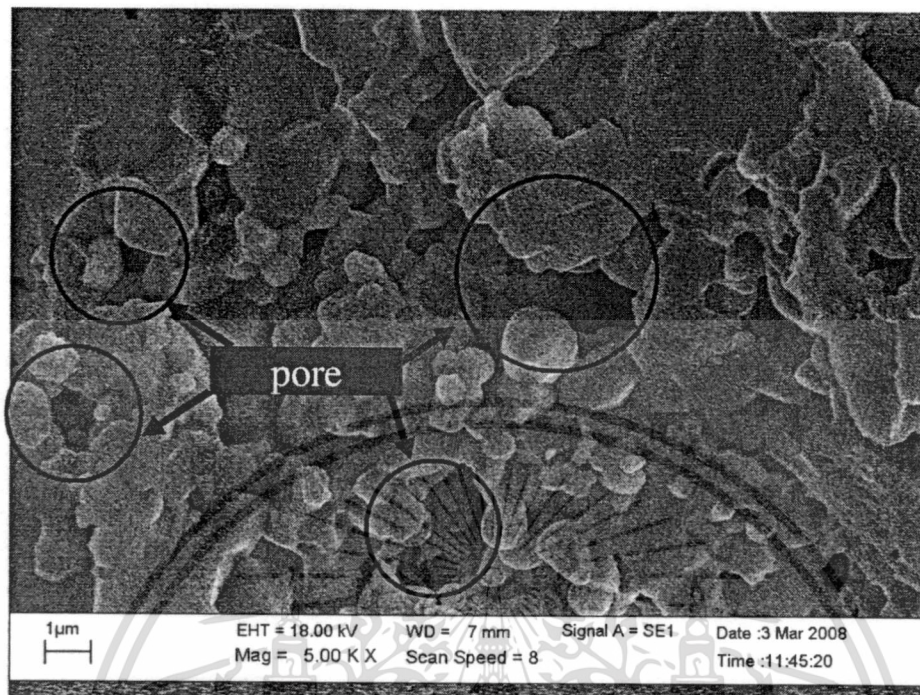
รูป 4.28 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



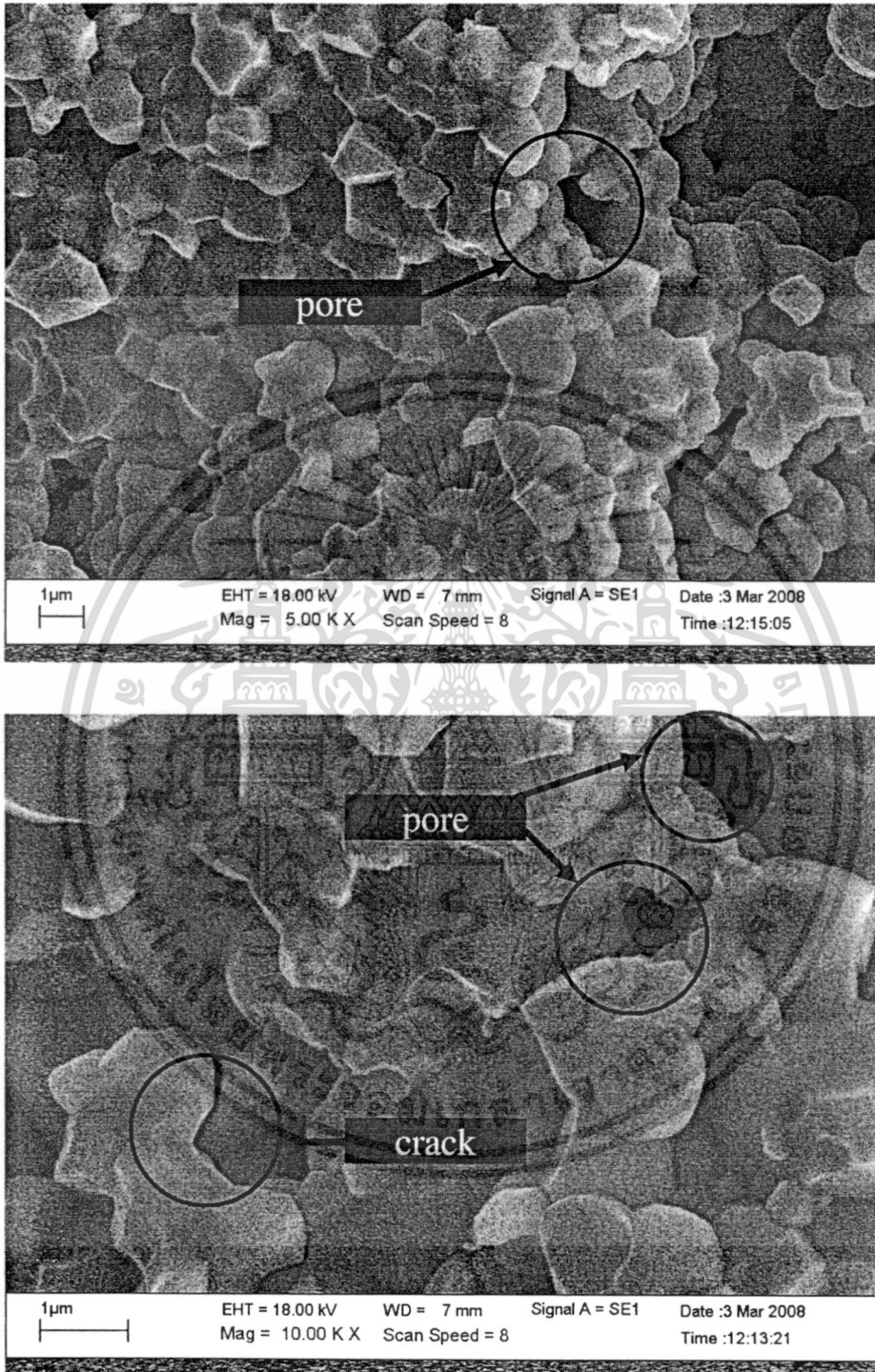
รูป 4.29 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 4.30 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 4.31 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

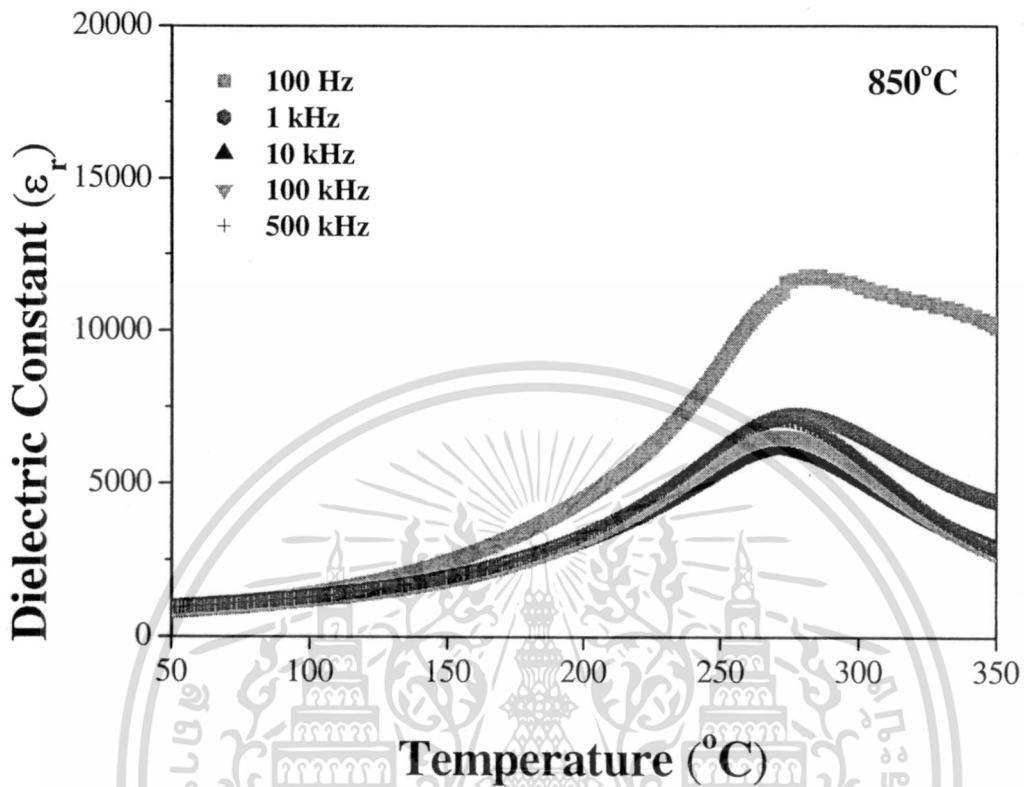
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.3 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

4.3.3.1 สมบัติไดอิเล็กทริก

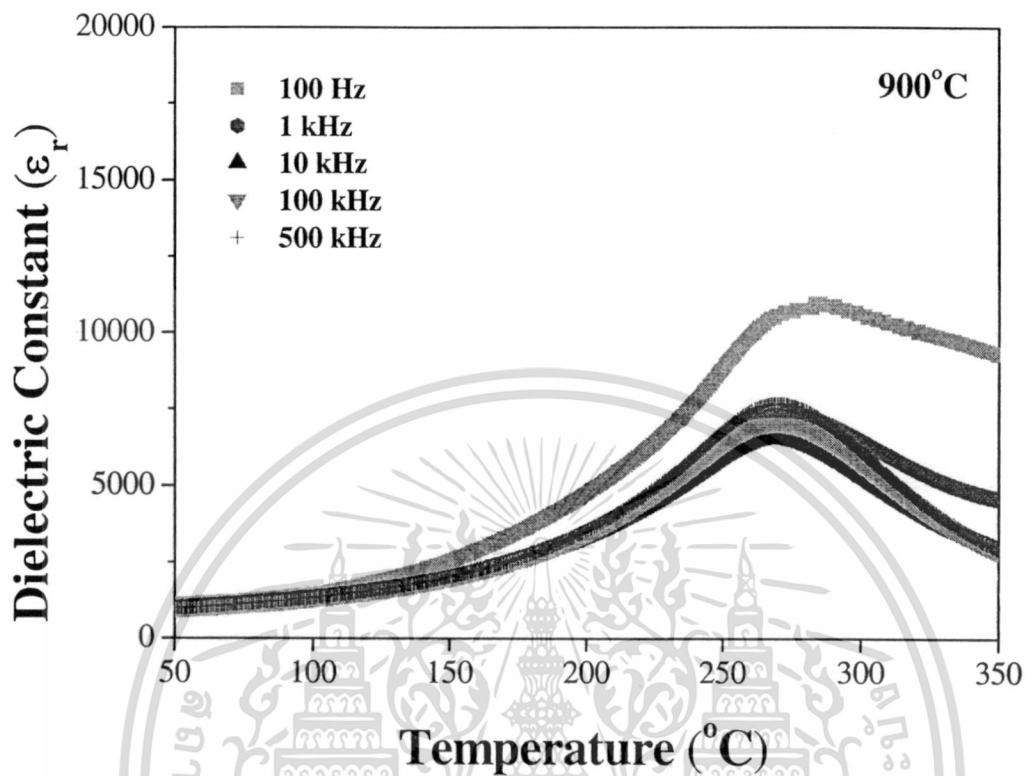
รูปที่ 4.32-4.36 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ จากรูปที่ 4.32 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสเทียบกับอุณหภูมิ พบว่าที่บริเวณอุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีการเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก โดยเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เกือบเป็นเส้นตรง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่า 200 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มมากขึ้น จนเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบฉับพลัน โดยเพิ่มขึ้นและลดลงอย่างรวดเร็ว ที่บริเวณอุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ซึ่งเซรามิกที่ทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิอื่นก็แสดงลักษณะการเปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว ยกเว้นเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส พบว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแบบฉับพลันนั้นเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 250 องศาเซลเซียส ซึ่งการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแบบฉับพลันนี้แสดงถึงการเปลี่ยนเฟสของสารตัวอย่าง เรียกว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ซึ่งในระบบ 0.7PZT-0.3PCoN นี้เป็นการเปลี่ยนสมบัติจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก

อีกทั้งยังพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับความถี่ โดยเฉพาะที่ความถี่ต่ำ จะเห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 100 Hz จะมีค่าสูงกว่าที่ความถี่อื่นๆ และมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิด้วย ซึ่งพบการเปลี่ยนแปลงนี้ในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนทุกๆ อุณหภูมิ ทั้งนี้ที่ความถี่อื่นไม่พบความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ



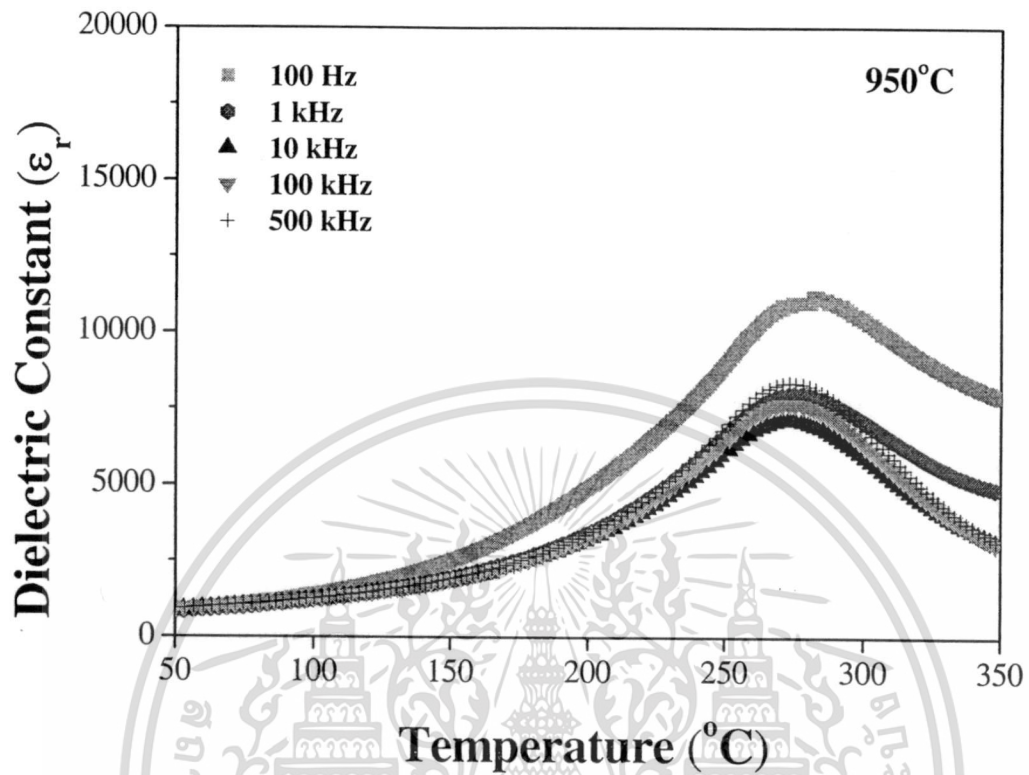
รูป 4.32 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส
เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



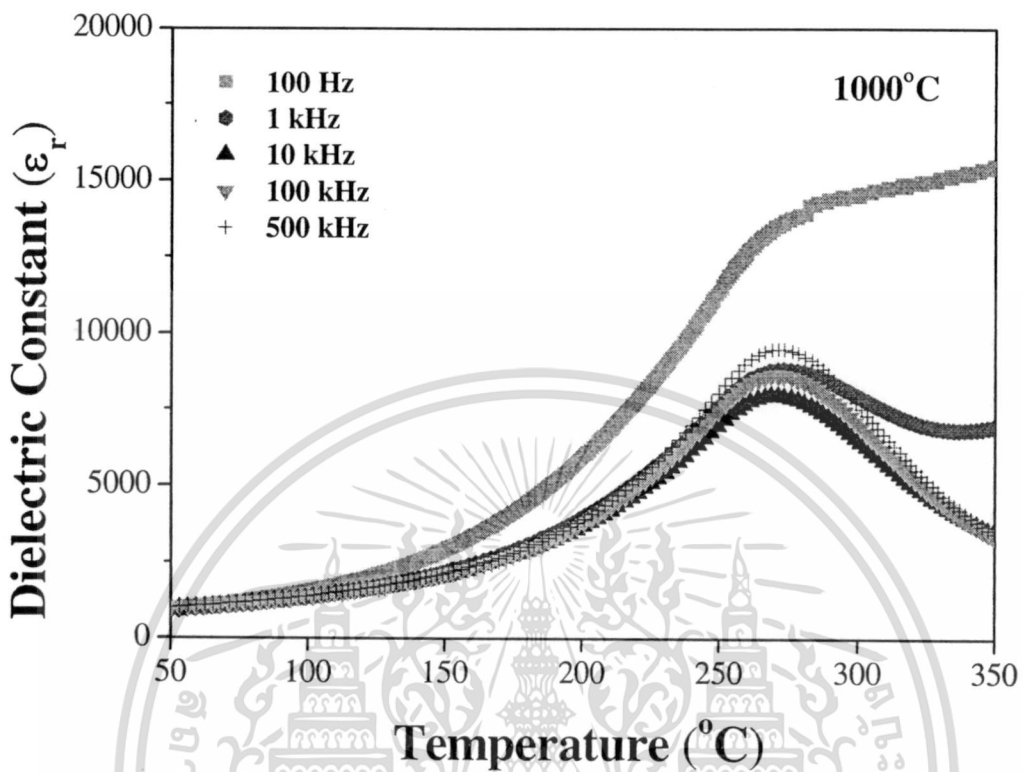
รูป 4.33 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส
เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



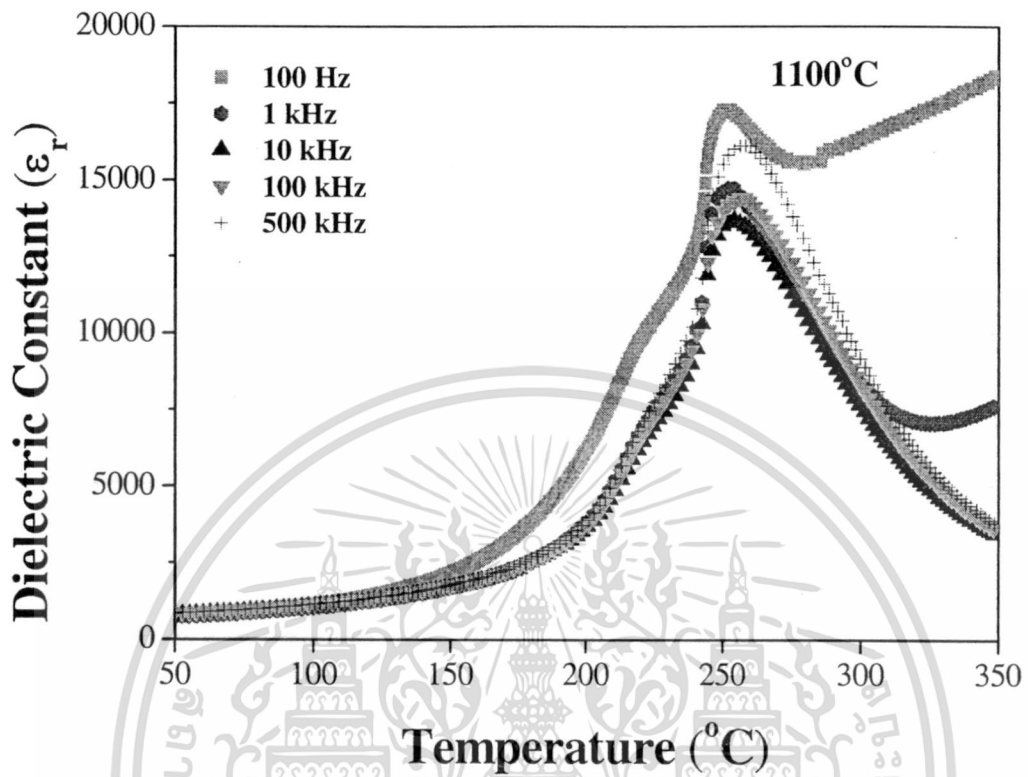
รูป 4.34 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส
เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 4.35 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 4.36 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

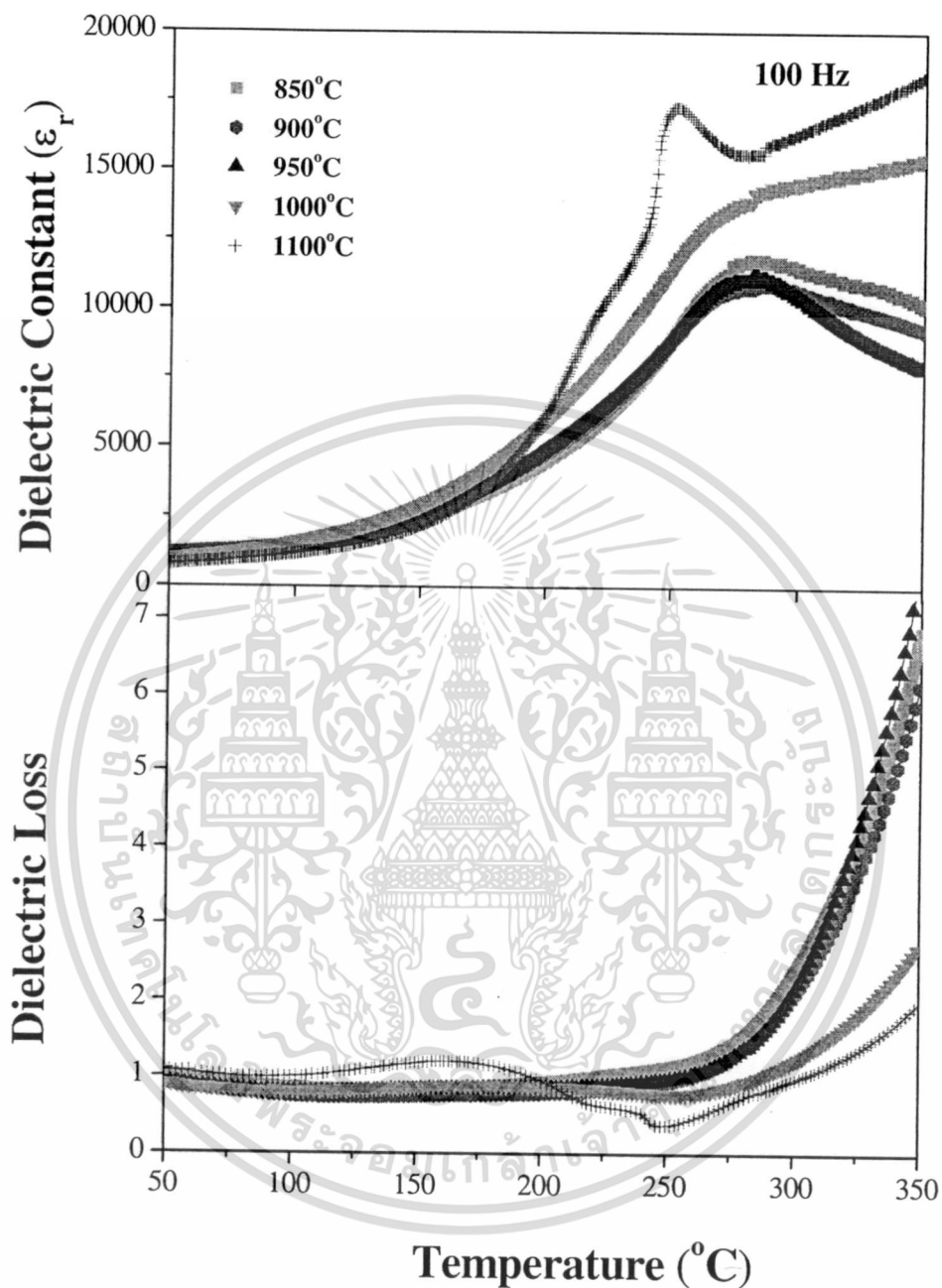
รูปที่ 4.37–4.41 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ต่างๆ รูปที่ 4.37 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 100 Hz พบว่าเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850-950 องศาเซลเซียส มีความแตกต่างของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกบริเวณอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสไม่มากนัก อยู่ในช่วง 11000-11800 แต่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิสูงขึ้น และเพิ่มขึ้นสูงอย่างเห็นได้ชัดในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเป็น 17300 ซึ่งเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิอื่นๆ ก็แสดงผลในลักษณะเดียวกัน โดยที่ความถี่ 500 kHz เซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกบริเวณอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสมีค่ามากที่สุด เท่ากับ 16100 โดยเพิ่มขึ้นจากเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส มากกว่าร้อยละ 200 แสดงให้เห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่ออุณหภูมิที่ใช้สูงเท่ากับ 1100 องศาเซลเซียส

การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นอาจมีสาเหตุอันเนื่องมาจากปัจจัยหลายประการ อาทิ เช่น ผลจากเฟสไฟโรคลอร์ การเปลี่ยนแปลงขนาดเกรน การเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่น ผลจากขนาดของขอบเกรน การลดลงของความเครียดภายในเซรามิก การจัดเรียงองค์ประกอบในตำแหน่ง B (B-site) รวมทั้งความบกพร่อง (defect) ต่างๆ และการเคลื่อนของผนังโดเมน เป็นต้น แต่จากการตรวจสอบเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แล้วไม่พบเฟสแปลกปลอมหรือเฟสไฟโรคลอร์แต่อย่างใด การตรวจสอบ โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเม็ดเซรามิกนั้น พบว่าการอบอ่อนไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของขนาดเกรนและความหนาแน่นให้มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้การมี PbO ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในปริมาณมากเกินไปจะทำให้เกิดความแตกต่างของขนาดของขอบเกรนได้ ซึ่งมักมีการเติม PbO ให้มีปริมาณมากเกินไป เพื่อชดเชยปริมาณที่ระเหยไป เพราะมักเกิดการสูญเสีย PbO อันเนื่องมาจากกระบวนการทางความร้อนต่างๆ แต่อย่างไรก็ตาม ในงานวิจัยครั้งนี้มีการเติม PbO ที่มากเกินไปในปริมาณที่เท่ากันทุกตัวอย่าง หากการมีปริมาณมากเกินไปของ PbO ดังกล่าวมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติไดอิเล็กทริก ก็จะมีผลกระทบต่อทุกๆ ตัวอย่างเท่ากัน ทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนอย่างเป็นระบบ [33, 35, 36] ทั้งนี้จึงสามารถคาดเดาได้ว่า การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนนั้น อาจมาจากสาเหตุที่การอบอ่อนมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของเซรามิกให้เข้าใกล้ลิมอร์โฟทรอปิกเฟสบาเวนเดรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากขึ้น ทั้งนี้ เมื่อแรกเริ่มเซรามิกที่ยังไม่ผ่านการอบอ่อนอาจมีองค์ประกอบที่เป็นเฟสวิวิธพันธ์ (heterogeneous) ในระดับนาโนเมตรหรือระดับที่เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ไม่สามารถตรวจสอบได้ เมื่อตัวอย่างผ่านการอบอ่อนแล้ว การอบอ่อนไม่ได้ทำให้ขนาดเกรนและความหนาแน่นเปลี่ยนแปลงไปอย่างมีนัยสำคัญ แต่

พลังงานจากการอบอ่อนนั้นไปทำให้เกิดความเป็นเนื้อเดียวกันขององค์ประกอบมากยิ่งขึ้น ทำให้เกิดเฟสเอกพันธ์ (homogeneous) ในระดับนาโนเมตรขึ้น

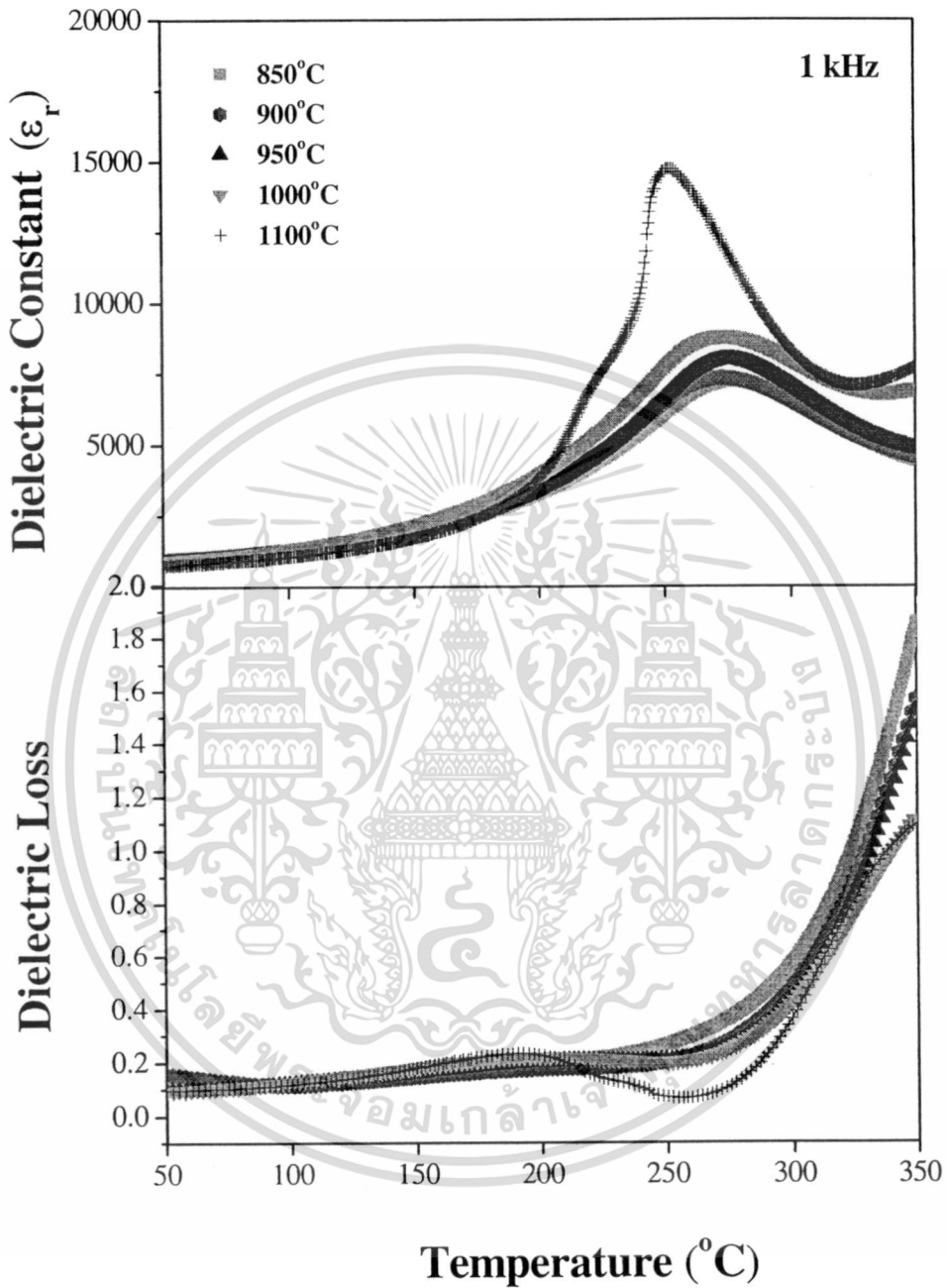
การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างเห็นได้ชัดที่บริเวณอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) นั้นสามารถอธิบายได้โดยอาศัยการเคลื่อนที่ของผนังโดเมน เนื่องจากที่อุณหภูมิห้องนั้นการเคลื่อนที่ของผนังโดเมนเกิดขึ้นได้ยาก ทำให้มีผลน้อยต่อการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และอุณหภูมิหลังจากอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ก็ทำให้เกิดสมบัติพาราอิเล็กทริกซึ่งไม่มีโดเมน อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) จะพบความแตกต่างของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างมาก อันเนื่องมาจากเคลื่อนที่ของผนังโดเมนที่มีขนาดระดับนาโนเมตร [33]

จากปัจจัยที่กล่าวมาแล้วข้างต้นทำให้สามารถสรุปได้ว่า การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นมีผลจากการอบอ่อน โดยเห็นได้อย่างชัดเจนเมื่อทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งคาดเดาว่าทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของเซรามิกทำให้มีความใกล้เคียงกับ MPB มากที่สุด ทำให้มีค่าทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมากยิ่งขึ้น โดยไม่ทำให้ขนาดเกรนและความหนาแน่นของเซรามิกเปลี่ยนแปลง



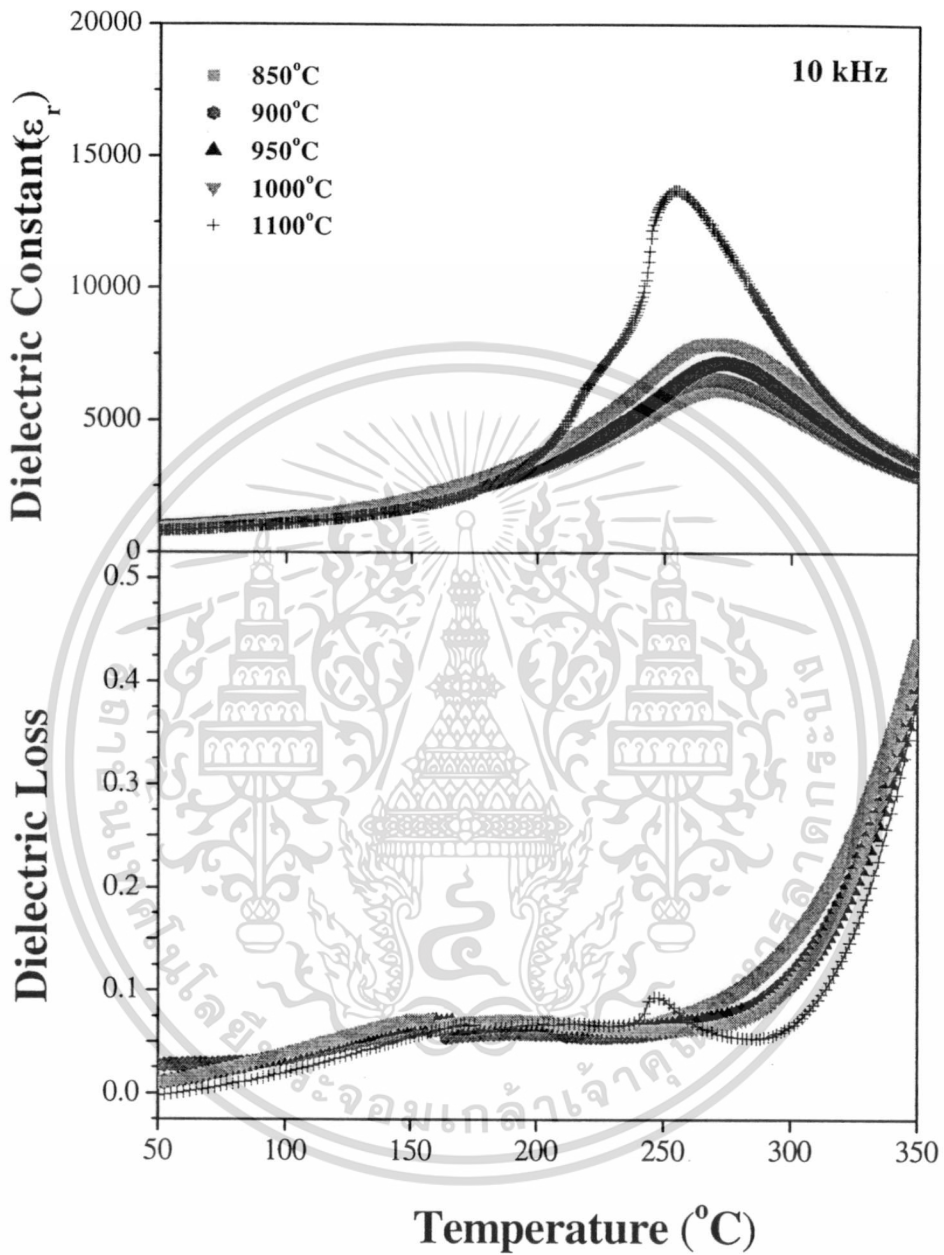
รูป 4.37 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 100 Hz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



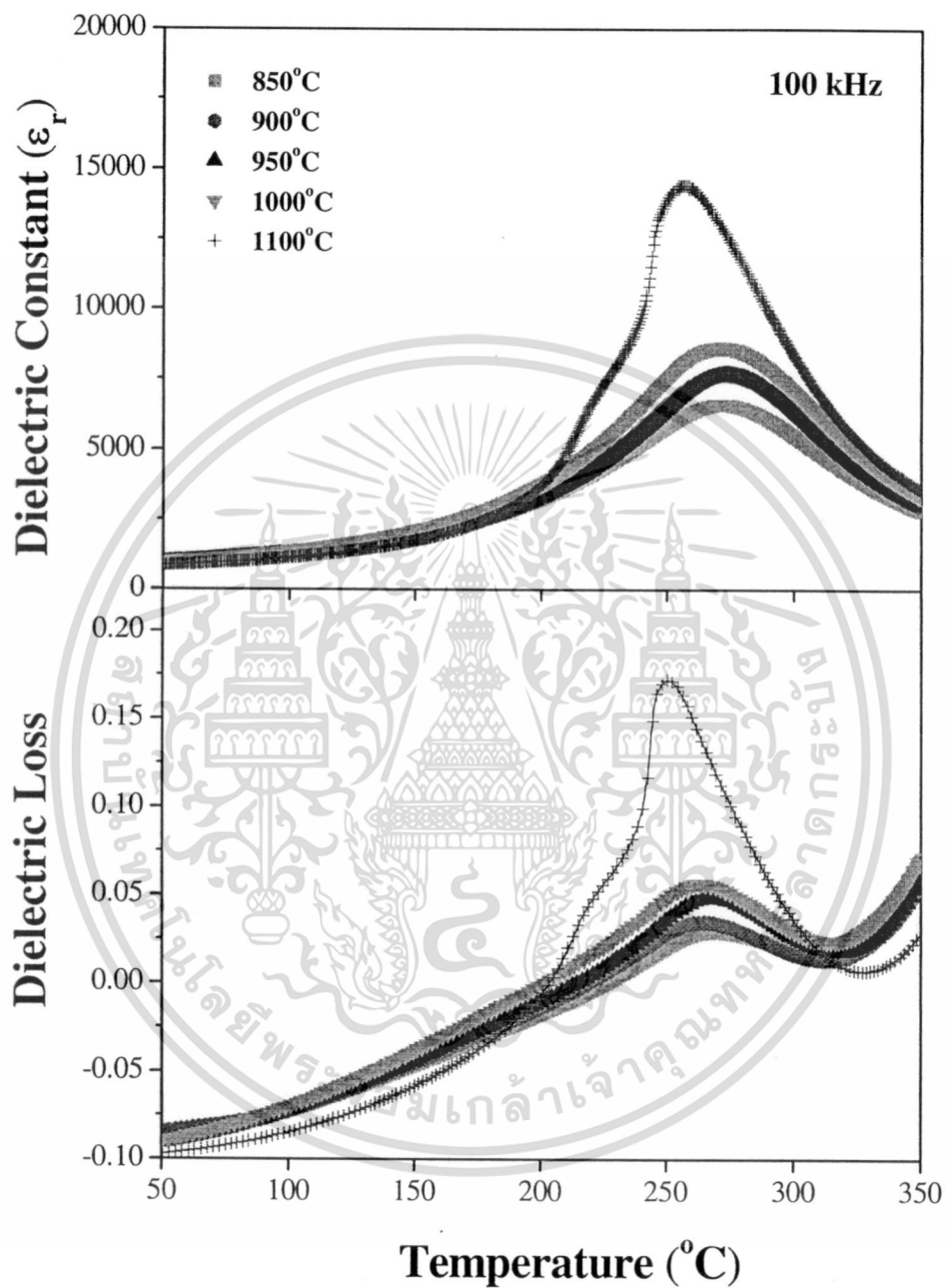
รูป 4.38 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของเซรามิก
ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 1 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



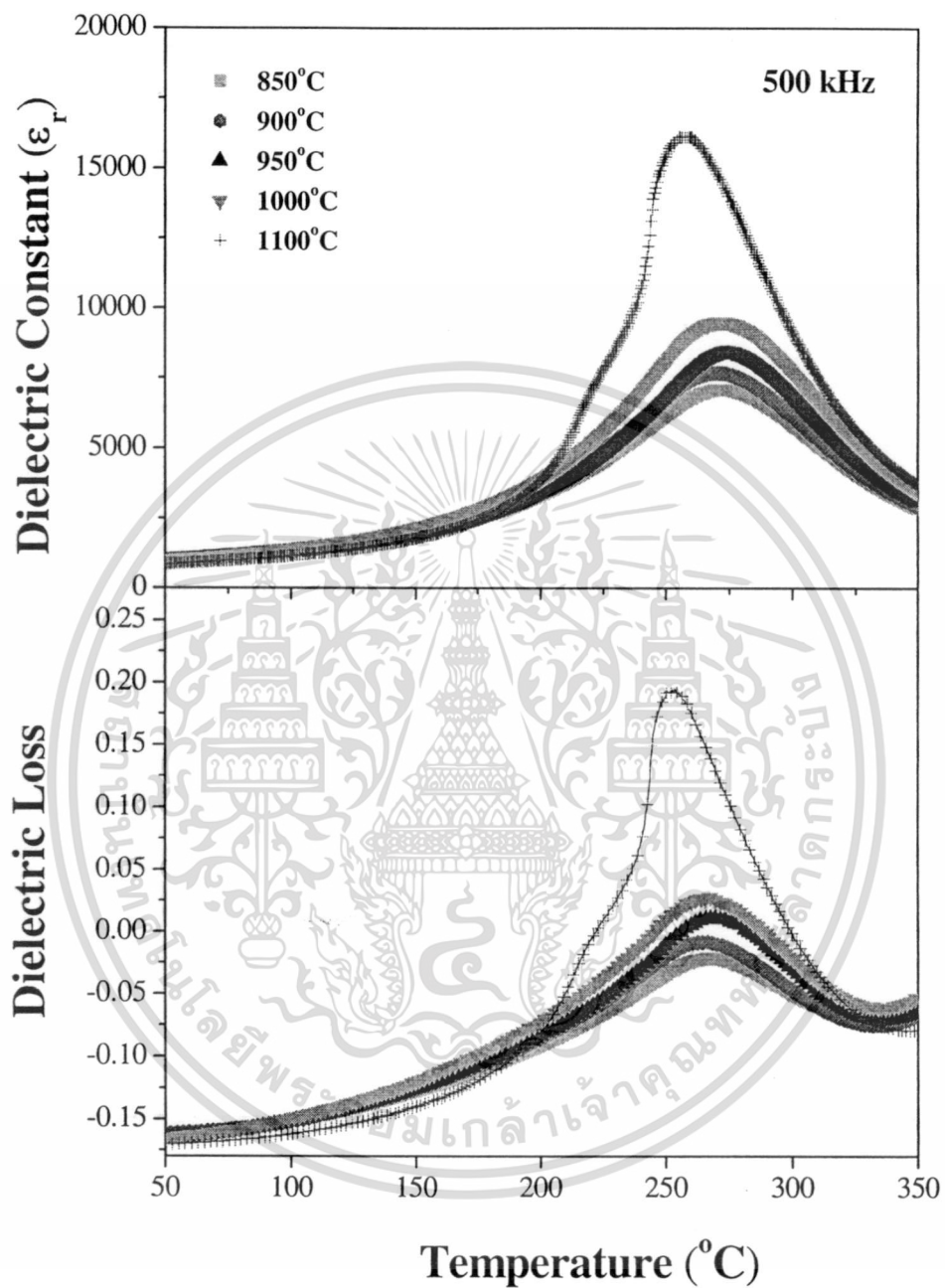
รูป 4.39 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก
ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 10 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 4.40 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของเซรามิก
ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 100 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 4.41 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 500 kHz

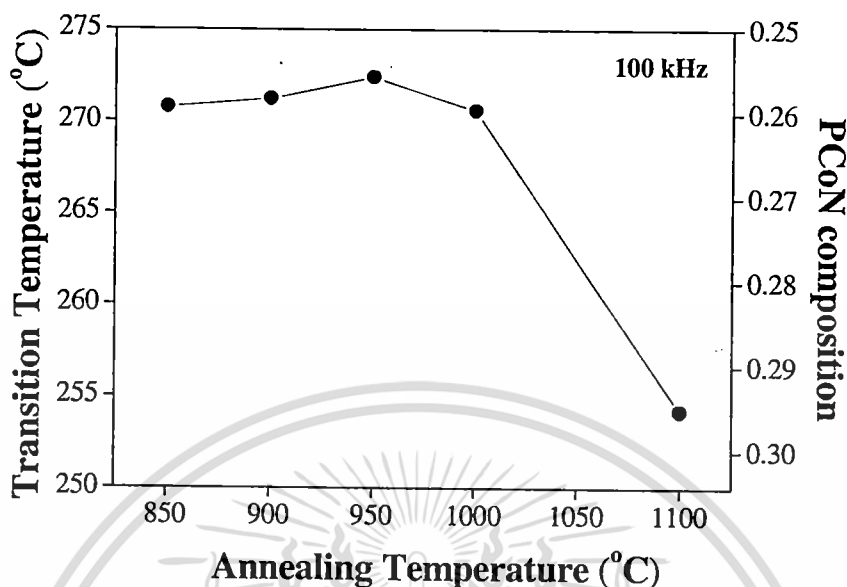
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจาก PZT มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ~390 องศาเซลเซียส และ PCoN มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ~(-70) องศาเซลเซียส ดังนั้นค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ 0.7PZT-0.3PCoN โดยทฤษฎีเท่ากับ ~252 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถคำนวณจากสมการ 4.1 [3]

ทั้งนี้เมื่อพิจารณาค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 100 kHz ซึ่งค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) มีค่า ~270 องศาเซลเซียสนั้น เมื่อนำไปแทนค่าในสมการ (4.1) แล้ว สามารถคำนวณสัดส่วนขององค์ประกอบในเซรามิกได้ ซึ่งจากการคำนวณพบว่าเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสนั้น เป็นเซรามิกในอัตราส่วน 0.74PZT-0.26PCoN

รูปที่ 4.42 แสดงค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่วัดได้ (T_m) เทียบกับอุณหภูมิการอบอ่อนที่ความถี่ 100 kHz ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิการอบอ่อนระหว่าง 850-1000 องศาเซลเซียส ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง 270.6-272.4 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นเซรามิกในอัตราส่วน 0.74PZT-0.26PCoN แต่จะเกิดความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญเมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนสูงถึง 1100 องศาเซลเซียส อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเท่ากับ 254.2 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากการคำนวณตามสมการ (4.1) ของระบบ 0.7PZT-0.3PCoN ซึ่งในที่นี้สามารถสรุปได้ว่า การอบอ่อนที่อุณหภูมิมากกว่า 1000 องศาเซลเซียสนั้น ทำให้เซรามิกมีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบให้มีความใกล้เคียงกับมอร์โฟโทรปิกเฟสไบวาเลนต์ (morphotropic phase boundary; MPB) มากยิ่งขึ้น

เมื่อพิจารณาอัตราส่วนขององค์ประกอบจากการคำนวณข้างต้นและแผนภาพวิภาคของ PZT-รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก พบว่า ที่อัตราส่วน 0.74PZT-0.26PCoN เซรามิกจะเป็นเฟสคิวบิกเสถียร และที่อัตราส่วน 0.7PZT-0.3PCoN นั้นเซรามิกจะมีเฟสร่วมของเฟสโรมโบอีดรอลและเฟสเทตระโกนอล ซึ่งลักษณะของเฟสนี้สอดคล้องกับผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก ที่ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงจากเฟสเฟสคิวบิกเสถียรเมื่อเซรามิกผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และพบเฟสร่วมของเฟสโรมโบอีดรอลและเฟสเทตระโกนอลในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส



รูป 4.42 ค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่วัดได้ (T_m) เทียบกับอุณหภูมิการอบอ่อนที่ความถี่ 100 kHz

สมการ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ตามกฎของ Curie-Weiss ซึ่งนิยมใช้ในการอธิบายการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกหลังอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ของสารที่มีสมบัติเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) ซึ่งจะมีการจะมีการเปลี่ยนแปลงเฟสระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกกับพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมิแน่นอน ณ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่เรียกว่า อุณหภูมิคูรี (Currie temperature; T_c) ดังนั้นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) กับอุณหภูมิจะมีลักษณะเป็นพีกแหลม ณ อุณหภูมิคูรี ซึ่งเรียกว่ามีการเปลี่ยนเฟสอันดับที่ 1 (first-order) [5, 10, 49]

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{T - \theta}{C} \quad (4.3)$$

เมื่อ θ คือ อุณหภูมิคูรี และ C คือค่าคงที่คูรี ส่วนการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกหลังอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) นั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิ มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสในช่วงกว้าง เป็นการเปลี่ยนเฟสอันดับที่ 2 (second-order) จึงใช้ความสัมพันธ์ควอดราติก (quadratic relationship) ดังสมการ 4.4

$$\frac{\varepsilon'_m}{\varepsilon'(f, T)} = 1 + \frac{(T - T_m(f))^\gamma}{2\delta_f^2} \quad (1 \leq \gamma \leq 2) \quad (4.4)$$

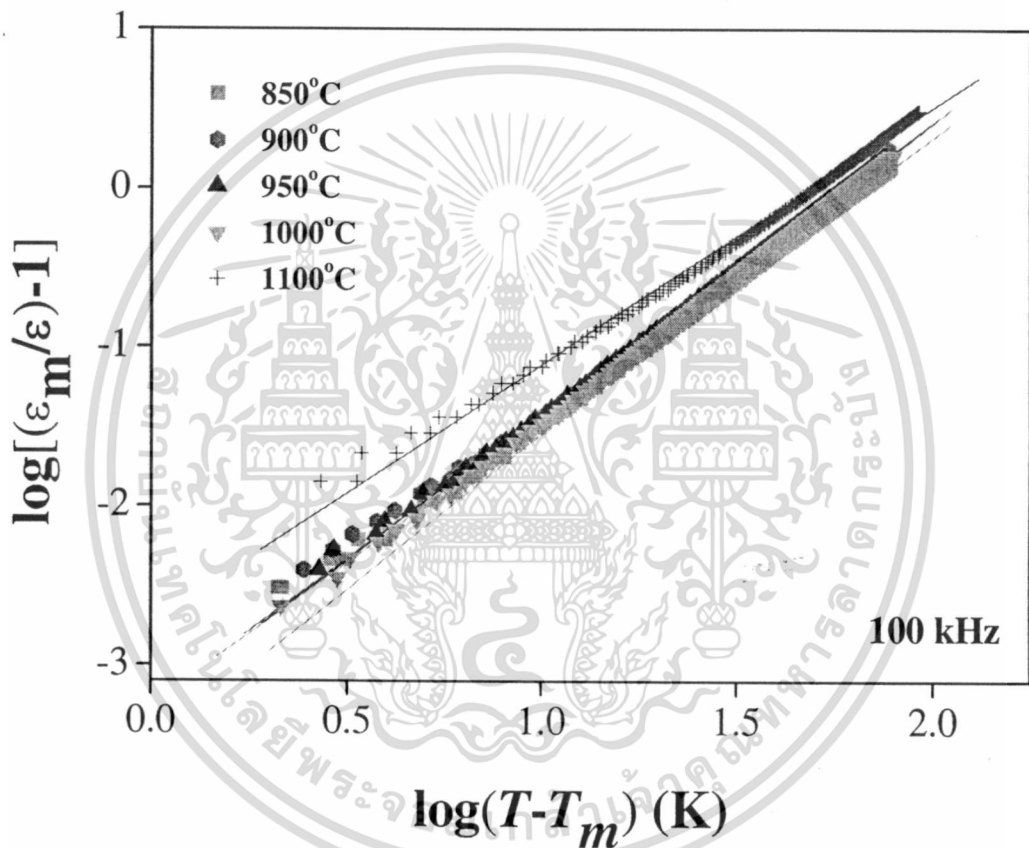
เมื่อ ε'_m คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มากที่สุด ณ อุณหภูมิ (T) เท่ากับ $T_m(f)$ ค่าพารามิเตอร์ γ จะแสดงสมบัติความเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) เมื่อพารามิเตอร์ γ มีค่าเท่ากับ 1 ความสัมพันธ์ตามสมการ 4.5 จะแสดงถึงสมบัติความเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) ซึ่งเป็นไปตามกฎของ Curie-Weiss แต่เมื่อพารามิเตอร์ γ มีค่าเท่ากับ 2 จะเป็นความสัมพันธ์แบบควอดราติก (quadratic relationship) โดยที่พารามิเตอร์ δ_f จะแสดงถึงค่าพารามิเตอร์การกระจาย (degree of diffuseness) ในสารละลายของแข็งระหว่างสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) กับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) ซึ่งพารามิเตอร์ δ_f และ γ นั้นเป็นค่าคงที่ที่มีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับองค์ประกอบและโครงสร้างของสาร [3, 33, 35, 36]

รูปที่ 4.43 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(T - T_m)$ กับ $\log[(\varepsilon'_m/\varepsilon) - 1]$ ที่ความถี่ 100 kHz ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ตามความสัมพันธ์ในสมการ (4.4) พบว่ากราฟมีลักษณะเป็นเส้นตรง มีค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ดังแสดงในตาราง 4.5

เมื่อพิจารณาความชันของกราฟเส้นตรง (γ) จะพบว่าความชันของกราฟที่อุณหภูมิการอบอ่อน 850-1000 องศาเซลเซียส มีค่าระหว่าง 1.79-1.87 ซึ่งไม่พบความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ เซรามิกเหล่านี้จะแสดงสมบัติเป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) มากกว่า เมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนเท่ากับ 1100 องศาเซลเซียส ความชันของกราฟเส้นตรงมีค่าเท่ากับ 1.62 ซึ่งมีค่าน้อยลงแตกต่างกับความชันที่อุณหภูมิการอบอ่อนอื่นอย่างมีนัยสำคัญ เซรามิกจะแสดงสมบัติเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) มากขึ้น ซึ่งคาดเดาได้ว่า ที่อุณหภูมิการอบอ่อน 850-1000 องศาเซลเซียสนั้น เซรามิกยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ ที่ทำให้เกิดความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่เมื่อทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิสูงถึง 1100 องศาเซลเซียส เกิดการเปลี่ยนแปลงในเซรามิกซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งอาจเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงในองค์ประกอบของเซรามิก ทำให้เซรามิกมีองค์ประกอบใกล้เคียงกับมอร์โฟทรอปิกเฟสบาเวนเดรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากยิ่งขึ้น

อีกทั้งเมื่อพิจารณาผลจากความชันของกราฟในรูป 4.43 ร่วมกับผลจากการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก และจากผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกแล้ว ทำให้สามารถสรุปได้ว่า การอบอ่อนที่อุณหภูมิมากกว่า 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สามารถปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ 0.7PZT-0.3PCoN ให้ดีขึ้นได้ โดยที่เซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศา มีองค์ประกอบในอัตราส่วน 0.74PZT-0.26PCoN มีลักษณะของเฟส

คิวบิกเสมีอน เมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนสูงมากกว่า 1000 องศาเซลเซียส จะทำให้เซรามิกมีองค์ประกอบเปลี่ยนไปเป็นอัตราส่วน 0.7PZT-0.3PCoN มีลักษณะของเฟสเทอร์โกนอลร่วมกับเฟสรอมโบฮีดรอล ซึ่งแสดงถึงการเข้าใกล้กับมอร์โฟโทรปิกเฟสบาเวอรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากยิ่งขึ้น

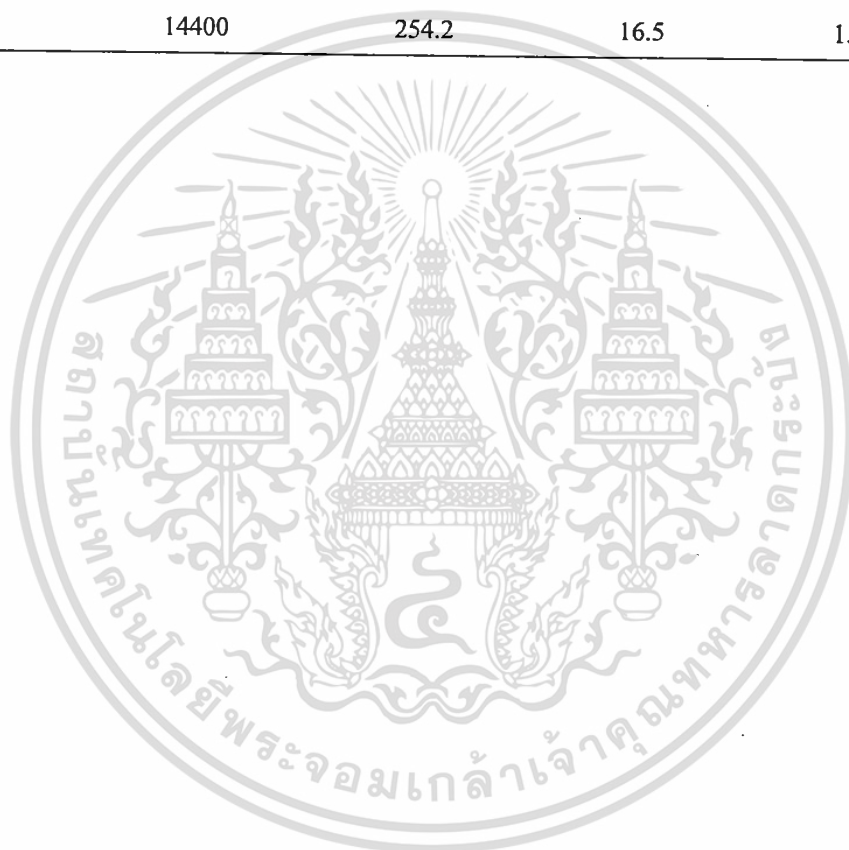


รูป 4.43 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(T-T_m)$ กับ $\log[(\epsilon_m/\epsilon)-1]$ ตามกฎของ Curie-Weiss ที่ความถี่ 100 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง 4.5 แสดงพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ความถี่ 100 kHz ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN

	ϵ_m	T_m (°C)	δ_γ (°C)	γ
850 °C	6570	270.8	29.8	1.8
900 °C	7650	271.2	29.7	1.8
950 °C	7650	272.4	30.2	1.8
1000 °C	8640	270.6	33.4	1.9
1100 °C	14400	254.2	16.5	1.6



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาเซรามิก $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ที่สัดส่วน $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ และ 0.5 พบว่าสามารถสรุปได้ดังนี้

1. สามารถเตรียมเซรามิกในระบบ PZT-PCoN ได้โดยใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
2. ช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ใช้คือ 650°C - 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตรา 20 องศาเซลเซียสต่อนาที
3. จากข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่างพบว่า
 - 3.1 ผงสารตัวอย่างที่ทุกสัดส่วนสามารถเตรียมให้เกิดเฟสเพอโรฟสไทต์อย่างสมบูรณ์ได้ โดยเฟสไพโรคลออร์หายไปอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 750°C สำหรับสัดส่วนที่ $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ สำหรับที่สัดส่วน $x = 0.4$ และ $x = 0.5$ เฟสไพโรคลออร์จะหายไปอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 850 องศาเซลเซียส และ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ
 - 3.2 สามารถหาปริมาณเฟสเพอโรฟสไทต์ได้
 - 3.3 พบว่าด้วยการเพิ่มของ x มีผลให้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้น
4. ด้วยการอัดขึ้นรูปและนำไปเผาซินเตอร์ จะได้เซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ซึ่งจากข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก พบว่า
 - 4.1 ที่สัดส่วน $x \leq 0.4$ พบเฟสเดี่ยวของโครงสร้างเพอโรฟสไทต์ โดยไม่พบเฟสไพโรคลออร์หรือเฟสแปลกปลอมอื่น
 - 4.2 ที่สัดส่วน $x = 0.5$ พบเฟสไพโรคลออร์เกิดขึ้น
5. จากการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด พบว่าได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูง จากลักษณะเกรนที่มีขนาดใกล้เคียงกันและมีรูพรุนน้อย แต่พบเฟสไพโรคลออร์ที่สัดส่วน $x = 0.5$
6. จากการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า พบว่า
 - 6.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มสูงขึ้น เมื่อสัดส่วนของ PCoN เพิ่มสูงขึ้น
 - 6.2 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้ขึ้นเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ แต่ไม่ขึ้นกับความถี่ ยกเว้นบริเวณใกล้เคียงกับอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส สำหรับที่สัดส่วน $x = 0.1-0.3$

- 6.3 สำหรับที่สัดส่วน $x = 0.4$ และ $x = 0.5$ ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะขึ้นอยู่กับความถี่ อาจเป็นผลมาจากการเปลี่ยนจาก Co^{2+} ไปเป็น Co^{3+}
- 6.4 ในทุกสัดส่วนของ PCoN (x) พบว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสมีแนวโน้มลดลงเมื่อสัดส่วน x เพิ่มขึ้น
- 6.5 ที่สัดส่วน 0.7PZT-0.3PCoN คาดว่าเป็นบริเวณของมอร์โฟทรอปิกเฟสบาเวอรี (Morphotropic phase boundary; MPB) เนื่องจากแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ประมาณ 39,000 (ที่ 1 kHz) ด้วยอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสประมาณ 236 องศาเซลเซียส
7. ระบบ PZT-PCoN ที่ได้นี้เป็นสารละลายของแข็งที่สมบูรณ์ เนื่องจากความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสกับสัดส่วนของ PCoN เป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง

จากการศึกษาเซรามิกในระบบ 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850-1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าสามารถให้ข้อสรุปได้ดังนี้

1. จากผลการตรวจสอบเซรามิกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า
 - 1.1 กระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ ทำให้เกิดเฟสเชิงเดี่ยวที่ใกล้เคียงกับ ระบบ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.56})\text{O}_3$ ที่เป็นฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS file No.50-0346 และไม่ก่อให้เกิดเฟสไพโรคลอไรต์ขึ้นในระบบ
 - 1.2 เซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสแสดงเฟสเทอร์โคโนลร่วมกับเฟสรอมโบฮีดรอล ซึ่งแสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบของเซรามิกเข้าใกล้กับมอร์โฟทรอปิกเฟสบาเวอรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากยิ่งขึ้น
2. จากผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า
 - 2.1 เซรามิกมีขนาดเกรนเฉลี่ยระหว่าง 1.45-2.05 ไมครอน เกรนมีลักษณะใกล้เคียงกัน ไม่พบเกรนที่มีลักษณะแตกต่างซึ่งคาดว่าเป็นของเฟสอื่น โดยเกรนมีการเรียงตัวชิดติดกัน แต่โครงสร้างเซรามิกยังคงมีรูพรุน
 - 2.2 ความหนาแน่นของเซรามิกมีค่าประมาณ 6.2-7.8 g/cm^3
 - 2.3 การเปรียบเทียบขนาดเกรนและค่าความหนาแน่นของเซรามิกที่ยังไม่ผ่านการอบอ่อนกับเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850-1100 องศาเซลเซียส แล้ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่าไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญจนน่าจะเป็นผลให้เกิดความแตกต่างของสมบัติทางไฟฟ้า

3. จากการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าพบว่า
 - 3.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิอย่างมากที่บริเวณใกล้เคียงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส โดยไม่ขึ้นกับความถี่ ยกเว้นที่ความถี่ 100 Hz
 - 3.2 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิ และเพิ่มขึ้นสูงอย่างเห็นได้ชัดในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส
 - 3.3 เมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนเท่ากับ 1100 องศาเซลเซียส ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจะลดลง เข้าใกล้ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ได้จากการคำนวณ
 - 3.4 ความชันของกราฟ (γ) ตามกฎ Curie-Weiss ของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส มีค่าน้อยลง แตกต่างกับอุณหภูมิการอบอ่อนอื่นอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งแสดงสมบัติเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) มากกว่า
4. เซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่ำแสดงเฟสคิวบิกเหมือน ซึ่งมีอัตราส่วนองค์ประกอบจากการคำนวณเท่ากับ 0.74PZT-0.26PCoN เมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนเท่ากับ 1100 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบในโหมดอร์โฟทรอปิกเฟสบาดารี (morphotropic phase boundary; MPB) มากยิ่งขึ้น มีอัตราส่วนขององค์ประกอบเป็น 0.7PZT-0.3PCoN ซึ่งมีของเฟสเทอร์โกนอลและเฟสโรมโบฮีดรอลอยู่ร่วมกัน
5. การอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส มีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ 0.7PZT-0.3PCoN มีค่าสูงมากขึ้นเนื่องจากองค์ประกอบเข้าใกล้โหมดอร์โฟทรอปิกเฟสบาดารี (morphotropic phase boundary; MPB) มากยิ่งขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรทำการศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงของ Co^{2+} ไปเป็น Co^{3+} รวมทั้งอิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงนี้โดยละเอียด เพื่ออธิบายเกี่ยวกับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของตัวอย่าง
2. ควรทำการศึกษาเพิ่มเติมอย่างละเอียดเกี่ยวกับโหมดอร์โฟทรอปิกเฟสบาดารี (MPB) โดยทำการเปลี่ยนแปลงสัดส่วน (x) ให้มีความละเอียดมากขึ้น เพื่อเจาะจงบริเวณ MPB ให้ชัดเจนยิ่งขึ้น
3. ควรศึกษาเกี่ยวกับสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเพิ่มเติม
4. ควรทำการศึกษาเพิ่มเติมอย่างละเอียดถึงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการอบอ่อน โดยการใช้อุณหภูมิให้มีความละเอียดมากขึ้น เพื่อให้ได้อุณหภูมิที่มีความจำเพาะเจาะจงมากยิ่งขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับปัจจัยที่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้น ณ อุณหภูมิหลังอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส
6. ศึกษาผลของการอบอ่อนที่มีต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกอื่นๆ เพิ่มเติม



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, "Phase transition in the PZN-PT system," *Ferroelectrics*, vol. 37, p. 579, 1981.
- [2] D. Z. Xu G., Wang X., Yang D. & Chen K, "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. ," *Journal of Crystal Growth* vol. 281, pp. 543-548, 2005.
- [3] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M. A. Marquardt, and D. P. Cann, "The morphotropic phase boundary and dielectric properties of the $x\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-(1-x)}\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ perovskite solid solution," *J. Appl. Phys.*, vol. 96, p. 5103, 2004.
- [4] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, and D. P. Cann, "Influence of processing condition on the phase transition and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics," *Mat. Sci. Eng. B*, vol. 108, p. 258, 2004.
- [5] A. S. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, "The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology.," *Mat. Res. Innovat.*, vol. 4, p. 3, 2000.
- [6] V. N., "Synthesis and Characterization of Mixed Normal and Relaxor Ferroelectric Materials. ," *Materials science:* , 2005.
- [7] www.nature.com/.../v1/n3/fig_tab/nmat753_f1.html.
- [8] K. Uchino, *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [9] G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, pp. 797-818, 1999.
- [10] B. Jaffe and W. R. Cook, *Piezoelectric ceramic*: R.A.N. Publishers, 1971.
- [11] ว. ธรรมจารี, "ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบพีแซดที," 2544.
- [12] ผ. ค. ส. อ. ค.ร. รัตติกร ชัยนิริญ, อิเล็กโทรเซรามิก (*Electroceramics*). เชียงใหม่: คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์: มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 2545.
- [13] S. T. R. J. F. J., "Relaxor Ferroelectric Materials," in *Ultrasonics Symposium*, 1990), pp. 711-720.
- [14] P. R. K. J. V. F. Safari A., "Ferroelectric: Materials, Characteristics & Applications," vol. 122-124, pp. 122-124:35-70.
- [15] <http://www.rci.rutgers.edu/~ecerg/images/review/reviewf13.jpg>.
- [16] C. W. R. J. H. Jaffe B., "Piezoelectric ceramics," vol. Academic Press Limited., 1971.

- [17] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. New York: Chapman and Hall, 1990.
- [18] T. R., "Microstructure and electrical property relationship of lead zirconate titanate-lead magnesium niobate ceramic," in *Materials science*: Chiang Mai University, 2005.
- [19] H. D. L. B. J.V., " Solid-State Reaction in the System PbO-TiO₂-ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 62, pp. c172-c173, 1981.
- [20] C. S. H. B. J.B., "Characterization and Sintering of Lead Zirconate Titanate Powders," *J. Am. Ceram. Soc.* , vol. 66, 1983.
- [21] L. L. Zhilun G., Sahua G. & Xiaowen Z., " Low Temperature Sintering of Lead-Based Piezoelectric Ceramics. ," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, pp. 486-491, 1989.
- [22] T. A. C. P. o. L. Z. T. P. Z. T. O. b. H. P. a. Calcination., " Preparation of Lead Zirconate Titanate [Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃] by Homogeneous Precipitation and Calcination. ," *J. Am. Ceram. Soc.* , vol. 82, pp. 1582-1584, 1999.
- [23] H. Ouchi, K. Nagona, and S. Hayakawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 54, p. 1, 1965.
- [24] H. Fan and H.-E. Kim, "Perovskite stabilization and electromechanical properties of polycrystalline lead zinc niobate-lead zirconate titanate," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, p. 317, 2002.
- [25] H. Fan and H.-E. Kim, "Preparation and improvement in the electrical properties of lead-zinc -niobate- based ceramics by thermal treatments," *J. Mater. Res.*, vol. 17, p. 180, 2002.
- [26] R. Yimnirun, S. Ananta, E. Meechoowas, and S. Wongsanmai, "Effects of Uniaxial Stress on Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate-Lead Zirconate Titanate Ceramics," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 36, p. 1615, 2003.
- [27] S. T. R. H. A., " Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors. ," *Am.Ceram.Soc.Bull.*, vol. 66, p. 104, 1987.
- [28] C. L.E., *Relaxor ferroelectrics*, 1994.
- [29] ด. ศ. อนันดา, กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง (*Fabrication Process For Advanced Ceramics*). : มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [30] T. Kudo, T. Yazaki, F. Naito, and S. Sugaya, "Dielectric and piezoelectric properties of PCoN-PT-PZ solid solution ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 53, p. 326, 1969.
- [31] ด. ศ. เจียรศิริสมบูรณ์, กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง (*Fabrication Processes for Advanced Ceramics*). เชียงใหม่: มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [32] H. Fan, G.-T. Park, J.-J. Choi, J. Ryn, and H.-E. Kim, "Preparation and improvement in the electrical properties of lead-zinc-niobate-

- based ceramics by thermal treatment," *Materials Research Society*, vol. 17, pp. 180-185, 2001.
- [33] F. Xia and X. Yao, "Postsintering annealing induced extrinsic dielectric and piezoelectric responses in lead-zinc-niobate-based ferroelectric ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, pp. 2709-2715, 2002.
- [34] X. Wang and H. Chen, "Effect of annealing on the dielectric properties of PZN-PT-BT ceramics," *Materials Science and Engineering B*, vol. 99, pp. 36-40, 2003.
- [35] M. Adamczyk, Z. Ujma, L. Szymczak, and J. Koperski, "Influence of post-sintering annealing on relaxor behaviour of $(\text{Pb}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$ ceramics," *Ceramics International*, vol. 31, pp. 791-794, 2005.
- [36] N. Vittayakorn, G. Rujjanagul, and D. P. Cann, "Investigation of the influence of thermal treatment on the morphologies, dielectric and ferroelectric properties of PZT-based ceramics " *Journal of Alloys and Compounds*, vol. In Press, Corrected Proof, 2007.
- [37] www.hkbu.edu.hk/~chem/thermal.htm.
- [38] <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/xrpd.htm>.
- [39] www.mecheng.dcu.ie/MPRC/MatCharac.htm.
- [40] www.angstrom.us/equipment_zeiss.html.
- [41] http://fys.kuleuven.be/atf/rt_dielectric.htm.
- [42] http://en.wikipedia.org/wiki/Polymer_degradation.
- [43] http://www.camd.lsu.edu/msds/l/lead_oxide.htm.
- [44] ว. ไชยสาร, " ผลของอัตราการใช้/ลงอุณหภูมิในการเคลือบชั้นต่อพฤติกรรมการเกิดเฟสของ PbZrO_3 ผงละเอียดที่เตรียมโดยวิธีผสมออกไซด์," in คณะวิทยาศาสตร์. vol. วิทยาศาสตร์บัณฑิต (วัสดุศาสตร์) เชียงใหม่: มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2543.
- [45] K. S. R. Senthilkumar, A. Subramania, M. S. Vijaya " Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors," *Ferroelectrics*, pp. 43-48, 2005.
- [46] V. A. Bokov and I. E. Mylnikova, *Sov.Phys-Solid State*, vol. 2, p. 2428, 1960.
- [47] N. Vittayakorn, S. Wirunchit, S. Traisak, R. Yimmirun, and G. Rujjanagul, "Development of perovskite and phase transition in lead cobalt niobate modified lead zirconate titanate system," *Current Applied Physics*, vol. 8, pp. 128-133, 2008.
- [48] A. Bouzid, E. M. Bourim, M. Gabbay, and G. Fantozzi, "PZT phase diagram determination by measurement of elastic moduli," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, pp. 3213-3221, 2005.
- [49] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2000.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Synthesis and a crystal structural study of microwave dielectric Zirconium Titanate ($ZrTiO_4$) powders via a mixed oxide synthesis route

Naratip Vittayakorn

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

A mixed oxide synthesis route has been investigated for the synthesis of zirconium titanate, $ZrTiO_4$. The formation of $ZrTiO_4$ phases have been investigated as a function of calcination temperature by XRD. The crystal structure, particle size distribution, morphology and phase composition of the calcined powders were determined via XRD and SEM. It has been found that with increasing calcination temperature up to $1150^\circ C$, the results showed that anatase- TiO_2 changed structure to rutile- TiO_2 . The yield of the $ZrTiO_4$ phase increased significantly up to $1350^\circ C$, when a single phase of $ZrTiO_4$ was formed, revealing that the rutile- TiO_2 had completely reacted with the ZrO_2 phase. It seemed that the pure wolframite phase of $ZrTiO_4$ powders was successfully obtained from calcinations conditions of $1350^\circ C$ for 4 h with heating/cooling rates of $5 Kminute^{-1}$.

Key words: Zirconium titanate, $ZrTiO_4$, Calcination, Powder synthesis.

Introduction

With the rapid progress of mobile and satellite communication systems such as cellular phones, global positioning systems (GPS), dielectric ceramics at microwave frequencies have received much attention for their applications in microwave resonators, wave guides, filters and micro-strip antennas in the past decade [1, 2]. The three key requirements for a dielectric resonator are a high relative permittivity (ϵ_r) for possible miniaturization (because the size of a dielectric resonator $\propto 1/\epsilon_r^{1/2}$), a high unloaded quality factor (Q) for a stable resonant frequency, and a near-zero temperature coefficient of frequency (τ_f) for temperature-stable circuits [1]. Zirconium titanate ($ZrTiO_4$, ZT) based materials are widely used as dielectric resonators in telecommunication systems [1]. Interest in these materials has grown because of their high resistivity and high dielectric constant which provides a high charge storage capacity. Moreover, the excellent temperature stability of their microwave properties makes these materials particularly suitable for producing dielectric resonators in telecommunication systems [3].

$ZrTiO_4$ has a layered wolframite-type structure (ABO_4) of which the space group is $P2_1/a$. Figure 1 shows a unit cell of $ZrTiO_4$. Zr, Ti, and O atoms in $ZrTiO_4$ occupy Wyckoff positions 2f, 2e, and 4g, respectively [4]. A $ZrTiO_4$ crystal consists of two kinds of octahedra, ZrO_6 and TiO_6 , which form the layered structure by sharing the corners. The purpose of this study was to perform a systematic investigating of the reaction between the

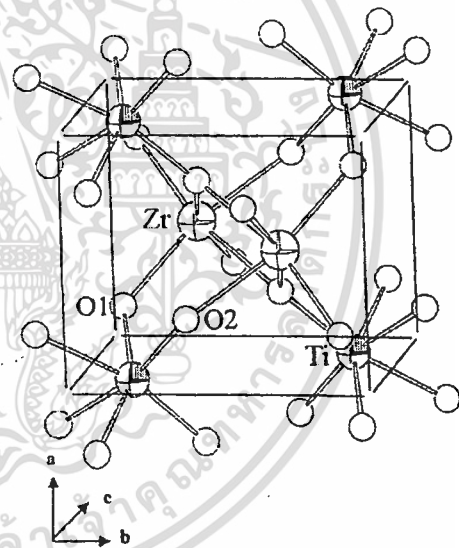


Fig. 1. Schematic structure of $ZrTiO_4$ with a layered wolframite type structure (modified from Zou et al. [9]).

starting ZrO_2 and TiO_2 precursors and to explore a simple conventional synthesis route for production of $ZrTiO_4$ powders. The phase formation characteristic of the powder, calcined at various calcination temperatures, was also studied and will be discussed.

Experimental Procedure

High purity oxide powders (99%) of ZrO_2 and TiO_2 were used as starting materials. Powder-processing was carried out as shown schematically in Fig. 2. The starting materials were mixed, according to eqn (1):

Corresponding author:

Tel : +66-9-700-2136

Fax: +66-2-3264415

E-mail: naratipcmu@yahoo.com, kvnarati@kmitl.ac.th

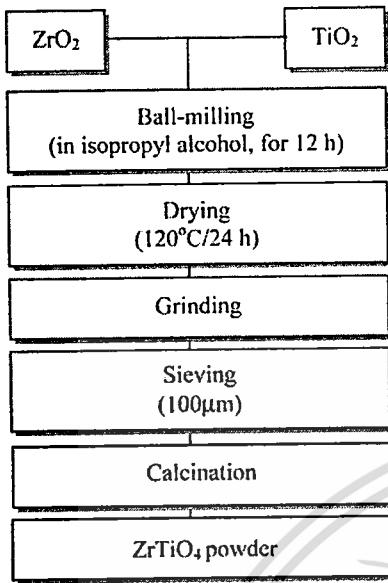


Fig. 2. Preparation route for the $ZrTiO_4$ powder.



and ball-milled in alcohol for 12 h after which the slurry was dried. After grinding and sieving with 100 μm mesh, seven calcination temperatures were selected to investigate the reaction to form zirconium titanate: 1000, 1050, 1100, 1150, 1250, 1300 and 1350°C all for 4 h. The X-ray diffraction measurements were carried out on powdered samples using a high-resolution SIEMENS D 500 diffractometer. Filtered CuK_{α} $\lambda = 1.54056$ (40 kV, 25 mA) was used. The diffraction patterns were measured from 20 to 60 in 2θ range with a step size of 0.02 (2θ) and 2 s counting time. The microstructure and grain growth of the calcined samples were examined using a scanning electron microscope (SEM).

Results and Discussion

Figure 3 shows XRD patterns of $ZrTiO_4$ powders at varying calcination temperatures. Sharp peaks of crystalline ZrO_2 and anatase- TiO_2 were detected at calcination temperature below 1150°C. The phase analysis of ZrO_2 , rutile- TiO_2 , anatase- TiO_2 and $ZrTiO_4$ was carried out using Standard ICDD data. X-ray peak of precursors ZrO_2 , anatase- TiO_2 and rutile- TiO_2 can be matched with ICDD files numbers 37-1484, 21-1272 and 21-1276 respectively. The XRD patterns show that the transformation from the anatase phase to the rutile phase takes place as the calcination temperature increases, which was reported earlier by Monoharan et al. [5].

The pure anatase phase, with its characteristic [101] reflection at 28 to 25 $^{\circ}$, persisted up to 1000°C. Rutile-related peaks began to appear at temperatures higher than 1050°C. The sample converted completely to rutile

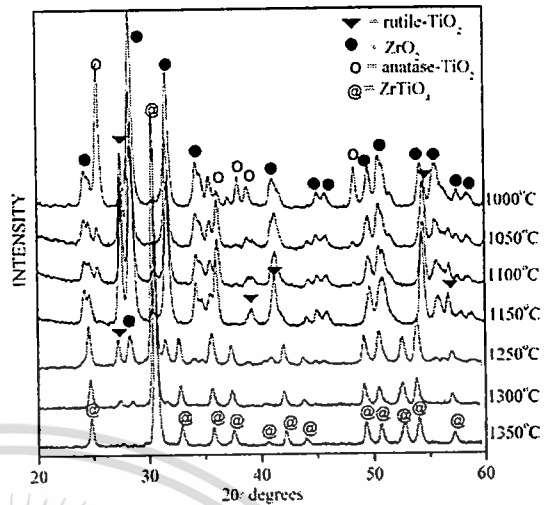


Fig. 3. XRD patterns of $ZrTiO_4$ powder calcined at various temperatures for 4 h with a heating/cooling rate of 5 $Kmin^{-1}$.

between 1100 and 1150°C, and no anatase-related peak was detected beyond these temperatures. It is well known that crystalline TiO_2 may exist in the following three polymorphisms: tetragonal rutile, tetragonal anatase or orthorhombic brookite. Among these rutile is the thermodynamically-stable phase and the other two are metastable at high temperature.

Figure 4 shows the percentage of wolframite phase as a function of calcination temperature for $ZrTiO_4$ powders. The yield of $ZrTiO_4$ phase increased significantly up to 1350°C, when a single phase of $ZrTiO_4$ was formed, revealing that the rutile- TiO_2 had completely reacted with the ZrO_2 phase. No evidence of an orthorhombic phase of $Zr_5Ti_7O_{24}$ was found.

The relative proportions of $ZrTiO_4$, rutile- TiO_2 , anatase- TiO_2 and monoclinic- ZrO_2 have been calculated according to the following approximate relationship, by analogy with our treatment of the yield of $ZrTiO_4$ in a related synthesis [6]:

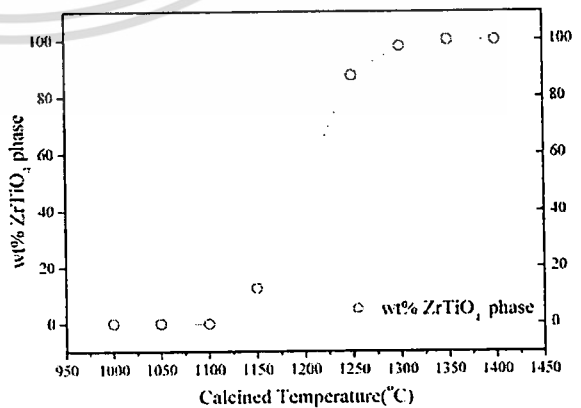


Fig. 4. Percentage of wolframite phase as a function of calcination temperature for $ZrTiO_4$ powders.

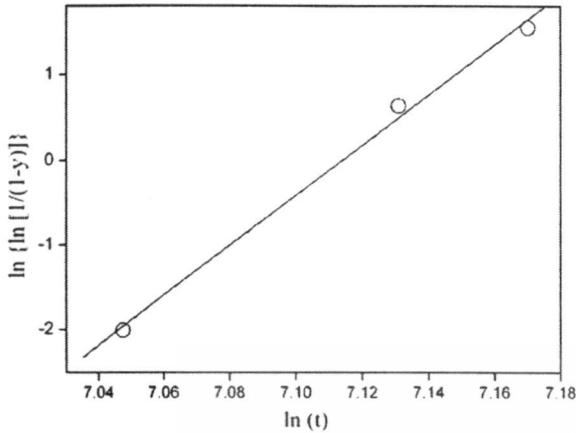


Fig. 5. Reaction kinetics following the Johnson-Mehl-Avrami equation for ZrTiO₄.

$$\text{wt\%ZrTiO}_4 \text{ phase} = \left(\frac{I_{\text{ZrTiO}_4}}{I_{\text{ZrTiO}_4} + I_{\text{ZrO}_2} + I_{\text{TiO}_2(\text{r})} + I_{\text{TiO}_2(\text{a})}} \right) \quad (2)$$

Here I_{ZrTiO_4} , I_{ZrO_2} , $I_{\text{TiO}_2(\text{r})}$ and $I_{\text{TiO}_2(\text{a})}$ refer to the intensities of the (111) wolframite peak, (111) baddeleyite-type structure peak, (110) rutile-TiO₂ peak and (101) anatase-TiO₂, respectively, these being the strongest reflections in all cases.

Because the raw materials used consist were multiphase, the formation reaction of the wolframite phase belongs to an heterogeneous system. A model used to treat multiphase reaction kinetics was derived by Johnson and Mehl and the equation for this reaction is

$$\ln[1/(1-y)] = (kt)^n \quad (3)$$

where y is the constant of the wolframite phase formed; k , the reaction rate constant; t , the calcination time; and n , the reaction order. The relation of $\ln \ln [1/(1-y)]$ versus $\ln t$ is plotted in Fig. 5. From this graph, it was found that the phase transformation of ZrTiO₄ obeys this theory of the transformations [7].

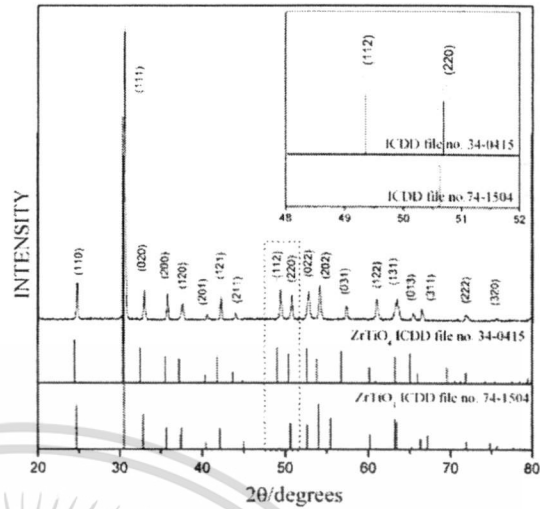


Fig. 6. Computerised ICDD data-matching (file 34-0415) confirms the formation of the wolframite phase ZrTiO₄.

The strongest reflections apparent in the majority of the XRD patterns indicate the formation of zirconium titanate (ZrTiO₄) phases. These can be matched with ICDD file numbers 34-415 and 74-1504 (Fig. 6). The most obvious difference between the patterns for 34-415 and 74-1504 concerns the presence of an additional (112) peak for the 34-415 pattern. In our experiment, the XRD patterns indicate the formation of an α -PbO₂-type structure with orthorhombic symmetry zirconium titanate (ZrTiO₄) phases, which could be matched with ICDD file no. 34-415, with lattice parameters, $a = 5.03$, $b = 5.49$, $c = 4.80$. With the peaks properly indexed, lattice parameters were determined using Unit-Cell, a linear least squares refinement program. The orthorhombic unit cell was found to have the following dimensions: $a = 5.0184$ (0.0006), $b = 5.4291$ (0.0007) and $c = 4.7575$ (0.005). These values are in good agreement with those reported by Zhang et al. [8]. The

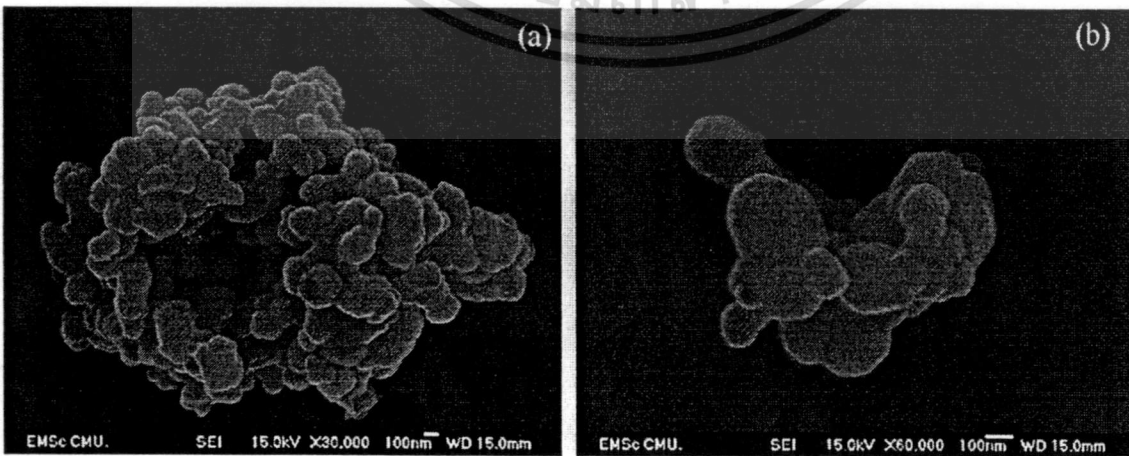


Fig. 7. SEM micrographs of the ZrTiO₄ powders calcined at 1350 °C for 4 h, with heating/cooling rate 5 Kminute⁻¹.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

experimental work carried out here suggests that the optimal calcination conditions for single phase orthorhombic $ZrTiO_4$ is 1350 C for 4 h with heating/cooling rates as fast as 5 Kminute⁻¹.

SEM micrographs of the calcined $ZrTiO_4$ powders are given in Fig. 7(a) and 7(b). In general, the particles are agglomerated and basically irregular in shape, with a substantial variation in particle size and morphology. The particle size can be estimated from SEM micrographs to be in the range of 70-300 nm. A detailed study at higher magnification (Fig. 7(b)) showed that the particles had spherical secondary particles, composed of nano-sized primary particulates.

Conclusions

Polycrystalline pellets of $ZrTiO_4$ were synthesized using solid state synthesis using oxides as starting materials. Evidence has been obtained for a 100% yield of $ZrTiO_4$ at a calcination temperature of 1350 C for 4 h with heating/cooling rates of 5 Kminute⁻¹. XRD showed the compound to have the wolframite structure, having orthorhombic lattice parameters of $a = 5.0184$ (0.0006), $b = 5.4291$ (0.0007) and $c = 4.7575$ (0.005) .

Acknowledgements

The author gratefully acknowledges the Thailand Research Fund (TRF) and King Mongkut s Institute of Technology Ladkabang (KMITL) for financial support.

References

1. A.J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, Chapman and Hall, New York, 1990.
2. G.H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 797-818.
3. I.C. Cosentino, E.N.S. Muccillo, and R. Muccillo, *Sensors and Actuators B: Chemical* 96 (2003) 677-683.
4. O. Hameit and H. Muller-Buschbaum, *Journal of Alloys and Compounds* 194 (1993) 101-103.
5. V.N. Monoharan, A. Imhof, J.D. Thorne, and D.J. Pine, in: A. Scherer, J.W. Perry (Eds.), *In Micro- and Nano-phonic Materials and Devices*, Proceedings of SPIE, 3937 (2000) 44.
6. S. Ananta, R. Brydson, and N.W. Thomas, *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) 489-496.
7. J.W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys: Part I*, Pergamon Press, Oxford, 2002.
8. S.X. Zhang, J.B. Li, J. Cao, H.Z. Zhai, and B. Zhang, *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 2931-2936.
9. Z. Zou, J. Ye, and H. Arakawa, *Materials Research Bulletin* 36 (2001) 1185-1193.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Structural, Phase Transition and Ferroelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramic Synthesized by High-temperature Solid-state Reaction Technique

Naratip Vittayakorn

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

Abstract: Polycrystalline samples of $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT – PCoN) with $x = 0 - 0.5$ have been synthesized by high-temperature solid-state reaction technique. X-ray diffractograms of the samples reveal the single phase perovskite structure formation with PCoN content $x \leq 0.5$. There is a transformation in crystal structure observed from tetragonal to co-existence of tetragonal and pseudo-cubic to single pseudo-cubic phase with the increase in PCoN concentration in the basic PZT composition. Ferroelectric hysteresis behaviour was also studied as a function of applied electric field for all the compositions. Square behavior of the ferroelectric loops was found with the increase in PCoN concentration. The maximum value of remnant polarization P_r (25.3 mC/cm^2) was obtained for the 0.5PZT – 0.5PCoN ceramic.

Key words:

INTRODUCTION

Electroceramics based on lead zirconate titanate (PZT) are widely used in high-density, high-reliability ferroelectric random access memory (FeRAM) and microelectromechanical systems (MEMS), and as such have attracted much attention recently for application in low-cost, mass-produced memory with high device reliability^[1]. To enhance electro-mechanical coupling, most of the technically important PZT ceramics have compositions in the vicinity of the morphotropic phase boundary (MPB), with two ferroelectric phases, i.e., the tetragonal and the rhombohedral phases, coexisting inside the materials^[2]. Various modifications have been made with relaxor ferroelectric in order to improve the piezoelectric properties^[3,8]. The distinctive properties of PZT are non-hygroscopicity, mechanical strength, simplicity of preparation, high sensitivity and ease of poling in a particular direction. The main advantage of PZT series is the possibility of controlling their electrophysical properties and curve temperature with the aid of modifying additions, PCoN being the most effective one. In the present work, a systematic study of structural and ferroelectric properties of PCoN modified lead zirconate titanate (PZT) ceramics prepared by conventional solid-state reaction route has been undertaken.

MATERIALS AND METHODS

Polycrystalline samples of $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 -$

$x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT – PCoN) with $x = 0 - 0.5$ have been prepared by the starting materials (commercially available lead oxide, cobalt oxide, niobium oxide, zirconium oxide and titanium oxide powders of 99.9% purity) in stoichiometric proportions. 0.02 mol excess lead oxide was used to compensate for the lead evaporation during sintering process at the elevated temperature. The mixture was wet milled in ethanol using ZrO_2 balls in a polyethylene jar for 24h, and then evaporated to dryness before calcination at $700\text{-}900^\circ\text{C}$ for 4h. The calcined powders were sieved through a 100mesh sieve, and pressed into pellets using polyvinyl alcohol as a binder. The pellets were also isostatically pressed at 100 MPa before sintering at $1000\text{-}1200^\circ\text{C}$ in a closed alumina crucible. All the sintered samples were found to be of 95% of the theoretical density. The structural studies of all the samples were performed on PW 1729 Philips X-ray diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5405\text{\AA}$) radiation. Scanning electron micrographs were obtained for microstructural studies. $P\text{-}E$ hysteresis loops were recorded with computer interfaced loop tracer based on modified Sawyer Tower circuit.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The XRD patterns of $(1-x)\text{PZT} - x\text{PCoN}$ ceramics with various x values are shown in figure 1. The XRD patterns of PZT-PCoN ceramics show very sharp and single diffraction peaks, which indicate a better homogeneity and crystallization of the samples. The

Corresponding Author: Naratip Vittayakorn, Department of chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand 10520.

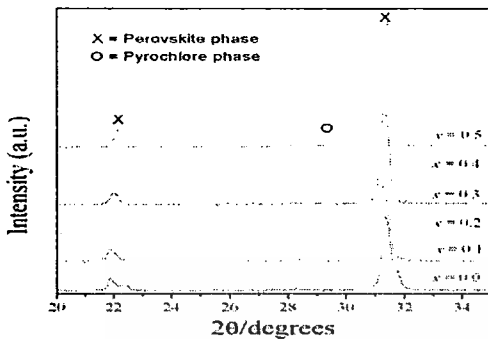


Fig.1: XRD patterns of PZT-PCoN ceramics with compositions versus composition x .

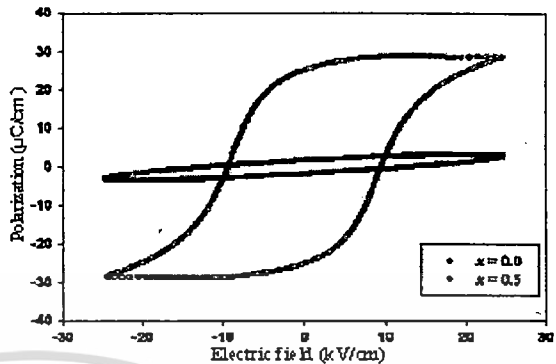


Fig.4: shows the hysteresis loops of the ceramics

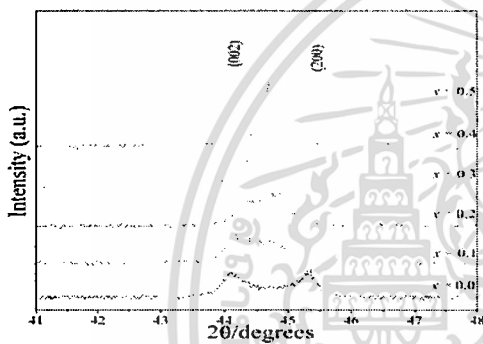


Fig.2: XRD patterns of ceramic specimens in the $2\theta = 43-46^\circ$.

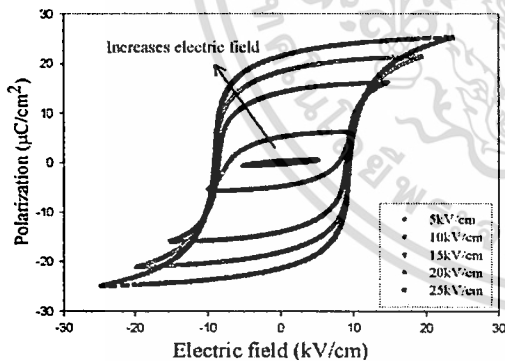


Fig.3: Polarization of $(1-x)PZT$ $xPCoN$ ceramics with $x = 0.1$ as a function of electric fields

patterns show single-phase perovskite-structured ceramics with $x=0.4$. Evidence for the pyrochlore or other second phases was not detected in the patterns. Pyrochlore peaks, identified with "o" in Fig. 1, were found in the samples with $x=0.5$. These results indicated that the presence of PCoN in the solid solution decreases the structural stability of PZT perovskite phase by its tolerance factor and

electronegativity^[9].

The $PbZrO_3-PbTiO_3$ phase diagram predicts that at room temperature $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ falls within the tetragonal phase field near the MPB. The crystal symmetry for pure PCoN is cubic at room temperature. Below $T_{max} \approx -70^\circ C$, the symmetry changes to rhombohedral. Therefore, with increasing x the crystal symmetry should change due to the effects of the increased PCoN fraction and the decrease in T_c . It is well known that in the pseudo-cubic phase, the $\{200\}$ profile will show a single narrow peak because all the planes of $\{200\}$ share the same lattice parameters, while in the tetragonal phase, the $\{200\}$ profile should be split into two peaks with the intensity height of the former being half of the latter because the lattice parameters of (200) and (020) are the same but are slightly different from those of (002) . Figure 6 shows the evolution of the (200) peak as a function of composition. The XRD patterns with low PCoN concentration show strong (200) peak splitting which is indicative of the tetragonal phase. As the PCoN concentration increased, the (200) transformed to a single peak which suggests pseudo-cubic symmetry.

It is interesting to note that the influence of the addition of $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ on the phase transition of the $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ system is similar to that of $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ and $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ system^[3,4,7].

Figure 3 shows the saturated loops of 0.9PZT-0.1PCoN samples with difference electric fields strengths.

From the fully saturated loops, the remanent polarization P_r and coercive field E_c were determined. The values of P_r and E_c for composition $x = 0.1$ are $21.4 \mu C/cm^2$ and $9 kV/cm$, respectively, whereas for composition $x = 0.0$ the remanent polarization P_r is only $2 \mu C/cm^2$, less than one tenth of that for composition $x = 0.1$ (Fig. 4). At the composition $0.0 \leq x \leq 0.5$, the hysteresis loop has a typical "square" form stipulated by switching of a domain structure in an electrical field, which is typical of a phase that contains long-range cooperation between dipoles. That is characteristic of a ferroelectric micro-domain state. Room temperature

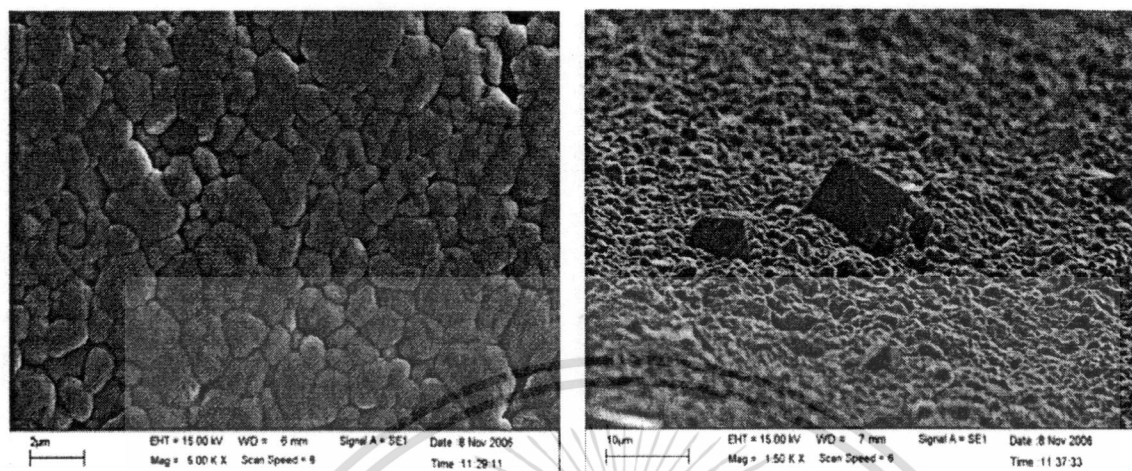


Fig.5: SEM microstructures of the surfaces of the composition (A); $x = 0.1$ and (B); $x = 0.5$

Table I: Polarization hysteresis data as a function of x in the (1-x)PZT-xPCoN system.

Composition	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_r (kV/cm)
$x = 0.0$	3.1	2.0	11.4
$x = 0.1$	25.0	21.4	9.0
$x = 0.2$	10.1	9.5	9.7
$x = 0.3$	12.5	7.6	8.4
$x = 0.4$	13.9	8.6	9.8
$x = 0.5$	28.7	25.3	9.3

values of P_r are found to be $\sim 2, 21.4$ and $25.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ for composition $x = 0.0, 0.1$ and 0.5 samples, respectively. The results on other compositions are also listed Table I.

It is also evident from Table I that 0.9PZT-0.1PCoN and 0.5PZT-0.5PCoN show the highest values of the remanent polarization. Occurrence of maximum P_r in the composition $x = 0.1$ ceramics can be attributed to the increase in rhombohedral domains transformation into tetragonal domains as the tetragonal structure in the PZT system increases with the increase in PCoN content. Furthermore, the highest values of the remanent polarization in the composition $x = 0.5$ is may be attributed to the transition from normal ferroelectric to relaxor ferroelectric for the pseudo-cubic phase.

Figure 5(A) shows the SEM micrographs of the polished surface of the sintered pellet sample. The ceramic has a close microstructure with low porosity, and the packed grains are in the size range of $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$. It was found from the SEM micrograph that the grains of different sizes are homogeneously distributed over the entire surface of the sample, and hence the sample is highly dense. It should be noted that a rectangular shape of $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ or octahedral shape of pyrochlore phase has been reported inside and on the surface of the composition $x = 0.5$ as shown in Figure 5 (B).

Conclusions: We have prepared PZT-PCoN ceramics using the conventional mixed-oxide technique. Compositions of (1-x)PZT-xPCoN $x=0.0-0.5$ were selected based on the linear combination rule. Their phase structures were studied in detail using XRD. All the samples except $x = 0.5$ are demonstrated to be pure perovskite solid solutions. The maximum value of remnant polarization P_r ($25.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) was obtained for the 0.5PZT - 0.5PCoN ceramic. Most importantly, this study showed that the addition of PCoN could improve the ferroelectric behavior in PZT ceramics.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE) and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for their financial support.

REFERENCES

1. Bhalla, A.S., R. Guo, R. Roy 2000. The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology. Mat. Res. Innovat., 4: 3.
2. Somiya S, Aldinger F, Claussen N, et al. Handbook of Advanced Ceramics: Elsevier Academic Press, 2003.
3. Vittayakorn, N., C. Puchmark, G. Rujijanagul, X. Tan, D.P. Cann, 2006. Piezoelectric properties of (1-x)Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃-xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics prepared by the columbite-(wolframite) precursor method. Current Applied Physics, 6(3): 303-306.

4. Vittayakorn, N., G. Rujijanagul, X. Tan, H. He, M.A. Marquardt, D.P. Cann, 2006. Dielectric properties and morphotropic phase boundary 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. Electroceramic*, 16(2):141-149.
5. Vittayakorn, N., S. Uttiya, G. Rujijanagul, D.P. Cann, 2005. Dielectric and ferroelectric characteristics of 0.7 PZT–0.3PZN ceramics substituted with Sr. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38: 2942-2946
6. Vittayakorn, N., G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, D.P. Cann, 2004. Influence of processing condition on the phase transition and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics. *Mat. Sci., Eng. B.*, 108:258.
7. Vittayakorn, N., G. Rujijanagul, X. Tan, M.A. Marquardt, 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.*, 96(9): 5103.
8. Vittayakorn, N., G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, D.P. Cann, 2003. Perovskite phase formation and ferroelectric properties of the lead nickel niobate–lead zinc niobate–lead zirconate titanate ternary system. *J. Mater. Res.*, 18(12): 2882-2889.
9. Shrout, T.R., A. Halliyal, 1987. Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66(4): 704.



Synthesis and Dielectric and Ferroelectric Properties of Ceramics in $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-(x)\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ System

Anurak PRASATKHETRAGARN*, Naratip VITTAYAKORN¹,
Supon ANANTA, Rattikom YIMNIRUN, and David P. CANN²

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

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²Materials Science, Department of Mechanical Engineering, Oregon State University, Corvallis, OR 97331, U.S.A.

(Received August 16, 2007; revised September 28, 2007; accepted October 26, 2007; published online February 15, 2008)

Ceramics in a PZT–PCN system with the formula $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-(x)\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, where $x = 0.1-0.5$, were prepared using a solid-state mixed-oxide technique (the columbite-wolframite precursor method). The phase formation behavior and microstructure were studied using X-ray diffraction (XRD) analysis and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The dielectric and ferroelectric properties of the compounds were studied and discussed. Phase-pure perovskites of PZT–PCN ceramics were obtained over a wide compositional range. In addition, the XRD, dielectric, and ferroelectric properties confirmed that the morphotropic phase boundary (MPB) composition between the tetragonal and pseudo cubic phases of this system lied between $0.2 \leq x \leq 0.3$. [DOI: 10.1143/JJAP.47.998]

KEYWORDS: ferroelectric properties, perovskites, MPB, phase transition

1. Introduction

Lead-based perovskite-type solid solutions consisting of ferroelectric and relaxor materials have attracted more and more fundamental and practical attention because of their excellent dielectric, piezoelectric, and electrostrictive properties, which are useful in actuating and sensing applications.¹⁾ Recently, many piezoelectric ceramic materials have been developed from binary systems containing a combination of relaxor and normal ferroelectric materials²⁾ that yield high dielectric permittivities [e.g., $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ (PZN–PT)^{3,4)} and $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT–PNN)⁵⁾, excellent piezoelectric coefficients [e.g., $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ (PZN–PT),^{3,4)} $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN–PZT),⁶⁾ and $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ (PSN–PT)^{7,8)}, and high pyroelectric coefficients [e.g., $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3$ (PNN–PT–PZ)⁹⁾]. Of the lead-based complex perovskites, lead zirconate titanate [$\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ or PZT] ceramics have been investigated from both fundamental and applied viewpoints.¹⁰⁾ A solid solution of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) was found to host exceptionally high value for dielectric and piezoelectric properties for compositions close to the morphotropic phase boundary (MPB). This MPB is located at a $\text{PbTiO}_3:\text{PbZrO}_3$ of $\sim 1:1$ and separates the Ti-rich tetragonal phase from the Zr-rich rhombohedral phase.¹⁰⁾ Furthermore, it has a high T_C of 390 °C, which allows piezoelectric devices to be operated at relatively high temperatures. Most commercial PZT ceramics are designed in the vicinity of the MPB with various doping methods in order to achieve high properties.

Lead cobalt niobate (PCN) is a perovskite relaxor ferroelectric with a broad diffuse phase transition near -70°C .¹¹⁾ The structure is cubic at room temperature (RT). In this compound, the octahedral sites of the crystal are randomly occupied by Co^{2+} and Nb^{5+} ions.¹²⁾ Malkov and Venevtsev have indicated that there are large deviations in the temperatures at which the permittivity is maximum (T_m) for single-crystal and ceramic samples.¹³⁾ The effects of the DC bias on

the dielectric properties have been reported as a function of temperature for single-crystal $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ with a diffuse phase transition.¹⁴⁾ Although the paraelectric–ferroelectric transition temperature of PCN is below RT, it can be easily shifted upward with the addition of PbTiO_3 (PT), which is a normal ferroelectric compound with a phase transition at 490 °C.¹⁵⁾ In addition, it is well known that the addition of PZT enhances the piezoelectric, dielectric, and ferroelectric properties in a solid solution with a relaxor ferroelectric such as PZT–PZN,^{16,17)} PZT–PNN,⁵⁾ and PZT–PMN.¹⁸⁾ On the basis of this approach, solid solutions of PZT and PCN are expected to synergistically combine the properties of both the normal ferroelectric PZT and relaxor ferroelectric PCN, which could exhibit piezoelectric and dielectric properties that are better than those of the single-phase PZT and PCN.^{12,19)} There have been no systematic studies on the electrical properties of ceramics within a wide composition range between PZT and PCN.

The overall purpose of this study is to determine the phase transition, grain size, and composition dependence of the dielectric properties and ferroelectric behavior of ceramics in a $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-(x)\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (where $x = 0.1-0.5$) binary system prepared using the columbite-wolframite precursor method.

2. Experimental Procedure

Reagent-grade oxides of PbO , CoO , Nb_2O_5 , ZrO_2 , and TiO_2 (anatase-structure) were used as raw materials. The columbite CoNb_2O_6 and wolframite ZrTiO_4 precursors were weighed and introduced into the batch calculations. CoNb_2O_6 and ZrTiO_4 powders were prepared at calcination temperatures of 1100 and 1450 °C for 2 h, respectively. In the present work, $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-(x)\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ samples with compositions of $x = 0.1-0.5$ were prepared from ZrTiO_4 , CoNb_2O_6 , and PbO powders. PZT–PCN powders were synthesized using the solid-state reaction of these raw materials and mixed by a vibro-milling technique in ethanol for 1 h. PbO excess of 2.0 mol % was constantly added to compensate for lead losses during calcination and sintering.¹⁷⁾ After drying, the product was calcined in an alumina crucible at a temperature of 950 °C.

*E-mail address: Prasatkhetragarn@yahoo.com

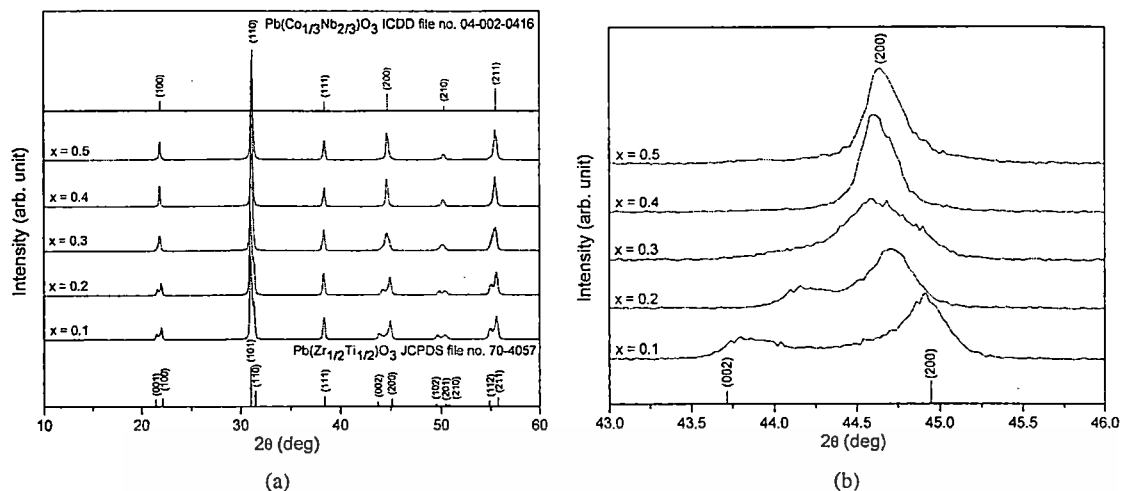


Fig. 1. XRD patterns of $(1-x)$ PZT- (x) PCN ceramics, where $x = 0.1-0.5$.

The calcined powders were pressed hydraulically to form disc-shaped pellets with a diameter of 10 mm and a thickness of 1 mm, with 1 wt % poly(vinyl alcohol) (PVA) added as a binder. The pellets were sintered at 1200 °C for 2 h at a heating/cooling rate of 5 °C/min. The phase structure of the powders was analyzed via X-ray diffraction (XRD; Siemens-D500 diffractometer) analysis using Cu K α radiation. The microstructures of the sintered samples were examined using scanning electron microscopy (SEM; JEOL JSM-840A). The dielectric properties of the samples were measured using an automated measurement system. This system consisted of an LCR meter (Hewlett-Packard HP-4284A) in connection with a Delta Design 9023 temperature chamber and a sample holder (Norwegian Electroceramics) capable of high-temperature measurement. The ferroelectric properties were examined using a simple Sawyer-Tower circuit.¹⁸⁾

3. Results and Discussion

The XRD patterns of $(1-x)$ PZT- (x) PCN ceramics with various x values are shown in Fig. 1. It can be seen that a complete crystalline solution of the perovskite structure is formed throughout the entire compositional range without the presence of pyrochlore or unwanted phases. From the XRD data, the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramic is identified as a single-phase material with a perovskite structure having tetragonal symmetry, which was matched with JCPDS file no. 70-4057. The XRD patterns of the PZT-PCN compositions show a range in symmetry between the tetragonal and pseudo cubic perovskite types.²⁰⁾ For a better comparison, ICDD file no. 04-002-0416 for $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ with pseudo cubic structural symmetry is also displayed in Fig. 1. It is clear that the crystal symmetry should change owing to the effects of increasing the PCN fraction and a corresponding decrease in T_C . It is well known that in the pseudo cubic phase, the (200) profile will show a single narrow peak, while in the tetragonal phase, the (200) profile should be split into two peaks. More interestingly, the composition at $x = 0.3$ exhibited peak broadening at a 2θ of $\sim 44-45^\circ$, indicating the structural transformation from the tetragonal phase, characterized by the shifting of the

(002)/(200) peaks to the pseudo cubic phase. This observation is obviously associated with the composition showing the coexistence of two symmetries, which in this case are the tetragonal and pseudo cubic phases. To a first approximation, it could be said that the composition with $x = 0.3$ is close to the MPB of the $(1-x)$ PZT- (x) PCN system, where the structure of the PZT-PCN compositions gradually changes from tetragonal to pseudo cubic. The electrical data described later on will further support this assumption.

The SEM images in Fig. 2 reveal that the addition of PCN resulted in significant changes in the microstructure of the ceramics. Some grains are observed to have irregular shapes with both open and close pores as a result of the high rate of the evaporation of PbO during the sintering.¹⁷⁾ The images also show that the grain size of the ceramics varied considerably from 0.43 to 19.56 μm (Table I). However, the average grain size significantly decreased with an increase in the content of PCN. It can also be seen that the maximum density is obtained in the 0.7PZT-0.3PCN ceramics, while the minimum density is observed in the 0.5PZT-0.5PCN ceramics. Interestingly, the density results can be correlated to the microstructure because high-density 0.7PZT-0.3PCN ceramics show high degrees of grain close packing, whereas low-density 0.5PZT-0.5PCN ceramics contain many closed pores.

The dielectric properties of $(1-x)$ PZT- (x) PCN, where $x = 0.1-0.5$, are illustrated in Fig. 3. At RT, with an increase in the concentration of PCN, the dielectric constant tends to increase because the transition temperature of the PZT-PCN ceramics shift across RT; hence, the value of the dielectric properties measured at RT increased, as shown in Table II. Other authors have reported a similar behavior.⁵⁾ The temperature dependence of the dielectric constant for the compositions of the $(1-x)$ PZT- (x) PCN system show broad dielectric peaks with an increase in the concentration of PCN, which indicate a diffuse phase transition. The diffuse phase transition may have been caused by a decrease in grain size; the observed difference in the degree of diffuseness could be a result of the grain size variation, as shown in Table II,²¹⁾ and chemical inhomogeneities within the $(1-x)$ PZT- (x) PCN solid solution.²⁰⁾

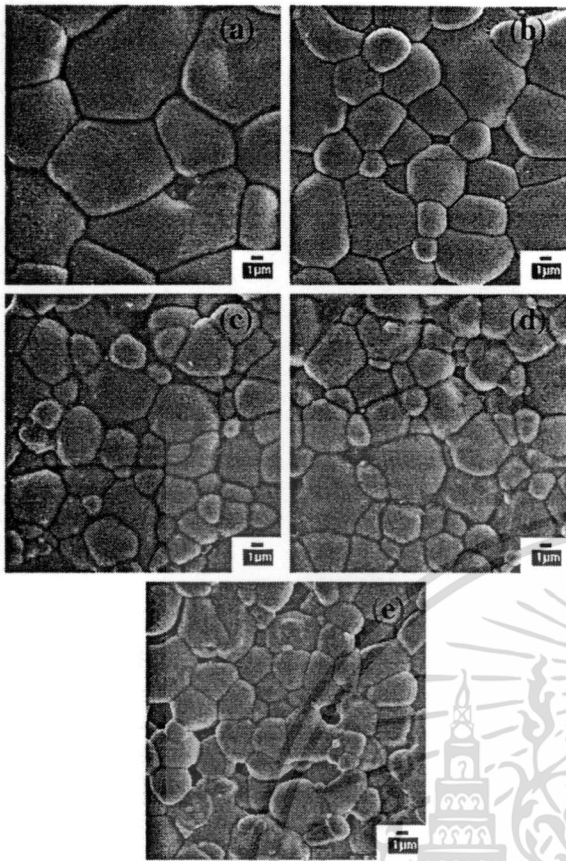


Fig. 2. SEM images of (1-x)PZT-(x)PCN ceramics with various compositions: x = (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3, (d) 0.4, and (e) 0.5.

It should be noted that the formation of MPB could be clearly seen by the crystal structure analysis as described earlier. As is well known, the value of the dielectric and ferroelectric properties of a solid solution with MPB usually maximize approximately at the MPB. An anomaly at the MPB has been observed by our group in solid solution (x)PZT-(1-x)PNN.⁵⁾ However, no anomalies approximately at the MPB in the dielectric properties (Table II) could be found in the present work. In addition, the ferroelectric properties at approximately x = 0.3 are only slightly different from those of other compositions (x = 0.2, 0.4), rather than being “anomalously high”. This could possibly be caused by a substitution of Ni²⁺ by Co²⁺ in the B-site, which shifts the MPB composition from x = 0.2 in the PZT-PNN system to 0.2 ≤ x ≤ 0.3 in PZT-PCN. Since in this current

Table I. Physical characteristics of (1-x)PZT-(x)PCN ceramics, where x = 0.1–0.5.

Ceramics (x = 0.1–0.5)	Density (g/cm ³)	Grain size range (μm)	Average grain size (μm)
0.9PZT–0.1PCN	7.39 ± 0.05	4.54–19.56	7.45 ± 0.05
0.8PZT–0.2PCN	7.46 ± 0.05	2.60–12.35	4.13 ± 0.05
0.7PZT–0.3PCN	7.62 ± 0.05	0.43–9.48	2.82 ± 0.05
0.6PZT–0.4PCN	7.42 ± 0.05	0.60–10.75	2.77 ± 0.05
0.5PZT–0.5PCN	7.31 ± 0.05	0.47–9.53	2.61 ± 0.05

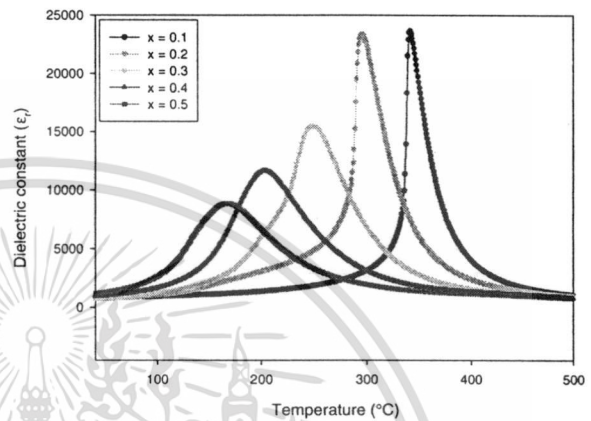


Fig. 3. (Color online) Dielectric constant (ϵ_r) of (1-x)PZT-(x)PCN ceramics at 100 kHz.

work, we only started with compositions at 0.1 intervals, the exact MPB composition could not be clearly identified. However, as seen in Table II, the argument that the MPB composition should fall between 0.2 ≤ x ≤ 0.3 in PZT-PCN is supported by all the XRD and electrical data, which show drastic decreases in the value of the electrical properties in compositions with x > 0.3.

The temperature dependence of the dielectric constant (ϵ_r) measured at 100 kHz for the (1-x)PZT-(x)PCN samples with x = 0.1–0.5 is shown in Fig. 3. In an ideal solid solution of PZT and PCN, the transition temperature is expected to vary linearly between 341 and 167 °C. As shown in Table II, the Curie temperature decreased as expected with an increase in PCN content. However, the ϵ_r peaks became broader with increasing PCN content at x ≥ 0.3. It was confirmed that the composition with 0.2 ≤ x ≤ 0.3 is close to the morphotropic phase boundary (MPB) of the (1-x)Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃-(x)Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ system.

Table II. Dielectric and ferroelectric properties of (1-x)PZT-(x)PCN ceramics, where x = 0.1–0.5.

Ceramics (x = 0.1–0.5)	T _C (°C)	Dielectric properties				Ferroelectric properties (at 25 °C)			Loop squareness (R _{sq})
		ε _{max}	ε _{RT}	γ	δ	P _r (μC/cm ²)	P _s (μC/cm ²)	E _c (kV/cm)	
0.9PZT–0.1PCN	341.40	23700	740	1.52	14.72	2.9	4.1	8.45	1.52
0.8PZT–0.2PCN	295.50	23400	800	1.68	15.73	20.1	21.6	6.84	1.91
0.7PZT–0.3PCN	248.40	15500	840	1.81	16.55	20.9	22.6	6.92	1.94
0.6PZT–0.4PCN	203.50	11600	910	1.82	16.68	18.6	20.3	6.30	1.93
0.5PZT–0.5PCN	167.50	8900	1180	1.97	16.92	14.5	15.2	6.10	1.92

To further understand the dielectric behavior of the PZT–PCN system, the ferroelectric transition can be analyzed through the Curie–Weiss relationship. For normal ferroelectrics such as PZT and PCN, above the Curie temperature, the dielectric constant follows the following equation:

$$\epsilon = \frac{c}{T - T_0}, \quad (1)$$

where c is the Curie constant and T_0 is the Curie–Weiss temperature.^{10,21,23} For a ferroelectric with a diffuse phase transition such as the PZT–PCN solid solutions, the following equation applies:

$$\frac{1}{\epsilon} \approx (T - T_m)^\gamma, \quad (2)$$

The above equation has been shown to be valid over a wide temperature range compared with the normal Curie–Weiss law [eq. (1)].^{24,25} In eq. (2), T_m is the temperature at which the dielectric constant is maximum. If the local Curie temperature distribution is Gaussian, the reciprocal permittivity can be written in the form:^{5,24}

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_m} + \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\epsilon_m\delta^2}, \quad (3)$$

where ϵ_m is the maximum permittivity, γ is the diffusivity, and δ is the diffuseness parameter. For $(1-x)$ PZT– (x) PCN compositions, the diffusivity (γ) and diffuseness parameter (δ) can be estimated from the slope and intercept of the dielectric data shown in Fig. 4, and tabulated in Table II.

γ and δ are both material constants depending on the composition and structure of the material.⁵ γ is the expression of the degree of dielectric relaxation, while δ is used to measure the degree of diffuseness of the phase transition. In a material with a “pure” diffuse phase transition described by the Smolenskii–Isutov relation [eq. (2)], γ is expected to be 2.²⁶ The mean value of the diffusivity (γ) is extracted from these plots by fitting a linear equation. The values of γ vary between 1.52 and 1.97, which confirms that diffuse phase transition occurs in the PZT–PCN system. It is important to note that in perovskite ferroelectrics, it has been established that γ and δ can be affected by microstructure features, density, and grain size.¹⁸ For PZT-rich ceramics, γ and δ increase with an

increase in PCN content, confirming the diffuse phase transitions in PZT–PCN solid solutions. It is clear that the addition of PCN increases the degree of disorder in $(1-x)$ PZT– (x) PCN over the compositional range $0.1 \leq x \leq 0.5$ with the highest degree of diffuseness exhibited in the 0.5PZT–0.5PCN composition. It should also be mentioned here that different dielectric behaviors could also be caused by grain size variation,²¹ as noted in Table I.

The polarization–field (P – E) hysteresis loops of $(1-x)$ PZT– (x) PCN ceramics measured at 15 kV/cm are shown in Fig. 5. A series of well-developed and mostly symmetric hysteresis loops are observed for all compositions. It is seen that the remanent polarization (P_r) varies significantly across the compositional range. However, the coercive field E_c is relatively constant, as shown in Table II. The ferroelectric parameters obtained from the P – E loops are plotted in Fig. 6. The remnant polarization (P_r) and saturated polarization (P_s) increased from $P_r = 2.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $P_s = 4.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ in 0.9PZT–0.1PCN to reach maximum values of $P_r = 20.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $P_s = 22.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ in 0.7PZT–0.3PCN. At higher PCN contents, they then drop to $P_r = 14.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $P_s = 15.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ in 0.5PZT–0.5PCN. However, it should be noted that the P_r ($2.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) for the composition $x = 0.1$ in the present work is

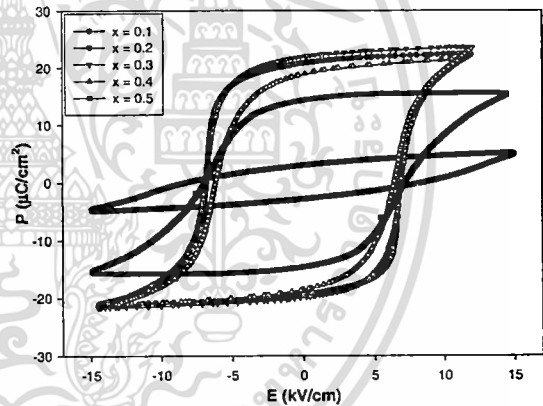


Fig. 5. (Color online) Effect of composition (x) on P – E hysteresis loops for $(1-x)$ PZT– (x) PCN ceramics with $x = 0.1$ – 0.5 .

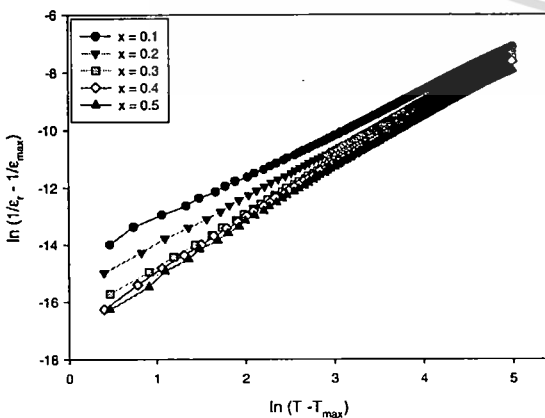


Fig. 4. (Color online) Variation of $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{\text{max}})$ vs $\ln(T - T_{\text{max}})$ of $(1-x)$ PZT– (x) PCN ceramics.

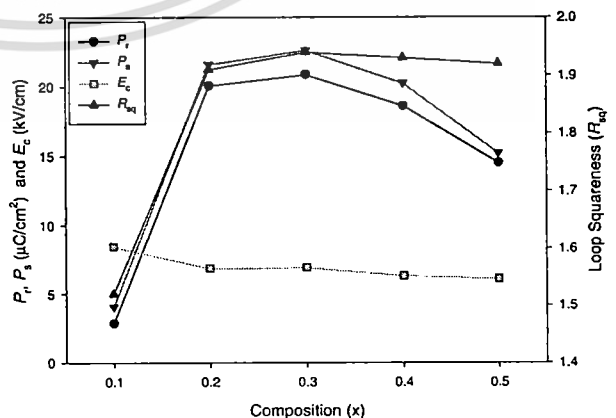


Fig. 6. (Color online) Remnant polarization (P_r), saturation polarization (P_s), coercive field (E_c), and loop squareness (R_{sq}) of $(1-x)$ PZT– (x) PCN ceramics.

lower than the P_r ($\sim 15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) in a previous study,²⁰ probably due to the fact that the solid-state conventional mixed oxide method used in the previous study²⁰ yielded two MPB compositions at $x = 0.1$ and 0.5 , which is different from the columbite–wolframite method used in this study, which showed only one MPB composition at approximately $0.2 \leq x \leq 0.3$. It is well known that ferroelectric values, such as P_r , P_s , and E_c , show maximum values approximately at the MPB composition.

An empirical relationship between remnant polarization (P_r), saturation polarization (P_s) and polarization at the fields above the coercive field was derived by Haertling and Zimmer.²⁷ This permits the quantification of changes in the hysteresis behavior for the $(1-x)\text{PZT}-(x)\text{PCN}$ samples through the following equation:

$$R_{\text{sq}} = \frac{P_r}{P_s} + \frac{P_{1.1E_c}}{P_s}, \quad (4)$$

where R_{sq} is the squareness of the hysteresis loop and $P_{1.1E_c}$ is the polarization at an electric field equal to 1.1 times the coercive field (E_c). For an ideal hysteresis loop, R_{sq} is equal to 2.0. As listed in Table II, the loop squareness parameter R_{sq} increased from 1.52 in 0.9PZT–0.1PCN to reach the maximum value of 1.94 in 0.7PZT–0.3PCN before decreasing to 1.92 in the 0.5PZT–0.5PCN composition. This observation is in good agreement with the P – E hysteresis loops, as depicted in Fig. 5. The results imply that the addition of 30 mol % PCN into PZT results in an optimized square P – E loop.

4. Conclusion

In this study, ceramics within the $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-(x)\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ solid solution system (where $x = 0.1-0.5$) were successfully prepared using a solid-state mixed-oxide technique. The PZT ceramic was identified by XRD analysis as a single-phase tetragonal perovskite, while the addition of PCN resulted in a gradual shift from tetragonal symmetry to pseudo cubic symmetry, with a possible MPB between the two phases located near the 0.7PZT–0.3PCN composition. However, the dielectric and ferroelectric properties did not show anomalously high value for the dielectric and ferroelectric properties at the 0.7PZT–0.3PCN composition, indicating that the MPB composition shifted to $0.2 \leq x \leq 0.3$ in the PZT–PCN system.

Acknowledgements

This work was supported by the Commission on Higher

Education (CHE), the Thailand Research Fund (TRF), the Faculty of Science, and the Graduate School of Chiang Mai University.

- 1) A. J. Moulson and J. M. Herbert: *Electroceramics: Materials, Properties, Applications* (Wiley, Chichester, U.K., 2003).
- 2) S.-E. Park and T. R. Shrout: IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control **44** (1997) 1140.
- 3) J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura: Ferroelectrics **37** (1981) 579.
- 4) M. L. Mulvihill, L. E. Cross, W. Cao, and K. Uchino: J. Am. Ceram. Soc. **80** (1997) 1462.
- 5) N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M. A. Marquardt, and D. P. Cann: J. Appl. Phys. **96** (2004) 5103.
- 6) H. Fan, G.-T. Park, J.-J. Choi, J. Ryu, and H.-E. Kim: J. Mater. Res. **17** (2002) 180.
- 7) O. Furukawa, Y. Yamashita, M. Harata, T. Takahashi, and K. Inagaki: *5th Meet. Ferroelectric Materials and Their Applications, Kyoto, 1985*, Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) Suppl. 24-3, p. 96.
- 8) V. J. Tennery, K. W. Hang, and R. E. Novak: J. Am. Ceram. Soc. **51** (1968) 671.
- 9) D. Luff, R. Lane, K. R. Brown, and H. J. Marshallsay: Trans. J. Br. Ceram. Soc. **73** (1974) 251.
- 10) L. E. Cross: Mater. Chem. Phys. **43** (1996) 108.
- 11) G. A. Smolenskii and A. L. Agranovskaya: Sov. Phys. Tech. Phys. **3** (1958) 1380.
- 12) T. Kudo, T. Yazaki, F. Naito, and S. Sugaya: J. Am. Ceram. Soc. **53** (1970) 326.
- 13) B. A. Malkov and Y. N. Venevtsev: Izv. Akad. Nauk Neorg. Mater. **13** (1977) 1468 [in Russian].
- 14) V. D. Sañiov, Y. S. Kuźminov, and Y. N. Venevtsev: Izv. Akad. Nauk Neorg. Mater. **7** (1971) 1277 [in Russian].
- 15) C. Xu, Z. Duan, X. Wang, D. Yang, and K. Chen: J. Cryst. Growth **281** (2005) 543.
- 16) N. Vittayakorn, C. Puchmark, G. Rujijanagul, X. Tan, and D. P. Cann: Curr. Appl. Phys. **6** (2006) 303.
- 17) N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tankasiri, X. Tan, and D. P. Cann: Mater. Sci. Eng. B **108** (2004) 258.
- 18) R. Yimnirun, S. Ananta, and P. Laoratanakul: J. Eur. Ceram. Soc. **25** (2005) 3235.
- 19) T. Hachiga, S. Fujimoto, and N. Yasuda: J. Phys. D **20** (1987) 1291.
- 20) N. Vittayakorn, S. Wirunchit, S. Traisak, R. Yimnirun, and G. Rujijanagul: Curr. Appl. Phys. **8** (2008) 128.
- 21) R. Yimnirun, S. Ananta, and P. Laoratanakul: Mater. Sci. Eng. B **112** (2004) 79.
- 22) I. W. Chen, P. Li, and Y. Wang: J. Phys. Chem. Solids **57** (1996) 1525.
- 23) G. H. Haertling: J. Am. Ceram. Soc. **82** (1999) 797.
- 24) A. Halliyal, U. Kumar, R. E. Newnham, and L. E. Cross: Am. Ceram. Soc. Bull. **66** (1987) 671.
- 25) R. D. Shannon and C. T. Prewitt: Acta Crystallogr., Sect. B **25** (1969) 925.
- 26) Y.-M. Chiang, D. P. Birnie, and W. D. Kingery: *Physical Ceramics* (Wiley, Chichester, U.K., 1997) p. 522.
- 27) G. H. Haertling and W. J. Zimmer: Am. Ceram. Soc. Bull. **45** (1966) 1084.



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Ceramics International xxx (2008) xxx–xxx

CERAMICS
INTERNATIONAL

www.elsevier.com/locate/ceramint

Fabrication and electrical properties of $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics

M. Unruan^{a,*}, N. Vittayakorn^b, R. Wongmaneerung^a, A. Prasatkhetragarn^a,
S. Ananta^a, R. Yimnirun^a

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

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

Accepted 1 October 2007

Abstract

$\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PCN) ceramics have been produced by sintering PCN powders synthesized from lead oxide (PbO) and cobalt niobate (CoNb_2O_6) with an effective method developed for minimizing the level of PbO loss during sintering. Attention has been focused on relationships between sintering conditions, phase formation, density, microstructural development, dielectric and ferroelectric properties of the sintered ceramics. From X-ray diffraction analysis, the optimum sintering temperature for the high purity PCN phase was found at approximately 1050 and 1100 °C. The densities of sintered PCN ceramics increased with increasing sintering temperature. However, it is also observed that at very high temperature the density began to decrease. PCN ceramic sintered at 1050 °C has small grain size with variation in grain shape. There is insignificant change of dielectric properties with sintering temperature. The *P–E* hysteresis loops observed at –70 °C are of slim-loop type with small remanent polarization values, which confirmed relaxor ferroelectric behavior of PCN ceramics.

© 2008 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: A. Sintering; C. Dielectric properties; PCN

1. Introduction

Lead-based relaxor ferroelectrics, particularly lead magnesium niobate, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) belong to a technologically important class of complex $\text{Pb}(\text{B}''\text{B}''')\text{O}_3$ perovskite materials [1]. PMN has advantages of having broader operating temperature range, especially over the room temperature range. This is a direct result of a diffuse paraelectric–ferroelectric phase transition in the vicinity of room temperature. In addition, as a result of their unique microstructure features, PMN ceramics exhibit low loss and non-hysteretic characteristics [2]. However, little attention has been devoted to other lead-base relaxor ferroelectrics, $\text{Pb}(\text{A}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3$ (A is Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} or Zn^{2+} and B is Nb^{5+} or Ta^{5+}), discovered by Bokov and Myl'nikova [3], with the perovskite structure and the dielectric maximum temperature (T_m) lower than room temperature, except for that of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Although Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} have similar radii, the temperatures

at which spontaneous polarization occurs in $\text{Pb}(\text{A}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3$ differ [4].

Therefore, in this study, one of lesser studied ceramics in the $\text{Pb}(\text{A}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3$ system, i.e. $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PCN), is investigated. Earlier studies have shown interesting piezoelectric properties of PCN single crystal [3]. Another study also described electrical properties of PZT-PCN ceramics [4]. However, there has been no systematic investigation on the PCN ceramics. Therefore, this study will provide more information about this interesting ceramic. Synthesis method, physical properties, microstructure, dielectric and ferroelectric properties of these ceramics are discussed.

2. Experimental procedure

PCN ceramics were prepared from starting CoNb_2O_6 (or CN) and PbO powders by a conventional mixed-oxide method. CN powders were obtained from the columbite method, while PCN powders were prepared by a simple mixed-oxide method. To obtain the perovskite-phase PCN, the cobalt niobate (CoNb_2O_6) powders were first prepared by mixing CoO (99.9%) and Nb_2O_5 (99.9%) powders in the proper proportion

* Corresponding author.

E-mail address: muangjaiunruan@yahoo.com (M. Unruan).

id vibro-milling for 1 h. After drying, the mixtures were sintered at 1100 °C for 4 h to yield so-called columbite powders (CoNb_2O_6). Subsequently, the columbite powders were mixed with PbO (99.9%) by the vibro-milling method and sintered at 950 °C for 4 h to form the perovskite-phase PCN powders. Then PCN powders were pressed hydraulically to form disc-shaped pellets 8 mm in diameter and 2 mm in thickness, with 3 wt% polyvinyl alcohol as a binder. The pellets were placed in the alumina crucible. Finally, for optimization purposes, the pellets were sintered at 1050, 1100, 1150 and 1200 °C for 2 h. Optimum sintering conditions for all ceramics were established by identifying the conditions for maximizing both the bulk density and the yield of perovskite. The phase formation of the sintered ceramics was studied by X-ray diffraction (XRD) technique. The densities of sintered specimens were measured by Archimedes method. The microstructure analyses were undertaken by scanning electron microscopy (SEM: JEOL Model JSM 840A). The grain size was determined from SEM-micrographs by a linear intercept method.

Before studying the dielectric properties, the specimens were sanded to obtain parallel face. After coating with silver paint as electrode at the faces, the specimens were heated at 750 °C for 2 min to ensure contact between the electrode and the surface of the ceramic. The dielectric properties were measured by LCR-meter at temperatures between -125 and 50 °C with a frequency of 1 kHz. The dielectric constant was then calculated from a parallel-plate capacitor equation, e.g. $\epsilon_r = Cd/\epsilon_0 A$, where C is the capacitance of the specimens, d and A are, respectively, the thickness and the area of the electrode and ϵ_0 is the dielectric permittivity of vacuum ($8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$). Finally, the polarization–electric field (P – E) hysteresis loops at -70 °C were obtained using a standardized ferroelectric tester system (KT66A) at a frequency of 4 Hz.

Results and discussion

The phase formation behavior of the sintered ceramics is revealed by an XRD method. The XRD patterns are presented in Fig. 1, with the corresponding JCPDS pattern also shown. In general, the strongest reflections apparent in the majority of the XRD patterns indicate the formation of lead cobalt niobate phases. These can be matched with JCPDS file number 04-002-

Table 1
Characteristics of PCN ceramics

Sintering temperature (°C)	Relative density (%)	Average grain size (μm)	Dielectric properties	
			ϵ_{max}	$\tan \delta$
1050	89.39	1.83	2178	0.0594
1100	95.05	4.11	2657	0.0592
1150	95.16	6.35	2673	0.0578
1200	94.10	4.58	2248	0.0507

0416 for the $\text{Pb}(\text{Co}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})\text{O}_3$. Based on the JCPDS file, the optimum sintering temperature for the formation of a high purity PCN phase was found at 1050 and 1100 °C. The PCN ceramics sintered at 1150 °C showed a small peak of pyrochlore near $2\theta \sim 30^\circ$, while the peak of PCN ceramics sintered at 1200 °C at $2\theta \sim 22^\circ$ disappeared.

The relative densities of PCN ceramics sintered at different temperatures are listed in Table 1. It is clear that the density usually increases with increasing sintering temperature. This is believed to be a result of more completed solid-state reactions at higher sintering temperatures. However, it is also observed that at very high temperature the density begins to decrease. Lead-loss is generally accepted to be the reason for the decreasing density [5,6].

The SEM-micrographs of fractured surfaces of all PCN ceramics are shown in Fig. 2. PCN ceramic, sintered at 1050 °C, has small grain size with variation in grain shape. However, the other ceramics exhibit different morphology showing a possible pyrochlore formation (with pyramidal-shaped grains) and also over-sintered specimens. Table 1 also shows that the average grain size of PCN ceramics sintered at 1050 °C is relatively small, as compared to those sintered at higher temperatures. The average grain size seems to increase with increasing sintering temperatures. However, it is also observed that at very high temperature, the grain size begins to decrease, which is similar to the trend observed for the density.

Temperature dependencies of the dielectric constant (ϵ_r), as calculated from the capacitance of the sample and its geometry, and dielectric loss ($\tan \delta$) were measured continuously by increasing temperature from -125 to 50 °C. The temperature dependence of the dielectric constant and dielectric loss for the PCN ceramics are plotted in Fig. 3. As the measuring temperature increases, the maximum dielectric constant (ϵ_{max}) appear at -30 °C, this temperature is called dielectric maxima temperature (T_m). There is also insignificant change of ϵ_{max} with different sintering temperatures. The dielectric loss shows only very small decrease with decreasing temperature below the T_m and its value is much higher than that above the temperature of maximum dielectric constant. A strongly diffused dielectric peak is characteristic of ferroelectric relaxors. Frequency-dependent dielectric properties below T_m (not shown here) are also observed, further indicating relaxor behavior of PCN ceramics. Based on X-ray diffraction analysis, density data, SEM-micrograph, and dielectric properties, the optimum sintering temperature for a high purity PCN ceramic is found to be about 1050 and 1100 °C.

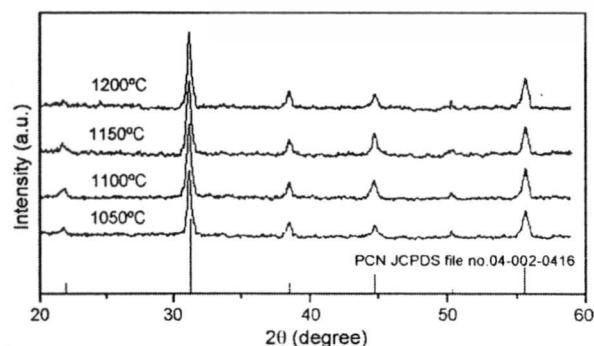


Fig. 1. XRD diffraction patterns of the sintered PCN ceramics.

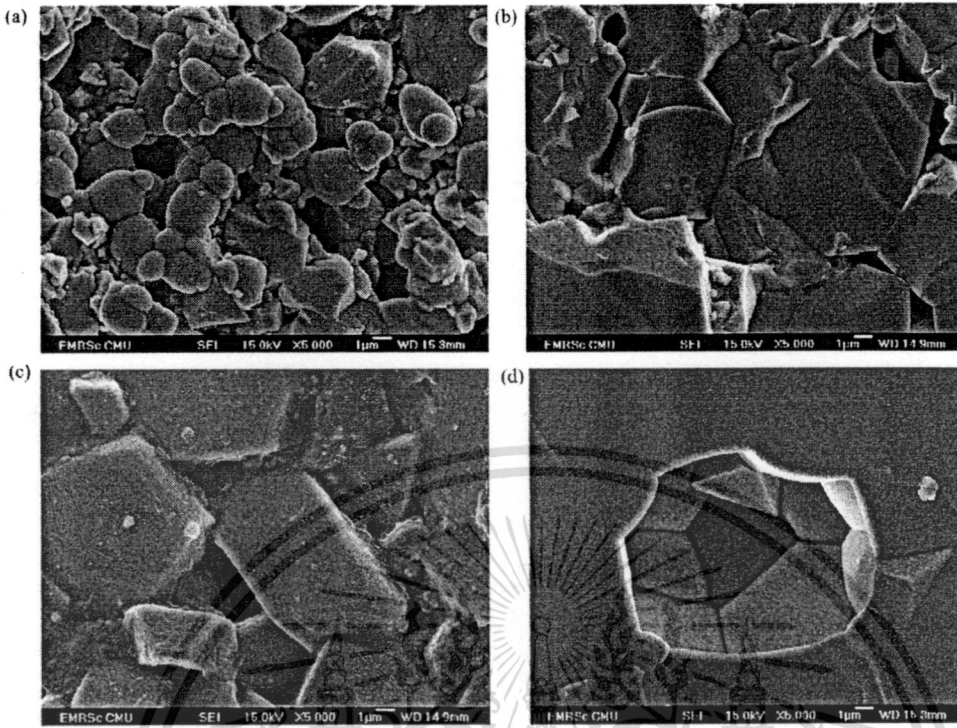


Fig. 2. SEM-micrographs of PCN ceramics at different sintering temperature: (a) 1050 °C; (b) 1100 °C; (c) 1150 °C; (d) 1200 °C.

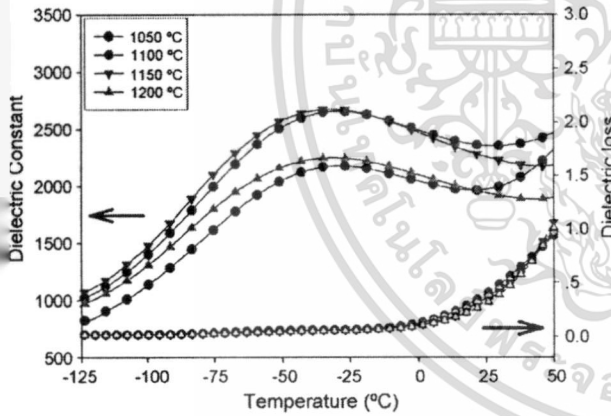


Fig. 3. Temperature dependence of dielectric properties of PCN ceramics at 1 kHz.

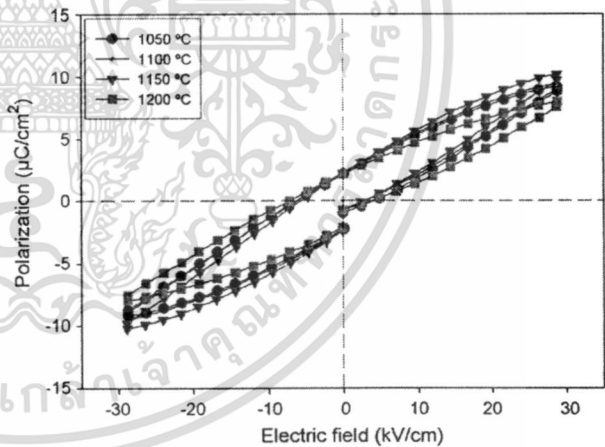


Fig. 4. P - E hysteresis loops of PCN ceramics measured at -70 °C and frequency 50 Hz.

The hysteresis loops at -70 °C of PCN ceramics sintered at different temperatures are shown in Fig. 4. It can be seen that slim P - E loops with small remanent polarization values are generally obtained for all ceramics. The slim-loop nature of the P - E curves suggests that most of the aligned dipole moments switch back to a randomly oriented state upon removal of the field. This behavior has previously been observed in ferroelectric relaxors [7]. In relaxor ferroelectric materials, micro to macro-domain transition occurs. In the absence of any external field, the domain structure of relaxor ferroelectrics contains randomly oriented micropolar

regions. However, when an electric field is applied, the micro-domains orient along the field direction and the macro-domains occur [7]. The P - E loops observed here also support that the PCN ceramics exhibit relaxor ferroelectric behavior.

4. Conclusions

In this study, PCN ceramics were prepared by the columbite precursor method. The PCN ceramics with perovskite structure and a high purity single phase were obtained. The optimum

sintering temperature for the formation of a high purity PCN phase was found to be at 1050 and 1100 °C. Density of these ceramics increases with increasing sintering temperature. However, at very high temperature the density begins to decrease. There is insignificant change of dielectric properties with different sintering temperatures. The samples exhibit a relaxor behavior around the maximum dielectric constant, characterized by a strongly diffused dielectric peak. The hysteresis loops at -70 °C show slim *P-E* loops with small remanent polarization values. This behavior has been observed in ferroelectric relaxors.

Acknowledgements

This work is supported by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE), and Royal Golden Jubilee (RGJ) Ph.D. Program. Additional supports from the Faculty of Science and Graduate School of Chiang Mai University are gratefully acknowledged.

References

- [1] K. Vladimír, B. Jaroslav, Microstructure and electrical response of 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ relaxor ceramics, *Ceramics-Silikaty* 47 (1) (2003) 8–12.
- [2] L.E. Cross, Relaxor ferroelectrics, *Ferroelectric* 76 (1987) 241–267.
- [3] V.A. Bokov, I.E. Myl'nikova, Piezoelectric properties of new compound single crystal with perovskite structure, *Fiz. Tverd. Tela* 2 (11) (1960) 2728–2732.
- [4] T. Kudo, T. Yazaki, F. Naito, S. Sugaya, Dielectric and piezoelectric properties of Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ solid solution ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1969) 326–328.
- [5] V. Koval, C. Alemany, J. Briancin, H. Brunckova, K. Saks, Effects of PMN modification of structure and electrical response of xPMN-(1-x)PZT ceramic systems, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 1157–1166.
- [6] J.H. Park, K.H. Yoon, D.H. Kang., Dielectric and electrical properties of preferentially (111) oriented Zr-rich 0.1Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.9Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films by chemical solution deposition, *Thin Solid Films* 396 (2001) 84–89.
- [7] A. Peláiz-Barranco, I. González-Carmenate, F. Calderón-Piñar, Relaxor behavior in PZN-PT-BT ferroelectric ceramics, *Solid State Commun.* 134 (2005) 519–522.





Synthesis and properties of $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics

Muangjai Unruan^a, Naratip Vittayakorn^b, Rewadee Wongmaneeruang^a,
Anurak Prasatkhetragarn^a, Supon Ananta^a, Rattikorn Yimnirun^{a,*}

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

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

Received 7 June 2007; received in revised form 3 November 2007; accepted 11 November 2007

Abstract

In this study, $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ or PCN ceramics have been produced by sintering PCN powders synthesized from lead oxide (PbO) and cobalt niobate (CoNb_2O_6) with an effective method developed for minimizing the level of PbO loss during sintering. Attention has been focused on relationships between sintering conditions, phase formation, density, microstructural development, dielectric and ferroelectric properties of the sintered ceramics. The densities of sintered PCN ceramics increased with increasing sintering temperature. However, it was observed that at too high temperature the density began to decrease. Change of dielectric properties with sintering temperature also followed the same trend as the density. Based on X-ray diffraction analysis, density data, SEM micrograph, and dielectric properties, the optimum sintering temperature for a high purity PCN ceramic was found to be about 1100 and 1150 °C. A strongly diffused dielectric peak also showed a typical characteristic of ferroelectric relaxors. The P–E hysteresis loops observed at –70 °C were of slim-loop type with small remnant polarization values, which confirmed relaxor ferroelectric behavior of PCN ceramics.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Dielectric properties; Sintering; PCN

1. Introduction

Lead-base relaxor ferroelectrics, particularly lead magnesium niobate, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) belong to a technologically important class of complex $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ perovskite materials [1]. PMN has advantages of having broader operating temperature range, especially over the room temperature range. This is a direct result of a diffuse paraelectric–ferroelectric phase transition in the vicinity of room temperature. In addition, as a result of their unique microstructure features PMN ceramics exhibit low loss and non-hysteretic characteristics [2]. However, little attention has been devoted to the other lead-base relaxor ferroelectrics, $\text{Pb}(\text{A}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3$ (A is Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} or Zn^{2+} and B is Nb^{5+} or Ta^{5+}), discovered by Bokov and Mylnikova [3], with the perovskite structure and the dielectric maxima temperature (T_m) lower than room temperature except for that of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Although Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} have similar radii, the temperatures at which

spontaneous polarization occurs in $\text{Pb}(\text{A}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3$ differ [4].

Therefore, in this study one of lesser studied ceramics in the $\text{Pb}(\text{A}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3$ system, i.e. $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PCN) is investigated. Synthesis method, physical properties, microstructure, dielectric and ferroelectric properties of the ceramic are discussed.

2. Experimental method

PCN ceramics were prepared from starting PbO and CoNb_2O_6 (or CN) powders by a conventional mixed oxide method. CN powders were obtained from the columbite method [5], while PCN powders were prepared by a simple mixed oxide method. To obtain the perovskite-phase PCN, the cobalt niobate (CoNb_2O_6) powders were first prepared by mixing CoO (99.9%) and Nb_2O_5 (99.9%) powders in the proper proportion and vibro-milling for 1 h. After drying, the mixtures were calcined at 1100 °C for 4 h to yield so-called columbite powders (CoNb_2O_6). Subsequently, the columbite powders were mixed with PbO (99.9%) by the vibro-milling method and calcined at 950 °C for 4 h to form the perovskite-phase PCN powders. Then PCN powders were pressed hydraulically to form disc-shaped pellets 8 mm in diameter and 2 mm thick, with 3 wt% polyvinyl alcohol as a binder. The pellets were placed in the alumina crucible. Finally, for optimization purposes the pellets were sintered at 1050, 1100, 1150 and 1200 °C for 2 h. The phase formation of the sintered ceramics was studied by the X-ray diffraction (XRD) technique. The densities of sintered spec-

* Corresponding author. Tel.: +66 53 943 367; fax: +66 53 943 445.
E-mail address: rattikornyimnirun@yahoo.com (R. Yimnirun).

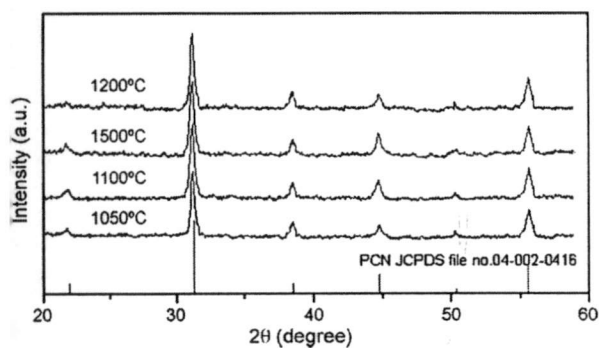


Fig. 1. XRD diffraction patterns of the sintered PCN ceramics.

ens were measured by Archimedes method. The microstructure analyses were undertaken by scanning electron microscopy (SEM: JEOL Model JSM 840A). The grain size was determined from SEM micrographs by a linear intercept method.

Before studying the dielectric properties, the specimens were lapped to obtain parallel faces. After coating with silver paint as electrode on the faces, specimens were heated at 750 °C for 12 min to ensure contact between the electrode and the surface of the ceramic. The dielectric properties (dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan \delta$)) were measured at temperatures between 20 and 50 °C. The capacitance was measured with a HP4284A LCR meter in connection with a Delta Design 9023 temperature chamber and a sample holder (Swegian Electroceramics). The dielectric constant (ϵ_r) was then calculated from a parallel-plate capacitor equation, e.g. $\epsilon_r = Cd/\epsilon_0 A$, where C is the capacitance of the specimens, d and A are, respectively, the thickness and the area of the electrode and ϵ_0 is the dielectric permittivity of vacuum ($8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$). Finally, the polarization–electric field (P–E) hysteresis loops at –70 °C were measured using a standardized ferroelectric tester system (RT66A) with driving frequency of 4 Hz.

Results and discussion

The phase formation behavior of the sintered ceramics is analyzed by an XRD method. The XRD patterns are presented in Fig. 1, with the corresponding JCPDS pattern also shown. In general, the strongest reflections apparent in the majority of the XRD patterns indicate the formation of perovskite lead cobalt niobate phase. These can be matched with JCPDS file number 04-002-0416 for the $\text{Pb}(\text{Co}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})\text{O}_3$. Based on the XRD analysis, the optimum sintering temperature for the formation of a high purity PCN phase was found at 1050 °C.

The densities of PCN ceramics sintered at different temperatures are listed in Table 1. It is clear that the density usually increases with increasing sintering temperature. This is believed

to be a result of more completed solid-state reactions at higher sintering temperatures. However, it is also observed that at too high temperature the density begins to decrease. Lead-loss is generally accepted to be the reason for the decreasing density [6].

The SEM micrographs of fractured surfaces of all PCN ceramics are shown in Fig. 2. PCN ceramic sintered at 1050 °C has small grain size with variation in grain shape. However, the other ceramics exhibit different morphology showing a possible pyrochlore formation (with pyramidal-shaped grains) and also over-sintered specimens. Table 1 also shows that the average grain size of PCN ceramics sintered at 1050 °C is relatively small, as compared to those sintered at higher temperatures. The average grain size increases with increasing sintering temperatures. However, it is also observed that at very high temperature the grain size begins to decrease, which is similar to the trend observed for the density. Change of dielectric properties with sintering temperature also followed the same trend as the density. The dielectric constant reaches maximum values at sintering temperature of 1150 °C.

Temperature and frequency dependencies of ϵ_r , as calculated from the capacitance of the sample and its geometry, and $\tan \delta$ were measured continuously by increasing temperature from –120 to 50 °C and frequency range from 100 Hz to 100 kHz. The temperature dependence of ϵ_r and $\tan \delta$ for the PCN ceramics are plotted in Fig. 3. As the measuring temperature increases the maximum dielectric constant (ϵ_{max}) appears at –30 °C, this temperature is called dielectric maxima temperature (T_m). It should be noticed that T_m obtained in this study is different from previous studies [3,7–9], which reported T_m of –70 °C for single crystal PCN and stress-dependent T_m for PCN ceramics ranging from –20 to –50 °C. It could be said that the T_m values obtained in this study fall within the previously reported values. This is because in this current study the dielectric properties, which are used to determine T_m , of the PCN ceramic were measured under compressive stress from a rather heavy sample holder used in the measurement system. In addition, the ceramics may also contain internal residual stress. Therefore, the T_m values obtained in this study are slightly lower than the previously reported value under stress-free condition. There is also insignificant change of T_m with different sintering temperatures. The $\tan \delta$ shows only very small decrease with decreasing temperature below the T_m and $\tan \delta$ becomes very high above the temperature of maximum dielectric constant. Based on X-ray diffraction analysis, density data, SEM micrograph, and dielectric properties, the optimum sintering

Table 1
Characteristics of PCN ceramics

Sintering temperature (°C)	Density (g/cm ³)	Average grain size (μm)	Dielectric properties	
			ϵ_{max}	$\tan \delta$
1050	7.58	1.83	2178	0.0594
1100	8.06	4.11	2657	0.0592
1500	8.07	6.35	2673	0.0578
1200	7.98	4.58	2248	0.0507

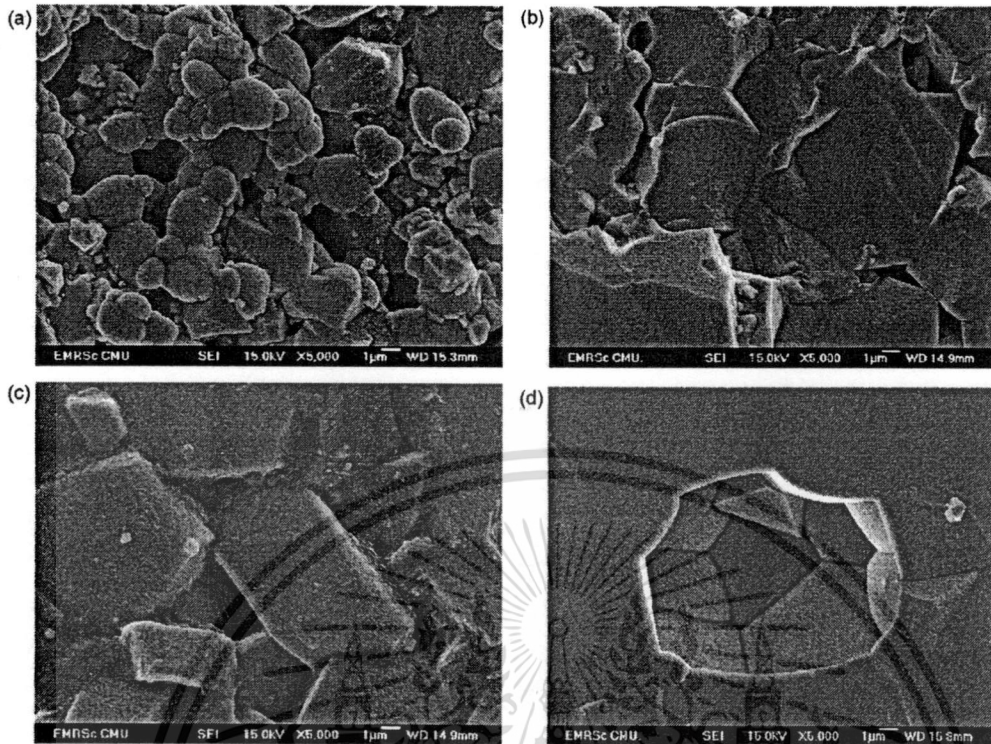


Fig. 2. SEM micrographs of PCN ceramics at different sintering temperature: (a) 1050 °C; (b) 1100 °C; (c) 1150 °C; and (d) 1200 °C.

temperature for a high purity PCN ceramic is found to be about 100 and 1150 °C.

A strongly diffused dielectric peak is characteristic of ferroelectric relaxors. Frequency-dependent dielectric properties below T_m are also observed (Fig. 4.), further indicating relaxor behavior of PCN ceramics. However, one would expect to see a strong shift in T_m with frequency, as expected for typical relaxors, such behavior is not clearly visible because very high $\tan \delta$ above T_m causes ϵ_r to increase rapidly.

The hysteresis loops at -70°C of PCN ceramics sintered at different temperatures are shown in Fig. 5. It can be seen that slim P–E loops with small remnant polarization values are

generally obtained for all ceramics. The slim-loop nature of the P–E curves suggests that most of the aligned dipole moments switch back to a randomly oriented state upon removal of the field. This behavior has previously been observed in ferroelectric relaxors [10]. In relaxor ferroelectric materials, micro- to macro-domain transition occurs. In the absence of any external field, the domain structure of relaxor ferroelectrics contains randomly oriented micropolar regions. However, when an electric field is applied, the micro-domains orient along the field direction and the macro-domains occur [10]. The P–E loops observed here also support that the PCN ceramics exhibit relaxor ferroelectric behavior.

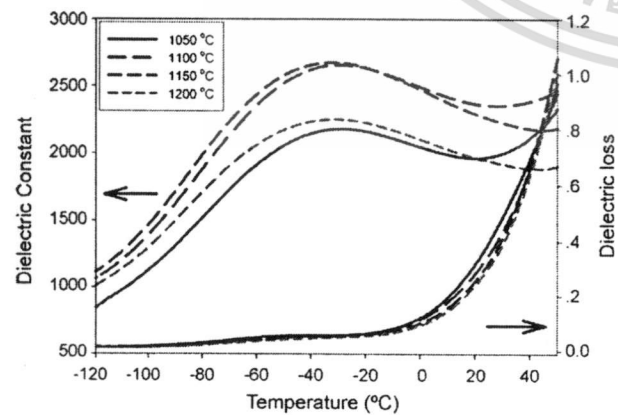


Fig. 3. Temperature dependence of dielectric properties of PCN ceramics at 1 kHz.

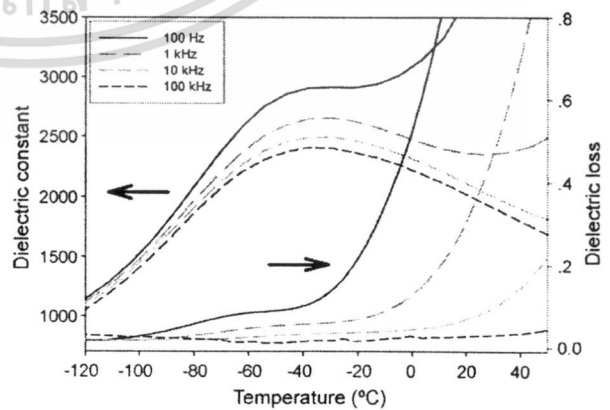


Fig. 4. Temperature and frequency dependence of dielectric properties of PCN ceramic sintered at 1100 °C.

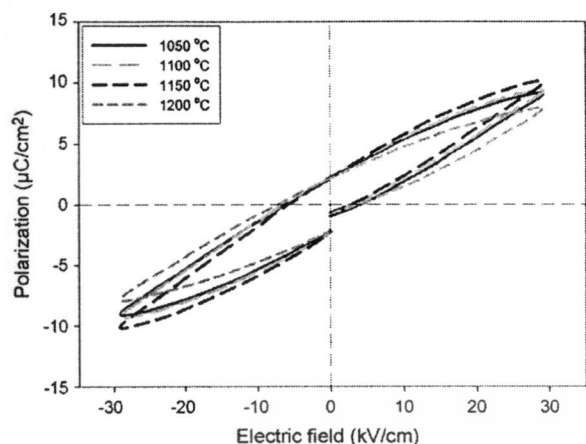


Fig. 5. P–E hysteresis loops of PCN ceramics measured at -70°C (4 Hz).

Conclusions

In this study, PCN ceramics were prepared by the columbite precursor method. The PCN ceramics with perovskite structure and a high purity single phase are obtained. Density of these ceramics increases with increasing sintering temperature. However, at too high temperature the density begins to decrease. Change of dielectric properties with sintering temperature also follows the same trend as the density. Based on X-ray diffraction analysis, density data, SEM micrograph, and dielectric properties, the optimum sintering temperature for a high purity PCN

ceramic is found to be about 1100 and 1150°C . The samples exhibit a relaxor behavior around the maximum dielectric constant, characterized by a strongly diffused dielectric peak at -30°C . The hysteresis loops measured at -70°C show slim P–E loops with small remnant polarization values. This behavior has been observed in ferroelectric relaxors.

Acknowledgments

This work is supported by the Thailand Research Fund (TRF) and Commission on Higher Education (CHE). Additional supports from the Faculty of Science and Graduate School of Chiang Mai University are gratefully acknowledged.

References

- [1] K. Vladimír, B. Jaroslav, *Ceramics-Silikaty* 47 (2003) 8.
- [2] L.E. Cross, *Ferroelectrics* 76 (1987) 241.
- [3] V.A. Bokov, I.E. Mylnikova, *Sov. Phys. Solid State (Eng. Transl.)* 2 (1961) 2428.
- [4] T. Kudo, T. Yazaki, F. Naito, S. Sugaya, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1969) 326.
- [5] S.L. Swartz, T.R. Shrout, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 1245.
- [6] R. Yimnirun, S. Ananta, P. Laoratanakul, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 3225.
- [7] Landolt-Bornstein, in: T. Mitsui, S. Nomura (Eds.), *Ferroelectrics and Related Substances*, vol. 16, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- [8] Y. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 5328.
- [9] T. Huchiga, S. Fujimoto, N. Yasuda, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 20 (1987) 1291.
- [10] A. Peláiz-Barranco, I. González-Carmenate, F. Calderón-Piñar, *Solid State Commun.* 134 (2005) 519–522.



Development of perovskite and phase transition in lead cobalt niobate modified lead zirconate titanate system

Naratip Vittayakorn ^{a,*}, Supamas Wirunchit ^a, Sakda Traisak ^a,
Rattikorn Yimnirun ^b, Gobwut Rujijanagul ^b

^a Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

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

Received 19 December 2006; received in revised form 28 May 2007; accepted 15 June 2007

Available online 29 June 2007

Abstract

Ferroelectric lead zirconate titanate–lead cobalt niobate ceramics with the formula $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ where $x=0.0-0.5$ were fabricated using a high temperature solid-state reaction method. The formation process, the structure and homogeneity of the obtained powders have been investigated by X-ray diffraction method as well as the simultaneous thermal analysis of both differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry analysis (TGA). It was observed that for the binary system $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, the change in the calcination temperature is approximately linear with respect to the PCoN content in the range $x=0.0-0.5$. In addition, X-ray diffraction indicated a phase transformation from a tetragonal to a pseudo-cubic phase when the fraction of PCoN was increased. The dielectric permittivity is remarkably increased by increasing PCoN concentration. The maximum value of remnant polarization P_r ($25.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) was obtained for the 0.5PZT–0.5PCoN ceramic. © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

CS: 77.22.-d; 77.80.Bh; 77.84.Dy; 61.10.Nz; 77.80.Dj

Keywords: Ferroelectric; Relaxor ferroelectric; Perovskite

Introduction

Since the late 1960s, lead titanate/lead zirconate ceramic generally known as $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ or PZT, near the tetragonal–rhombohedral morphotropic phase boundary has been considered an important material for a wide range of piezoelectric, pyroelectric and ferroelectric device applications such as transducers, computer memory and display and pyroelectric sensors [1,2]. Most commercial PZT ceramics are thus designed in the vicinity of the morphotropic phase boundary (MPB) with various doping in order to achieve optimum properties [1,2]. Recently, many

piezoelectric ceramic materials have been developed from binary systems containing a combination of relaxor and normal ferroelectric materials [3] which yield high dielectric permittivities {e.g. $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{–PbTiO}_3$ (PZN–PT) [4,5], $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{–Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT–PNN) [6]}, excellent piezoelectric coefficients {e.g. $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{–PbTiO}_3$ (PZN–PT) [4,5], $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{–Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN–PZT) [7], $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{–PbTiO}_3$ (PSN–PT) [8,9]}, and high pyroelectric coefficients {e.g. $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{–PbTiO}_3\text{–PbZrO}_3$ (PNN–PT–PZ) [10]}.

Lead cobalt niobate ($\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, PCoN) is a typical relaxor ferroelectric characterized by a high dielectric constant, a broad diffuse phase transition near -70°C and low firing temperature [11]. Though the paraelectric–ferroelectric transition temperature of PCoN is below room temperature, it can be easily shifted upward with the

*Corresponding author. Tel.: +66 89 700 2136; fax: +66 2 326 4415.
E-mail address: naratipcmu@yahoo.com (N. Vittayakorn).

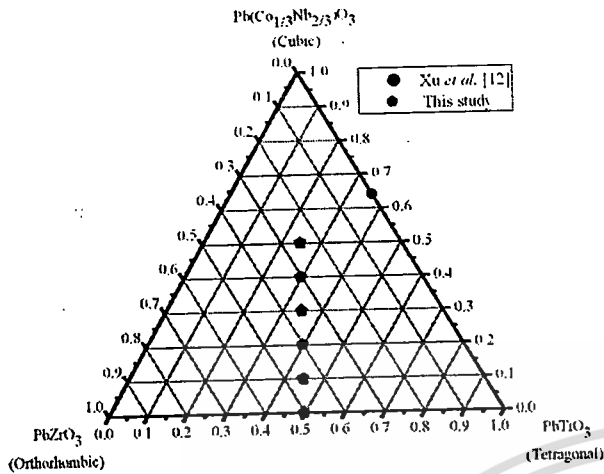


Fig. 1. Compositions studied in the PbTiO_3 – PbZrO_3 – $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ternary system.

addition of PbTiO_3 (PT), which is a normal ferroelectric compound with a phase transition at 490°C . So the PCoN -based relaxors are one of the most attractive materials for multilayer ceramic capacitors and electrostrictive actuators [2].

Since PCoN is a relaxor ferroelectric with a broad dielectric peak near $T_c \approx -70^\circ\text{C}$ and PZT ($\text{Zr}/\text{Ti} = 50/50$) is a normal ferroelectric with a sharp maximum permittivity at $T_c \approx 390^\circ\text{C}$, the curie temperature in PZT – PCoN system can be engineered over a wide range of temperature by controlling the amount of PCoN in the system. However, the PZT – PCoN ceramics have not been obtained as yet. Fig. 1 schematically shows the pseudo-ternary composition range which was studied in this work compared with other studies [2]. In order to get more information about combination of relaxor and normal ferroelectric materials and to recognize the properties of PZTCoN ceramics, this paper attempted to carry out the synthesis of the quasi-binary solid solution $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, with $x = 0.0$ – 0.5 using a solid-state reaction method and to report some properties of obtained ceramics.

2. Experimental

Ceramics of $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT – PCoN) with $x = 0$ – 0.5 were synthesized using the solid-state reaction method. The CoO (99.9%), Nb_2O_5 (99.9%), PbO (Fluka, >99% purity) TiO_2 (99.8%) and ZrO_2 (99%) were mixed and milled in ethyl alcohol for 18 h using a ball-milling. After drying at 120°C for 2 h, the reaction of the uncalcined powders taking place during heat treatment was investigated by differential thermal analysis (DTA; Shimadzu) and thermogravimetry analysis (TGA; Shimadzu), using a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in air from room temperature up to 1400°C . Based on the TG–DTA results, the mixture was calcined at various temperatures ranging from 650 to 900°C , dwell times 4 h and

heating/cooling rates ranging $20^\circ\text{C}/\text{min}$, in closed alumina crucible, in order to investigate the perovskite phase formation. The calcined powders, with polyvinyl alcohol (PVA) added as binder, were pressed into pellets of 15 mm diameter and ~ 2 mm thickness, which were then sintered at 1100 – 1200°C in Pb -atmosphere for 4 h in a closed alumina crucible. X-ray diffraction (XRD; Philips PW 1729 diffractometer) using $\text{Cu K}\alpha$ radiation was used to determine the phases formed and optimum firing temperatures for the formation of desired phase. For measuring the dielectric and ferroelectric characteristics, the specimens were polished to 1 mm thickness. After ultrasonic cleaning in ethanol bath, silver-paste was coated on the polished samples on both sides by the screen printing method, and then subsequently, fired at 650°C for 30 min. For the dielectric properties measurement, capacitance was measured at 1 kHz using an automated measurement system consisted of an LCR meter (HP-4284, Hewlett–Packard Inc.). The dielectric constant is then calculated from $\epsilon_r = Cd/\epsilon_0 A$, where C is the capacitance of the sample, d and A are the thickness and the area of the electrode, respectively, and ϵ_0 is the dielectric permittivity of vacuum (8.854×10^{-12} F/m). The ferroelectric hysteresis loop parameters were measured with aid of a home-built Sawyer–Tower circuit.

3. Results and discussion

The TG–DTA simultaneous analysis of a powder mixed in the stoichiometric proportions of PZT – PCoN is illustrated in Fig. 2. In the temperature range from room temperature to $\sim 350^\circ\text{C}$, the sample shows both exothermic and endothermic peaks in the DTA curve, in consistent with a slight drop in weight loss at the same temperature range. These observations can be attributed to the decomposition of the organic species from the milling process [12,13]. The different temperature, intensities, and shapes of the thermal peaks probably are related to the different natures of the organic species and consequently, caused

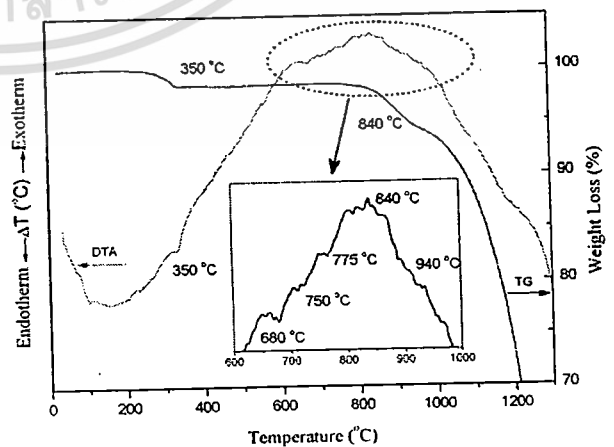


Fig. 2. DTA–TG curves for the mixture of PZT – PCoN powder.

by the removal of species differently bounded in the network [13]. In the temperature range 650–900 °C, both exothermic and endothermic peaks are observed in the DTA curve. The enlarged zone of this DTA curve shows that the endothermic peak at ~750 °C should be correlated to the phase transition of perovskite structure, because no weight loss could be found in the TG curve and that is also in accordance to literature data [14,15]. The last endothermic peak centered at ~840 °C may be caused by the decomposition of lead oxide. As a result, crystallization of PZT–CoN powders is established above ~750 °C. Further increase in temperature or heating time will promote crystallization of perovskite phase powders. These data were used to define the range of temperatures (650–950 °C) for XRD investigation. To study the phase development with increasing calcination temperature, all compositions were calcined at various temperatures for 4 h in air with constant heating/cooling rates of 20 °C/min, followed by phase analysis using XRD technique.

XRD patterns of the calcined 0.7PZT–0.3PCoN powders at different calcination temperatures are illustrated in Fig. 3. The XRD results show that the pyrochlore phase $(\text{Pb}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2)$ pyrochlore phases was dominant at calcination temperatures below 700 °C. In the work by Chen et al. [2] it was reported that in the lead–niobium pyrochlore system the cubic $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, pyrochlore phase (ICDD No. 25–443) forms first around 580 °C. At higher temperatures, it transforms to $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, (ICDD No. 40–828) and finally to $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, (ICDD No. 30–712) with increased calcination temperatures. At 700 °C, the pyrochlore phase began to decrease and disappeared completely at 800 °C. The yield of the perovskite phase increased significantly until at 750 °C, a single-phase of perovskite phase was formed. The studies also reflect the growth of crystallinity in the powders with the increasing heat-treatment temperatures. The results of the X-ray diffraction measurement support the DTA observation (Fig. 2) that the perov-

skite phase is formed at approximately 750 °C. The relationship between the relative content of perovskite phase and the calcination temperature is illustrated in Fig. 4. The relative content of perovskite phase is calculated based on the value of $(I_{\text{Pe}(110)}/(I_{\text{Pe}(110)} + I_{\text{Py}(222)}))$, where $I_{\text{Pe}(110)}$ and $I_{\text{Py}(222)}$ indicate the intensity of the (110) diffraction peak of perovskite phase and the intensity of the (222) diffraction peak of the pyrochlore phase, respectively. Based on the XRD data obtained here together with the % phase perovskite, it may be concluded that the change in the calcination temperature is approximately linear with respect to the PCoN content in the range $x = 0.0$ – 0.5 . With an increase in x , the calcination temperature shifts up to high temperatures. The XRD patterns of $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ceramics with various x values are shown in Fig. 5. The patterns show single-phase perovskite-structured ceramics with $x \leq 0.4$. Evidence for the pyrochlore or other second phases was not detected in the patterns. Pyrochlore peaks, identified with “*” in Fig. 5, were found in the samples with $x = 0.5$. These results indicated that the presence of PCoN in the solid solution decreases the structural stability of PZT perovskite phase by its tolerance factor and electronegativity [16].

The PbZrO_3 – PbTiO_3 phase diagram predicts that at room temperature $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ falls within the tetragonal phase field near the MPB. The crystal symmetry for pure PCoN is cubic at room temperature. Below $T_{\text{max}} \approx -70$ °C, the symmetry changes to rhombohedral. Therefore, with increasing x the crystal symmetry should change due to the effects of the increased PCoN fraction and the decrease in T_C . It is well known that in the pseudo-cubic phase, the {200} profile will show a single narrow peak because all the planes of {200} share the same lattice parameters, while in the tetragonal phase, the {200} profile should be split into two peaks with the intensity height of the former being half of the latter because the

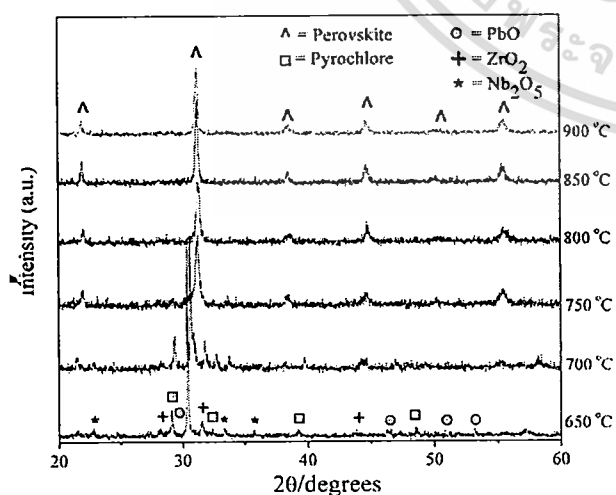


Fig. 3. XRD patterns of 0.7PZT–0.3PCoN powder calcined at various temperature for 4 h.

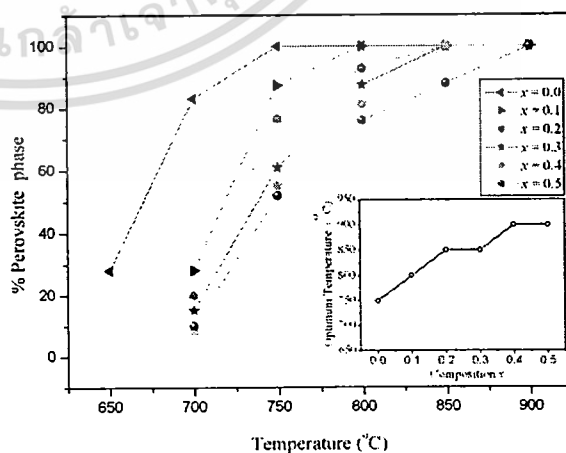


Fig. 4. Percentage of perovskite phase as a function of calcinations temperature for $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ powder.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

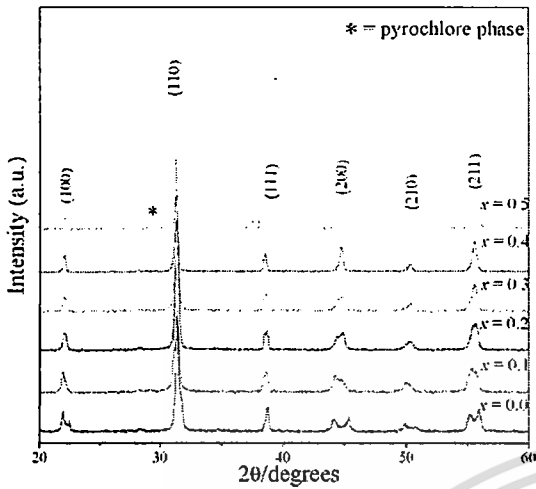


Fig. 5. XRD patterns of $(1 - x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ceramics.

The ceramics with $x = 0.50$ exist as pseudo-cubic phase revealed by the single $(200)_R$ peak. It is interesting to note that the influence of the addition of $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ on the phase transition of the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ system is similar to that of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ systems [6,17–19].

The dielectric properties of $(1 - x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$, $x = 0.0-0.5$ are illustrated in Fig. 7. With increasing concentration of PCoN, the dielectric constant tends to increase. The effect of increasing the dielectric constant at room temperature with increasing PCoN content is interpreted to be due to the possibility of the decrease of the transition temperature to near room temperature. Because of when PCoN is added into PZT, the transition temperature of the PZT-PCoN ceramics are shifted towards the room temperature; hence the dielectric properties measured at room temperature are increased. Other authors have reported a similar behavior [6,20]. Fig. 8 shows the saturated loops of $0.9\text{PZT}-0.1\text{PCoN}$ samples with difference electric fields strengths. It is clearly evident that the shape of hysteresis varies greatly with the electric fields strength. At 5 kV/cm electric fields strength, a near-linear relationship of P-E is observed. This result is due to the fact that the electric field is not large enough to switch any domains. At 10 kV/cm electric fields, the polarization nonlinearity is developed in both regions of the positive and negative fields. These results clearly demonstrate that the electric field strength of 10 kV/cm is of enough energy to constrain realignment of some domains in the direction of the applied fields. No evidence of pinning effect or asymmetric loop was detected in all electric fields strength. At 25 kV/cm electric field strength, the loop reveals fully developed symmetric hysteresis loop. This shows that the electric fields strength of 25 kV/cm has of enough energy to constrain realignment of all domains in the direction of the electric fields.

lattice parameters of (200) and (020) are the same but are slightly different from those of (002) .

Based on the careful XRD study of $\{200\}$ reflections in Fig. 6, we can find that a phase transformation from the tetragonal structure to the pseudo-cubic structure occurs with increasing PCoN content. The ceramics exist as tetragonal phase which is indicated by the splitting of $(002)_T$ and $(200)_T$ peaks in the 2θ range from 43.5° to 45.5° at $x = 0.10$. As PCoN content increases from $x = 0.1$ to 0.3 , the ceramics coexist as tetragonal and pseudo-cubic phase revealed by the coexistence of $(002)_T$ and $(200)_R$ peaks in the 2θ range from 43.5° to 45.5° . To a first approximation, it could be said that the composition with $x = 0.1-0.2$ is close to the morphotropic phase boundary (MPB) of the $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ system, where the structure of the PZT-PCoN compositions is gradually changing from tetragonal to pseudo-cubic. Electrical data described later further supports this assumption.

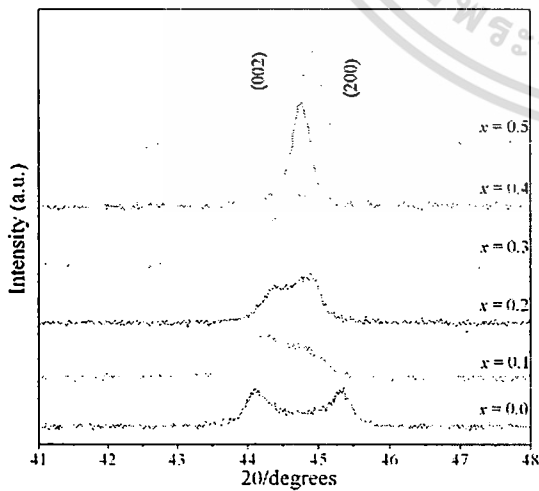


Fig. 6. XRD pattern of the (200) peak of $(1 - x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$, $x = 0.0-0.5$ ceramics.

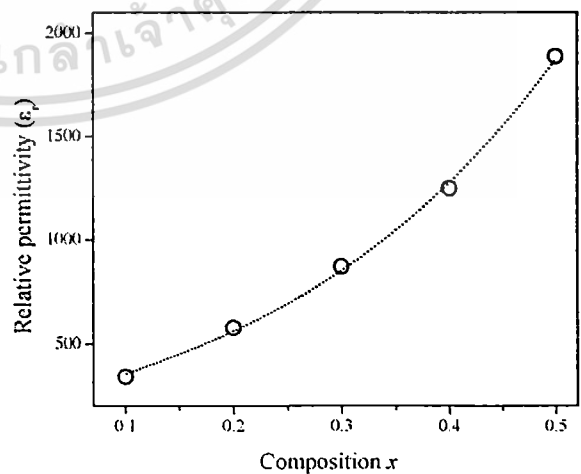


Fig. 7. Relative permittivity of $(1 - x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ as a function of compositions.

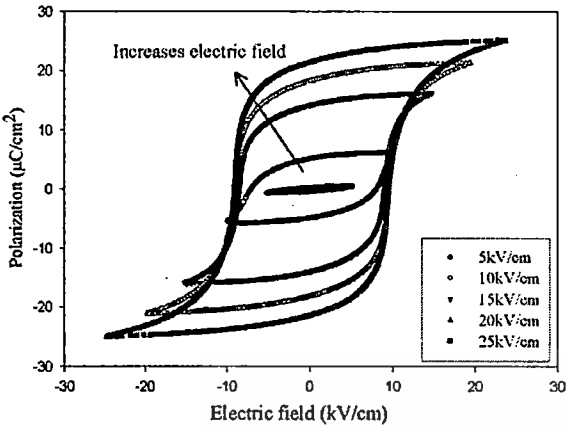


Fig. 8. Polarization of (1 - x)PZT-xPCoN ceramics with x = 0.1 as a function of electric fields.

Fig. 9 illustrates the *P*-*E* curves of the samples with *x* = 0.0, 0.1 and 0.5 measured at 25 kV/cm. All compositions show symmetry in shape and reveal rectangular hysteresis loops. From the fully saturated loops, the remanent polarization *P_r* and coercive field *E_c* were determined. The values of *P_r* and *E_c* for composition *x* = 0.1 are 21.4 μC/cm² and 9 kV/cm, respectively, whereas for composition *x* = 0.0 the remanent polarization *P_r* is 15.2 μC/cm². At composition 0.0 ≤ *x* ≤ 0.5, the hysteresis loop has a typical “square” form stipulated by switching of a domain structure in an electrical field, which is typical of a phase that contains long-range cooperation between dipoles. This is characteristic of a ferroelectric micro-domain state. Room temperature values of *P_r* are found to be ~15.2, 21.4 and 25.3 μC/cm² for composition *x* = 0.0, 0.1 and 0.5 samples, respectively. The results on other compositions are also listed Table 1.

It is seen that the samples with compositions *x* = 0.1 and 0.5 exhibit the highest saturation and remnant polarization among all the ceramics studied. As indicated by the above

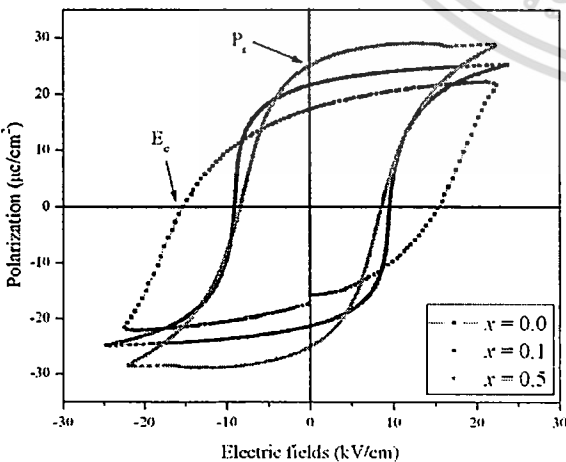


Fig. 9. Hysteresis loops of the (1 - x)PZT-xPCoN ceramics with *x* = 0.0, 0.1 and 0.5 measured at 25 kV/cm.

Table 1

Polarization hysteresis data as a function of *x* in the (1 - x)PZT-xPCoN system

Composition	<i>P_s</i> (μC/cm ²)	<i>P_r</i> (μC/cm ²)	<i>E_c</i> (kV/cm)
<i>x</i> = 0.0	19.3	15.2	16.7
<i>x</i> = 0.1	25.0	21.4	9.0
<i>x</i> = 0.2	10.1	9.5	9.7
<i>x</i> = 0.3	12.5	7.6	8.4
<i>x</i> = 0.4	13.9	8.6	9.8
<i>x</i> = 0.5	28.7	25.3	9.3

XRD, the composition with *x* = 0.1 contains both tetragonal and pseudo-cubic phases, so it should favor a strong ferroelectric effect due to the increased ease of reorientation during poling by transformation of a number of 180° domains into 90° ones. From the present results, it also can be revealed that the MPB coexisting in the tetragonal and pseudo-cubic phases in the present system is a broad composition region of *x* ~ 0.1, which exhibits high ferroelectric properties around the center of the MPB. Recent literature reviews [18,21] show that there are 2 MPBs in the PZT-PZN system; first, the separated tetragonal phase with rhombohedra phase at the composition 0.8PZT-0.2PZN and the second MPB showing transformation relaxor pseudo-cubic ferroelectric to normal pseudo-cubic ferroelectric at the composition 0.5PZT-0.5PZN [7]. It is interesting to note that the composition *x* = 0.5 in PZT-PCoN system may be attributed to the transition from normal ferroelectric to relaxor ferroelectric which is similar to the PZT-PZN and PZT-PNN system [6,7,21].

4. Conclusions

The effect of PCoN modification on the phase formation and transition mechanism of perovskite PZT-PCoN ceramics has been investigated for various chemical compositions. X-ray diffraction has indicated that except at *x* = 0.5, complete solid solutions occur across the entire compositional range of the (1 - x)Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃-xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ system. PZT ceramic was identified by XRD as a single-phase material with a perovskite structure having tetragonal symmetry, while the mixed compositions showed a gradual change from tetragonal to pseudo-cubic symmetry, with a possible morphotropic phase boundary (MPB) between the two phases near the 0.9PZT-0.1PCoN composition. Ferroelectric and dielectric properties of the PZT-PCoN ceramics were investigated. The maximum value of remnant polarization *P_r* (25.3 μC/cm²) was obtained for the 0.5PZT-0.5PCoN ceramic. Most importantly, this study showed that the addition of PCoN could improve the ferroelectric behavior in PZT ceramics.

Acknowledgements

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), National Research Council of Thailand (NRCT),

Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST) and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL).

References

- [1] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000.
- [2] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Application*, Elsevier Science Publishers B.V., 1991.
- [3] S.-E. Park, T.R. Shrout, *IEEE Tr. UFFC*. 44 (1997) 1140.
- [4] J. Kuwata, K. Uchino, S. Nomura, *Ferroelectrics* 37 (1981) 579.
- [5] M.L. Mulvihill, L.E. Cross, W. Cao, K. Uchino, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 1462.
- [6] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M.A. Marquardt, D.P. Cann, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 5103.
- [7] H. Fan, H.-E. Kim, *J. Mater. Res.* 17 (2002) 180.
- [8] O. Furukawn, Y. Yamashita, M. Harata, T. Takahashi, K. Inagai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (1985) 96.
- [9] V.J. Tennery, K.W. Hang, R.E. Novak, *J. Am. Ceram. Soc.* 51 (1968) 671.
- [10] D. Luff, R. Lane, K.R. Brown, H.J. Marshallsay, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* 73 (1974) 251.
- [11] G.A. Smolenskii, A.L. Agranovskaya, *Sov. Phys.-Tech. Phys.* (1958) 1380.
- [12] A. Ngamjarrojana, O. Khamman, R. Yimnirun, S. Ananta, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2867.
- [13] N. Vittayakorn, S. Wirunchit, *Smart Mater. Struct.* 16 (2007) 851.
- [14] R. Wongmaneeerung, R. Yimnirun, S. Ananta, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2666.
- [15] R. Wongmaneeerung, T. Sarakonsri, R. Yimnirun, S. Ananta, *Mater. Sci. Eng. B* 130 (2006) 246.
- [16] T.R. Shrout, A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 66 (1987) 704.
- [17] N. Vittayakorn, C. Puchmark, G. Rujijanagul, X. Tan, D.P. Cann, *Curr. Appl. Phys.* 6 (2006) 303.
- [18] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, H. He, M.A. Marquardt, D.P. Cann, *J. Electroceram.* 16 (2006) 141.
- [19] S. Wongsanmai, Y. Laosiritaworn, S. Ananta, R. Yimnirun, *Mater. Sci. Eng. B* 128 (2005) 83.
- [20] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, D.P. Cann, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 2882.
- [21] H. Fan, H.-E. Kim, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 317.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Dielectric properties and phase transition of polycrystalline lead zirconate titanate–lead cobalt niobate

Naratip Vittayakorn¹ and Tawee Tunkasiri²

¹ Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

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

E-mail: naratipcmu@yahoo.com

Received 27 February 2007

Accepted for publication 27 July 2007

Published 28 November 2007

Online at stacks.iop.org/PhysScr/T129/199

Abstract

The binary system of lead zirconate titanate [$\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$, PZT] and lead cobalt niobate [$\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, PCoN] was fabricated using a high temperature solid state reaction method. The structure and homogeneity of the ceramics obtained have been investigated using x-ray diffraction. The morphology of the ceramics was characterized by scanning electron microscopy (SEM). The results indicated that the presence of PCoN in the solid solution decreases the structural stability of PZT perovskite phase. A transition from tetragonal to pseudo-cubic phase was observed as PCoN increased and the co-existence of tetragonal–pseudo-cubic phases occurred at composition with $x = 0.3$. The permittivity showed a ferroelectric to paraelectric phase transition at 236 °C with a maximum value = 39 000 at 100 Hz at the morphotropic phase boundary (MPB) composition.

PACS numbers: 77.22.–d, 77.80.Bh, 77.84.Dy, 61.10.Nz, 77.80.Dj

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version.)

1. Introduction

Lead zirconate titanate (PZT) is a very important material due to its excellent spontaneous polarization. Hence, the ability to produce small actuator components, ultrasonic transducers, hydrophones, speakers, fish finders, sensors, electrical resonators and other devices for microelectronics would be very useful [1, 2]. PZT has an ABO_3 type perovskite structure with the A-site (Pb^{2+}) occupying the cubo-octahedral interstices described by the BO_6 -site octahedra. PZT is a solid solution of ferroelectric PbTiO_3 ($T_c = 490^\circ\text{C}$) and antiferroelectric PbZrO_3 ($T_c = 230^\circ\text{C}$) phases [3]. At room temperature all compositions are ferroelectric when the $\text{Zr} : \text{Ti}$ ratio $< 95 : 5$. Above the Curie temperature, the unit cell is cubic, but below, it is distorted to either tetragonal ($\text{Zr} : \text{Ti} < 53 : 47$) or rhombohedral ($\text{Zr} : \text{Ti} > 53 : 47$). The boundary between these two phases ($\text{Zr} : \text{Ti} \sim 53 : 47$ at room temperature) is known as the morphotropic phase boundary (MPB) [3]. The best piezoelectric and ferroelectric properties can be obtained in PZT near the MPB [4]. Most commercial

PZT ceramics are thus designed in the vicinity of the MPB with various doping in order to achieve optimum properties [2, 5]. Recently, many piezoelectric ceramic materials have been developed from binary systems containing a combination of relaxor and normal ferroelectric materials [6] which yield high dielectric permittivities (e.g. PZN–PT [7, 8], PZT–PNN [9]), excellent piezoelectric coefficients (e.g. PZN–PT [7, 8], PZN–PZT [10], PSN–PT [11, 12]) and high pyroelectric coefficients (e.g. PNN–PT–PZ) [13].

Lead cobalt niobate ($\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, PCoN) is a typical relaxor ferroelectric characterized by a high dielectric constant, a broad diffuse phase transition near -70°C and low firing temperature [14]. Though the paraelectric–ferroelectric transition temperature of PCoN is below room temperature, it can be easily shifted upward with the addition of PbTiO_3 (PT), which is a normal ferroelectric compound with a phase transition at 490°C . It was reported that the $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – PbTiO_3 (PCNT) system had a MPB at about 0.38 mol fraction PbTiO_3 and the PCNT ceramics near MPB showed higher Curie temperature

($T_c \sim 250^\circ\text{C}$). So the PCoN-based relaxors are one of the most attractive materials for multilayer ceramic capacitors and electrostrictive actuators [5].

Since PCoN is a relaxor ferroelectric with a broad dielectric peak near $T_c \approx -70^\circ\text{C}$ and PZT (Zr/Ti = 50/50) is a normal ferroelectric with a sharp maximum permittivity at $T_c \sim 390^\circ\text{C}$, the Curie temperature in the PZT-PCoN system can be engineered over a wide range of temperature by controlling the amount of PCoN in the system. With their complementary characteristics, it is expected that excellent properties can be obtained from ceramics in the PZT-PCoN system. So far, there have been no systematic studies on the structural and dielectric properties of the whole series of PZT-PCoN compositions, which would help in identifying excellent electrical properties within this system. In the present study, PZT and PCoN were chosen as end components to prepare solid solutions via a high temperature solid state reaction method. Structure and morphology are investigated by x-ray diffraction (XRD) analysis and scanning electron microscopy (SEM) respectively. Finally, the dielectric properties of PZT-PCoN ceramics are determined as a function of temperature and frequency to establish structure-property relationships.

2. Experimental

Samples with the composition of $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT-PCoN) with $x = 0-0.5$ were synthesized using the high temperature solid state reaction method. CoO (99.9%), Nb₂O₅ (99.9%), PbO (Fluka, >99% purity) TiO₂ (99.8%) and ZrO₂ (99%) were mixed and milled in ethyl alcohol for 18 h using a ball-mill. In all compositions, 2 mol% excess PbO was added to compensate for lead volatilization during calcination and sintering. After re-milling and drying, the mixtures were calcined at 700–950 °C for 4 h in alumina crucible configuration with a heating rate of 20 °C min⁻¹. The calcined powders were milled for 3 h for reduced particle size. After grinding and sieving, the calcined powder was mixed with 5 wt.% poly (vinyl alcohol) binder and uniaxially pressed into a pellet. Binder burnout occurred by slowly heating to 500 °C and holding for 2 h. Sintering occurred between 1100 and 1250 °C with a dwell time of 4 h. To mitigate the effects of lead loss during sintering, the pellets were sintered in a closed alumina crucible containing PbZrO₃ powder. The perovskite phase was examined by XRD. Data collection was performed in the 2θ range of 20°–70° using step scanning with a step size of 0.02° and counting time of 2 s step⁻¹.

After surface grinding, the samples were electroded using sputtered gold and air-dried silver paint was applied. The relative permittivity (ϵ_r) and dissipation factor ($\tan \delta$) were measured using an automated measurement system. This system consisted of an LCR meter (HP-4284A, Hewlett-Packard Inc.) in connection with a sample holder (Norwegian Electroceramics) capable of high temperature measurement. The capacitance and dissipation factors of each sample were measured at 100 Hz, 1, 10 and 100 kHz and temperature varied between 25 and 400 °C. A heating rate of 2 °C min⁻¹ was used during measurements. The dielectric constant is then calculated from $\epsilon_r = Cd/\epsilon_0 A$, where C is the capacitance of

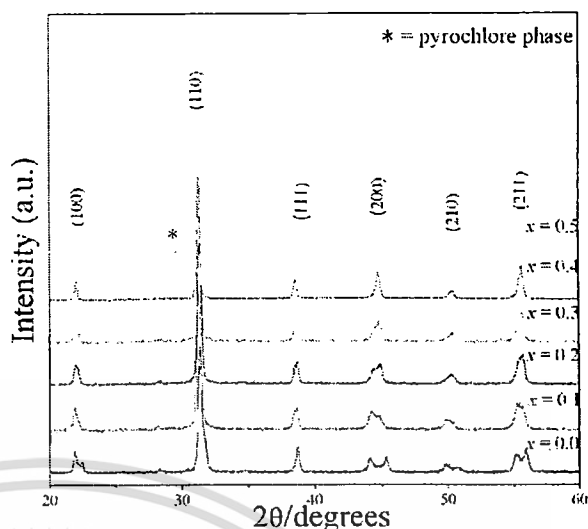


Figure 1. XRD patterns of PZT-PCoN ceramics.

the sample, d and A are the thickness and the area of the electrode, respectively, and ϵ_0 is the dielectric permittivity of vacuum ($8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$).

3. Result and discussion

3.1. Crystal structure and microstructure

The XRD patterns of $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ceramics with various x values are shown in figure 1. The patterns show single-phase perovskite-structured ceramics with $x \leq 0.4$. Evidence for the pyrochlore or other second phases was not detected in the patterns. Pyrochlore peaks, identified by "*" in figure 1, were found in the samples with $x = 0.5$. These results indicated that the presence of PCoN in the solid solution decreases the structural stability of PZT perovskite phase by its tolerance factor and electronegativity [15]. Figure 2(A) shows a SEM micrograph of the polished surface of the sintered pellet sample. The ceramic has a close microstructure with low porosity, and the packed grains are in the size range of 1–4 μm. It was found from the SEM micrograph that grains of different sizes are homogeneously distributed over the entire surface of the sample, and hence the sample is highly dense. It should be noted that a rectangular shape of Pb₃Nb₄O₁₃ or octahedral shape of pyrochlore phase has been reported inside and on the surface of the composition $x = 0.5$ as shown in figure 2(B).

The PbZrO₃-PbTiO₃ phase diagram predicts that at room temperature $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ falls within the tetragonal phase field near the MPB. The crystal symmetry for pure PCoN is cubic at room temperature. Below $T_{\text{max}} \approx -70^\circ\text{C}$, the symmetry changes to rhombohedral. Therefore, with increasing x the crystal symmetry should change due to the effects of the increased PCoN fraction and the decrease in T_c . It is well known that in the pseudo-cubic phase, the profile will show a single narrow peak because all the planes of $\{200\}$ share the same lattice parameters, while in the tetragonal phase, the $\{200\}$ profile should be split into two peaks with the intensity height of the former being half of the

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

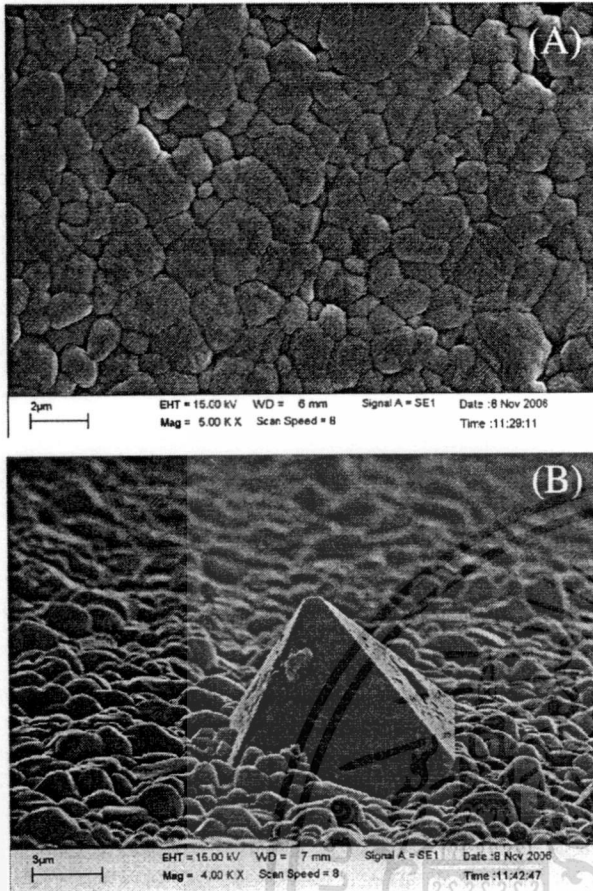


Figure 2. SEM microstructures of the surfaces of composition (A) $x = 0.1$ and (B) $x = 0.5$.

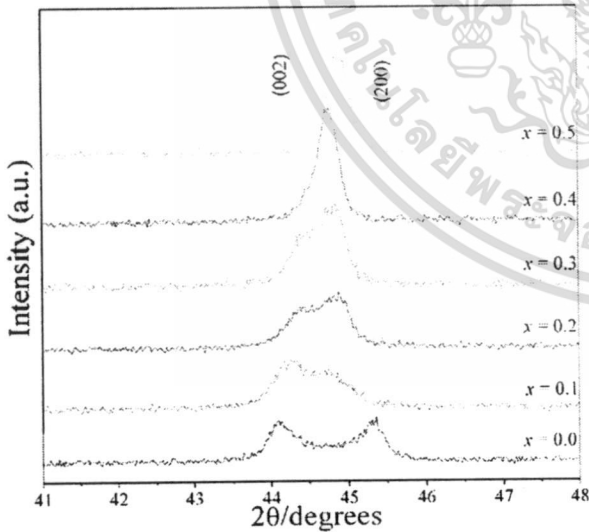


Figure 3. XRD pattern of the (2 0 0) peak of $(1-x)$ PZT- x PCoN, $x = 0.0-0.1$ ceramics.

latter because the lattice parameters of (2 0 0) and (0 2 0) are the same but are slightly different from those of (0 0 2). Figure 3 shows the evolution of the (2 0 0) peak as a function of composition. At low PCoN concentration, the XRD pattern

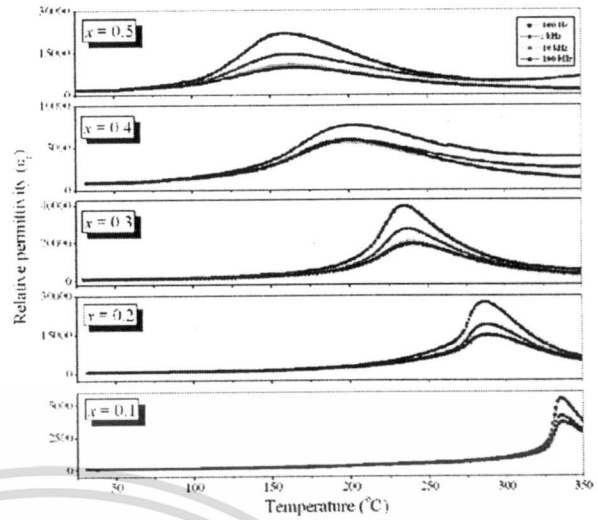


Figure 4. Dielectric properties as a function of temperature at frequencies between 100 Hz and 100 kHz.

shows strong (2 0 0) peak splitting which is indicative of the tetragonal symmetry. As the PCoN concentration increased, the (2 0 0) transformed to a single peak which suggests pseudo-cubic symmetry. The results show that the mixed phase region of the coexisting ferroelectric tetragonal and ferroelectric pseudo-cubic phases is located in the composition $x = 0.3$ of the $(1-x)$ PZT- x PCoN binary system. A transition from tetragonal to pseudo-cubic phase was observed as PCoN increases. It is interesting to note that the influence of the addition of $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ on the phase transition of the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ system is similar to that of the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ systems [9, 16, 17].

3.2. Dielectric properties

The characteristic temperature and frequency dependence of the relative permittivity for $(1-x)$ PZT- x PCoN, $x = 0.1-0.5$ is shown in figure 4. With increasing concentration of PCoN, the dielectric constant tends to increase. The effect of increasing dielectric constant at room temperature with increasing PCoN content is interpreted to be due to the possibility of the decrease of the transition temperature to near room temperature. The dielectric properties of PZT ceramic change significantly with temperature, but are nearly independent of frequency, except in the vicinity of the phase transformation temperature [18, 19]. This is a typical characteristic of ferroelectric ceramics with a long-range ordered structure. The Curie temperature (T_C) for PZT ceramic is not determined in this study as a result of limited range of the measuring set-up, though it is widely known to be close to 400 °C [18, 19]. While PZT exhibits normal ferroelectric behaviour, PCoN is a relaxor ferroelectric material as a result of short-range ordered structure with nanometer scale heterogeneity in composition [20].

The nature of the homogeneously polarized states is believed to be primarily controlled by the concentration of PCoN. When PCoN is added to form the binary system

Table 1. Characteristics of $(1-x)$ PZT- x PCoN ceramics with optimized processing conditions.

Composition x	Crystal structure	T_m (°C)	Relative permittivity at 25 °C	Relative permittivity at T_{max}	$\tan \theta$ at 25 °C	$\tan \theta$ at T_m	δ
0.1	T	336	350	5500	0.042	0.024	10.1
0.2	T	288	580	27 500	0.042	0.018	32.4
0.3	PC+T	136	875	39 500	0.029	0.025	33.9
0.4	PC	199	1250	7700	0.011	0.047	48.6
0.5	PC	161	1900	22 000	0.005	0.182	49.6

PC = Pseudo-cubic, T = tetragonal.

with PZT, a clear shift of the transition temperature to lower temperatures was observed. In addition, the dielectric maximum decreased as the x value increased. Moreover the dielectric peak became broader as the PCoN content increased. It is interesting to note that all compositions show dispersive dielectric behaviour with respect to frequency. However, the frequency dispersion in the PZT-PCoN binary system is not as strong as that in the pure relaxor PCoN. A smooth transition from normal to relaxor ferroelectric behaviour is observed with increasing mole percent of PZT from $x = 0.1$ to 0.5. This transition is characterized by the enhancement of the first-order nature of the phase transformation and the diminishment of the relaxor behaviour (i.e. the permittivity dispersion) over the broad temperature range in the vicinity of T_{max} . Similar phenomena have been observed in PZT-PZN [16, 17], PZT-PNN [9] and PZT-PMN [19]. For all compositions, table 1 lists the temperature at which the permittivity is maximum (T_{max}), and the relative permittivity both at room temperature and at T_{max} . It is also evident from figure 4 and table 1 that 0.7PZT-0.3PZN composition exhibited a maximum permittivity of approximately 39 000 (at 1 kHz) with a $T_{max} \sim 236^\circ\text{C}$. Combined with the XRD examination described in section 3.1, the anomaly in dielectric properties clearly indicates a phase transformation over that compositional range. Therefore, an MPB separating the tetragonal phase (PZT-rich) from the pseudo-cubic phase (PCoN-rich) exists at the composition $x = 0.3$.

It should also be noted here that the PCoN-rich samples show very strong frequency-dependent dielectric dispersion significantly at high temperature ($T > T_{max}$) as a result of thermally activated space charge conduction. In general, lead-based ceramic is known to have a significant concentration of oxygen vacancies due to super-oxidation, where there exists an excess of Pb-vacancies due to the lead oxide volatility over oxygen vacancies [3]. This results in the generation of space-charge fields which stabilize the domain structure [21]. However this behaviour may be caused by the valence variation between Co^{2+} and Co^{3+} . The conduction resulting from the addition of PCN can be understood from the charge hopping mechanism common among transition metal ions. These ions, such as Fe, Ni, or Co, can assume different charge states more readily than other cations: when Co enters the perovskite lattice as a 2^+ cation, it can undergo a local thermodynamic reaction through $\text{Co}^{2+} = \text{Co}^{3+} + e^-$. The electron is mostly likely attached to the Co^{3+} cations, but the transfer of the electronic charge from one cation to another through the lattice results in charge conduction. This charge transfer process corresponds to a low mobility and is similar to

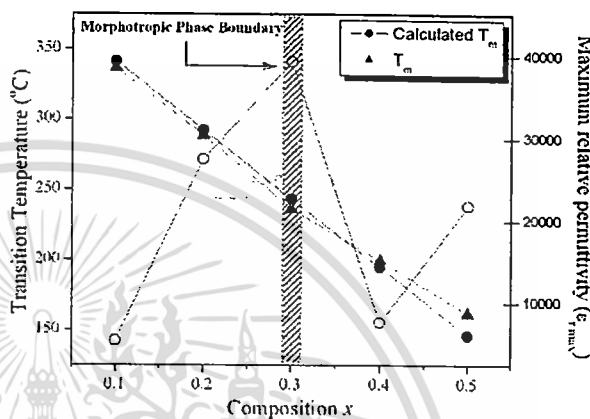


Figure 5. Transition temperatures (T_m), calculated T_m and maximum relative permittivity ($\epsilon_{r,max}$) as a function of composition x .

the small polaron mechanism [22]. The maximum permittivity $\epsilon_{r,max}$ and T_{max} as a function of the mole fraction of PCoN (x) are represented in figure 5. There is a good linear relationship between T_{max} and x , indicating that this system is a well behaved complete solid solution. The T_{max} of the constituent compounds PCoN and PZT are -70 and 390°C , respectively, which can be used to calculate an empirical estimate of T_{max} via the equation:

$$T_{max} = x(390^\circ\text{C}) + (1-x)(-120^\circ\text{C}) \quad (1)$$

The variation of the measured T_{max} , the calculated T_{max} , and the measured $\epsilon_{r,max}$ as a function of composition x is shown in figure 6. The highest $\epsilon_{r,max}$ of 39 000 at 236°C at 10 kHz was observed for the composition at the MPB 0.7PZT-0.3PCoN. It is evident from the data that equation (1) gives a reasonable approximation of the transition temperature T_{max} . This result suggests that the transition temperature of the $(1-x)$ PZT- x PCoN system can be varied over a wide range from -70 to 390°C by controlling the amount of PCoN in the system.

It is generally accepted that a relaxor ferroelectric can be described by a simple quadratic law. This arises from the fact that the total number of relaxors contributing to the permittivity response in the vicinity of the permittivity peak is temperature-dependent, and the temperature distribution of this number is given by a Gaussian function about a mean value T_0 with a standard deviation σ . The diffusiveness parameter (δ) of the transition was calculated from the

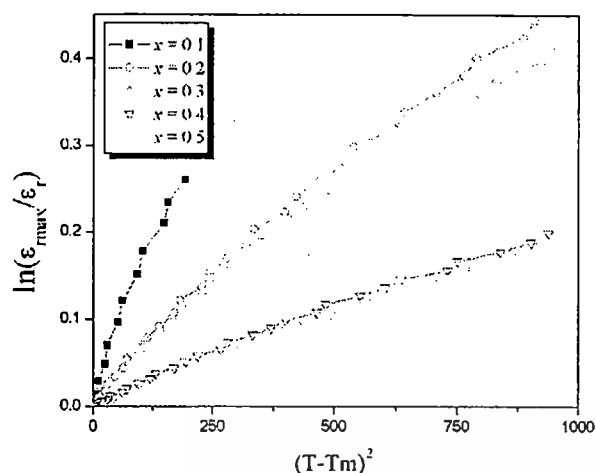


Figure 6. Quadratic dependence of temperature on logarithmic dielectric constant of PZT-PCoN ceramic as a function of composition x .

expression (23):

$$\frac{K_m}{K(f, T)} = \exp\left(\frac{(T - T_m(f))^2}{2\delta^2}\right) \quad (2)$$

where K_m is the maximum value of the dielectric constant at $T = T_m(f)$ and $K(f, T)$ is the intrinsic dielectric constant of the sample. If $\ln(K_m/K_g)$ is plotted versus $(T - T_m)^2$, the slope of the fitted curve, $1/(2\delta^2)$, will give the value of the diffuseness parameter. As clarified by Pilgrim *et al* [23], the estimate of δ is valid for the range of $K_m/K(f, T) < 1.5$. Figures 3(a) and (b) display the curves of $\ln(K_m/K(f, T))$ versus $(T - T_m)^2$ under the condition $K_m/K(f, T) < 1.5$. The diffuseness parameter increased significantly with PCoN substitution. A similar trend was also observed for substitution with alkali-earth metals in lead-based perovskites [24–27]. The parameter δ can be used to measure the degree of diffuseness of the phase transition in mixed normal-relaxor ferroelectric materials. The lower δ value in the PZT-rich samples indicates that the homogeneity at the atomic scale is much higher than in PCoN-rich samples. As the PCoN mole fraction increases, the solid solution displays more diffuse phase transition characteristics.

4. Conclusions

The $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-(x)\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (where $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5) ceramic composites are prepared using a high temperature solid state reaction method. The dielectric properties of the ceramics are determined as functions of both temperature and frequency with an automated dielectric measurement system. Dielectric measurements are taken over the temperature range of 25–400 °C with measuring frequency between 100 Hz and 100 kHz. The results indicate that the dielectric properties of the binary system PZT-PCoN follow normal and relaxor ferroelectric behaviour. Dielectric behaviour of the 0.9PZT-0.1PCoN ceramics is more like normal ferroelectrics, while the other compositions are obviously

of diffuse phase transition. It is also observed that the transition temperature decreases and the maximum dielectric constant increases with increasing amount of PCoN in the system. Investigations on the structure and properties of the PZT-PCoN system over the range $x = 0.1-0.5$ reveal an MPB at $x = 0.3$, separating tetragonal phase from pseudo-cubic phase. Examination of the dielectric spectra indicates that PZT-PCoN exhibits an extremely high relative permittivity at the MPB composition. The permittivity shows a ferroelectric to paraelectric phase transition at 236 °C with a maximum value = 39 000 at 100 Hz at the MPB composition.

Acknowledgments

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), Office of the National Research Council of Thailand (NRCT) and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL).

References

- [1] Haerling G H 1999 Ferroelectric ceramics: history and technology *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 797–818
- [2] Uchino K 2000 *Ferroelectric Devices* (New York: Dekker)
- [3] Jaffe B and Cook W R 1971 *Piezoelectric Ceramic* (Marietta, OH: R.A.N. Publishers)
- [4] Bhalla A S, Guo R and Roy R 2000 The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. *Mater. Res. Innovat.* **4** 3
- [5] Xu Y 1991 *Ferroelectric Materials and Their Application* (Amsterdam: Elsevier)
- [6] Park S-E and Shrout T R 1997 Characteristics of relaxor-based piezoelectric single crystals for ultrasonic transducers *IEEE Trans. UFFC* **44** 1140
- [7] Kuwata J, Uchino K and Nomura S 1981 Phase transition in the PZN-PT system *Ferroelectrics* **37** 579
- [8] Mulvihill M L, Cross L E, Cao W and Uchino K 1997 Domain-related phase transitionlike behavior in lead zinc niobate relaxor ferroelectric single crystals *J. Am. Ceram. Soc.* **80** 1462
- [9] Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tan X, Marquardt M A and Cann D P 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.* **96** 5103
- [10] Fan H and Kim H-E 2002 Preparation and improvement in the electrical properties of lead-zinc-niobate-based ceramics by thermal treatments *J. Mater. Res.* **17** 180
- [11] Furukawa O, Yamashita Y, Harata M, Takahashi T and Inagai K 1985 *Japan. J. Appl. Phys.* **24** 96
- [12] Tennery V J, Hang K W and Novak R E 1968 Ferroelectric and structure properties of the PSNT system *J. Am. Ceram. Soc.* **51** 671–4.
- [13] Luff D, Lane R, Brown K R and Marshallsay H J 1974 Ferroelectric ceramic with high pyroelectric properties. *Trans. J. Br. Ceramic Soc.* **73** 251
- [14] Smolenskii G A and Agronovskaya A L 1958 Dielectric polarization of and losses of some complex compounds *Sov. Phys.-Tech. Phys.* **13** 80
- [15] Shrout T R and Halliayal A 1987 Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66** 704
- [16] Vittayakorn N, Puchmark C, Rujijanagul G, Tan X and Cann D P 2006 Piezoelectric properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics prepared by the columbite-(wolframite) precursor method *Curr. Appl. Phys.* **6** 303–6

- [17] Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tan X, He H, Marquardt M A and Cann D P 2006 Dielectric properties and morphotropic phase boundary 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.* **16** 141–9
- [18] Koval V, Alemany C, Brianin J and Bruncková H 2004 Dielectric properties and phase transition behaviour of $x\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ ceramic systems *J. Electroceram.* **10** 19–29
- [19] Yimnirun R, Ananta S and Laoratanakul P 2005 Dielectric and ferroelectric properties of lead magnesium niobate–lead zirconate titanate ceramics prepared by mixed-oxide method *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 3235–42
- [20] Randall C A, Bhalla A S, Shrout T R and Cross L E 1990 Relationship between B-site order and properties in $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ perovskites *Ferroelectrics* **11** 103
- [21] Takahashi M 1970 Space charge effect in lead zirconate titanate ceramics caused by the addition of impurities *Japan. J. Appl. Phys.* **9** 1236
- [22] Goulding R H, Zinkle S J, Rasmussen D A and Stoller R E 1996 Transient effects of ionising and displacive radiation on the dielectric properties of the ceramics *J. Appl. Phys.* **79** 2920
- [23] Pilgrim S M, Sutherland A E and Winzer S R 1990 Diffuseness as a useful parameter for relaxor ceramics *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 3122
- [24] Yao W, Feng C, Li H, Yang Y and Yu Y 2003 Dielectric properties and dielectric aging of 0.9PMN–0.1PT doped with CaO *Mater. Lett.* **57** 2834
- [25] Ahn B-Y and Kim N-K 2000 Effects of barium substitution on perovskite formation, dielectric properties, and diffuseness characteristics of lead zinc niobate ceramics *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 1720–26
- [26] Butcher S J and Thomas N W 1991 Ferroelectricity in the $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ *J. Phys. Chem. Solids.* **52** 595
- [27] Vittayakorn N, Uttiya S, Rujijanagul G and Cann D P 2005 Dielectric and ferroelectric characteristics of 0.7PZT–0.3PZN ceramics substituted with Sr *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 2942–6

