

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

เรื่อง

การเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก เลดเซอร์โคเนต-เลดนิกเกิลไนโอเบต

ด้วยเทคนิคกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง

Preparation of ferroelectric  $PbZrO_3$ - $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

by reaction-sintering process

จัดทำโดย

ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

RCH

TK

๗๘๗๑.๑๕

๘๔

เลขหมู่.....๗๘๗๑.๑๕

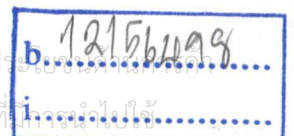
เลขทะเบียน.....107996

วัน,เดือน,ปี.....10 ส.ย. 2553

ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

ประจำปีงบประมาณ 2552

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์อื่นใด  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีโอกาสไปใช้



## กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณอย่างสูงต่อสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติที่ให้ทุนอุดหนุนงานวิจัยในโครงการนี้ ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในการอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ และสถานที่ในการทำวิจัย ขอขอบคุณ นักวิจัย อาจารย์ และเจ้าหน้าที่ ภาควิชาเคมี ทุกท่านที่ให้ความร่วมมือเป็นอย่างดีในด้านของการดำเนินงานของโครงการ

ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทคัดย่อ

1. ชื่อโครงการ การเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก เลดเซอร์โคเนต-เลดนิเกิลในโอเบต ด้วยเทคนิคกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง
2. ชื่อหัวหน้าโครงการ  
ผศ.ดร. นราธิป วิทยาการ  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520
3. ระยะเวลาดำเนินงาน 1 ปี

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะศึกษาการเตรียมเซรามิกเพอโรฟสไกต์ในระบบ  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PNN) โดยเปลี่ยนแปลงสัดส่วน  $x$  จาก 0.00 ถึง 0.50 ด้วยเทคนิคกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process) จากนั้นทำการศึกษาโครงสร้างผลึกของเซรามิก PZ-PNN ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction techniques, XRD) พบว่าเมื่อสัดส่วนของ PNN เพิ่มมากขึ้นโครงสร้างผลึกของเซรามิก PZ-PNN มีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากออร์โทโรมบิกเป็นรอมโบฮีดรอล และจากรอมโบฮีดรอลเป็นคิวบิกเสมือนตามลำดับ เมื่อทำการตรวจสอบพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry, DSC) พบว่ามีการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟสไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟส ที่สัดส่วน  $0.00 \leq x \leq 0.08$  โดยอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟสไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟสจะลดลงตาม ลำดับ เมื่อสัดส่วนของ PNN เพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้ยังทำการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ จากผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกพบว่าสัดส่วนของ PNN สามารถลดอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) ของเซรามิกในระบบนี้ได้ ยิ่งไปกว่านั้นสมบัติฮิสเทอเรซิสยังชี้ให้เห็นว่าเซรามิก PZ-PNN แสดงค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (saturated polarization,  $P_s$ ) และ ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (remnant polarization,  $P_r$ ) ลดลงเมื่อสัดส่วนของ PNN เพิ่มขึ้น และยังพบอีกว่าค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (coercive field,  $E_c$ ) จะลดลงเมื่อสัดส่วนของ PNN เพิ่มขึ้นเช่นกัน

## Output โครงการ

1. “Preparation of lead zirconate-lead nickel niobate ceramics by the reaction sintering process” Supamas Wirunchit, Rungson Muanghlua, Surasak Niemcharoen, Wanwilai C. Vittayakorn, Pitak Laoratanakul and Naratip Vittayakorn *Ferroelectrics*, Volume 380, April 2009 Impact factor 0.427
2. “Crossover from antiferroelectric to normal ferroelectric behavior in lead Zirconate-lead nickel niobate ceramics prepared by the reaction sintering process ” Supamas Wirunchit, and Naratip Vittayakorn *Ferroelectrics*, Volume 382; 135-140, 2009 Impact factor 0.427



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
สารบัญ	ง
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 การทบทวนทฤษฎี และการวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 เฟร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)	5
2.2 แอนติเฟร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric)	8
2.3 รีแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric)	11
2.4 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure)	13
2.5 เลคเซอร์โคเนต ( $\text{PbZrO}_3$ ; PZ)	14
2.6 เลคนิกเกิลไนโอเบต ( $\text{Pn}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$ ; PNN)	15
2.7 เลคนิกเกิลไนโอเบต-เลคเซอร์โคเนต ( $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3$ ; PNN-PZ)	17
2.8 การเตรียมเซรามิกด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process)	23
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	30
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	31
3.3 กระบวนการเตรียมผงนิกเกิลไนโอเบต ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ )	32
3.4 กระบวนการเตรียมผงผสมเลคเซอร์โคเนต-เลคนิกเกิลไนโอเบต (PZ-PNN)	34
3.5 กระบวนการเตรียมเซรามิกด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง	34
3.6 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)	40
3.7 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	42

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.7.1 การหาค่าความหนาแน่น	42
3.7.2 การหาค่าการหดตัวหลังการเผา	43
3.8 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก	43
3.9 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก	44
3.9.1 การตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก	44
3.9.2 การตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก	46
<b>บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล</b>	47
4.1 ผลจากการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพเซรามิก (PZ-PNN)	47
4.2 ผลการตรวจสอบ โครงสร้างผลึกของเซรามิก (1-x)PZ-xPNN	54
4.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก	58
4.4 ผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก	62
4.7 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN	66
4.8 แผนภาพวิภูภาค (Phase diagram) ของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN	67
<b>บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ</b>	70
5.1 สรุปผลการทดลอง	70
เอกสารอ้างอิง	70
ภาคผนวก	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาของงานวิจัย

ในการผลิตชิ้นส่วนอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ไม่ว่าจะเป็น ตัวเก็บประจุไฟฟ้า (Capacitor) เครื่องมือตรวจวัด (Sensor) เครื่องกระตุ้น (Actuator) เครื่องแปลงกำลังของกระแส (Transducer) หน่วยความจำหลักแบบเฟร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric Random Access Memory; Feram) และระบบเครื่องกลไฟฟ้าจุลภาค (Micro Electro Mechanical System; MEMS) นั้น ล้วนใช้เซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric ceramic) เป็นวัสดุพื้นฐานในการผลิตแทบทั้งสิ้น ซึ่งได้แก่ เกลเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) แบเรียมไทเทเนต (BT) เกลไทเทเนต (PT) เกลแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) และ เกลเซอร์โคเนียมไนโอเบต (PZN) โดยในการสังเคราะห์เซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันนี้มีอยู่ด้วยกันหลายวิธี ไม่ว่าจะเป็น กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel processing) กระบวนการเคมีแบบเปียก (Wet chemical processing) กระบวนการอุทกสถิตแบบร้อน (Hot isostatic processing; HIP) กระบวนการเคมีกลศาสตร์ (Mechanochemical processing) การสังเคราะห์เกลือหลอมเหลว (Molten salt synthesis) และเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ซึ่งแต่ละวิธีก็ล้วนแล้วแต่มีข้อดี-ข้อเสียแตกต่างกันแทบทั้งสิ้น โดยวิธีการเตรียมทางเคมีนั้นแม้จะได้สารที่มีความบริสุทธิ์สูง มีอนุภาคขนาดเล็ก แต่ก็สามารถเตรียมได้ในปริมาณที่ไม่มาก และยังมีกระบวนการเตรียมที่ยุ่งยากซับซ้อน มีการควบคุมตัวแปรทางเคมีหลายตัว ส่วนวิธีการเตรียมทางฟิสิกส์นั้นสามารถเตรียมได้ในปริมาณสูง และวิธีการเตรียมไม่ยุ่งยากซับซ้อน แต่สารที่ได้ก็มีความบริสุทธิ์ต่ำ และมีอนุภาคขนาดใหญ่อีกด้วย ซึ่งส่งผลกระทบต่อสมบัติที่จะได้ต่อไป อย่างไรก็ตามวิธีการเตรียมเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกส่วนมากไม่ว่าจะเป็นวิธีทางเคมีหรือทางฟิสิกส์นั้นล้วนแล้วแต่ต้องใช้พลังงานและเวลามากในระหว่างกระบวนการเตรียม ทั้งยังอาจต้องมีการผ่านกระบวนการความร้อนหลายครั้ง ดังเช่นวิธีการเตรียมแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมมากที่สุดในปัจจุบัน เนื่องจากสามารถทำได้ง่าย ไม่ยุ่งยากซับซ้อน ทั้งยังได้ผงที่มีคุณภาพอีกด้วย ซึ่งกระบวนการนี้ต้องผ่านการให้ความร้อนถึงสองครั้งเพื่อให้เกิดเป็นเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกคือ การเผาแคลไซน์เพื่อให้สารเกิดปฏิกิริยา (Calcination) และการเผาซินเตอร์ (Sintering) เพื่อให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเป็นเซรามิก ซึ่งหากพิจารณาในแง่ของพลังงานที่ใช้ไปในระหว่างกระบวนการเตรียมก็ถือว่าใช้พลังงานสิ้นเปลืองมาก ขัดกับนโยบายประหยัดพลังงานของโลกในยุคปัจจุบัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้เสนอเทคนิคการเตรียมเซรามิกแบบใหม่ที่นอกจากจะช่วยประหยัดพลังงานแล้ว ยังสามารถประดิษฐ์เซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริก

เอกล...  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ริกที่มีคุณภาพสูงได้อีกด้วย โดยในงานวิจัยนี้จะเรียกเทคนิคนี้ว่า “กระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง” (Reaction-sintering process) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ประหยัดทั้งเวลา พลังงาน และต้นทุนในการผลิตมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) รวมถึงวิธีอื่นๆ ด้วย

กระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process) เป็นกระบวนการที่คล้ายคลึงกับกระบวนการเตรียมเซรามิกแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) แต่จะรวมเอาขั้นตอนการให้ความร้อนทั้งสองขั้นตอนเข้าด้วยกันเพื่อให้เกิดทั้งปฏิกิริยาและการแน่นตัวของเซรามิกในขั้นตอนเดียว สามารถทำได้โดยทำการบดย่อยผสมสารตั้งต้นเข้าด้วยกัน และหลังจากการระเหยให้แห้งแล้วจะนำผงที่ได้ไปทำการขึ้นรูปเพื่อทำการเผาซินเตอร์เลย โดยไม่มีการเผาแคลไซน์ก่อน โดยจะเห็นว่ากระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริงนี้เป็นวิธีการที่ประหยัดทั้งเวลา พลังงาน และต้นทุนในการผลิต ซึ่งเหมาะสมต่อการนำไปใช้จริงในวงการอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ของประเทศไทยต่อไป ซึ่งเมื่อพิจารณาจากงานวิจัยที่ผ่านมา Liou และคณะ [1-3] ได้ทำการเตรียมเซรามิก  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (PMN)  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  (PMN-PT) และ  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  (PFN) โดยใช้กระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง ซึ่งเป็นการสังเคราะห์ที่ประสบความสำเร็จเป็นครั้งแรกของการสังเคราะห์เซรามิกรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric ceramic) โดยปราศจากการผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ (Calcination) สำหรับเซรามิกเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน (Complex perovskite ceramic) ในระบบอื่นๆ Liou และคณะ [4-6] ก็สามารถเตรียมได้โดยกระบวนการนี้เช่นเดียวกัน นอกจากนี้แล้ว Liou และคณะ [7-18] ยังสามารถเตรียมเซรามิกไมโครเวฟไดอิเล็กทริกบางตัว เช่น  $BaTi_4O_9$ ,  $Ba_3Nb_4O_{15}$  ( $Ba_xSr_{1-x}$ )( $Zn_{1/3}Nb_{2/3}$ ) $O_3$  และ  $Sr_5Nb_4O_{15}$  ได้สำเร็จด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริงเช่นกัน

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาการผสมกันระหว่างสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกกับสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งมีเลดเซอร์โคเนต ( $PbZrO_3$ ; PZ) เป็นตัวแทนของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และเลดนิเกิลไนโอเบต ( $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ; PNN) เป็นตัวแทนของสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ในอัตราส่วน  $(1-x)PbZrO_3-xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  ( $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$  และ  $0.50$ ) เนื่องจากข้อมูลความรู้ของสารละลายของแข็งในระบบแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก-รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นมีอยู่ค่อนข้างน้อย โดยงานวิจัยนี้เน้นศึกษาสมบัติทางกายภาพ อิทธิพลของ PNN ต่อโครงสร้างผลึก สมบัติทางความร้อน สมบัติทางไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก จากกระบวนการเตรียมที่แตกต่างกันระหว่างเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) และกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process)

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาและพัฒนากระบวนการเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ  $(\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3; \text{PZ-PNN})$  ด้วยกระบวนการรีแอคชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process) ให้มีความหนาแน่นสูงสุด
- 1.2.2 เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ และความแตกต่างของสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในเซรามิกระบบ PZ-PNN ที่มีสัดส่วน และกระบวนการเตรียมที่แตกต่างกัน
- 1.2.3 เพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่ของแนวรอยต่อเฟส (MPB) ในระบบ PZ-PNN จากความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบ และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ PZ-PNN ที่สัดส่วนต่างๆ กัน

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 เตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-}x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ที่สัดส่วน  $x$  เท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50) ด้วยกระบวนการรีแอคชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process) ให้มีความหนาแน่นสูง
- 1.3.2 ศึกษาปริมาณการเกิดเฟสเฟอโรฟัสไกต์ สมบัติทางกายภาพ ลักษณะโครงสร้างจุลภาค ของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ PZ-PNN ที่สัดส่วนต่าง ๆ
- 1.3.3 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ และความถี่ที่มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ PZ-PNN ที่สัดส่วนต่าง ๆ
- 1.3.4 ศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ PZ-PNN เมื่อมีสัดส่วนองค์ประกอบที่แตกต่างกัน
- 1.3.5 ศึกษาเปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ ของเซรามิก PZ-PNN ที่เตรียมได้

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 สามารถเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ PZ-PNN ที่มีความบริสุทธิ์และมีความหนาแน่นสูงได้ ด้วยกระบวนการรีแอคชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering)
- 1.4.2 เข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมเซรามิกของสารในระบบ PZ-PNN เพื่อให้มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูง
- 1.4.3 สามารถสร้างแผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ของสารในระบบ PZ-PNN ได้
- 1.4.4 สามารถทราบถึงความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขของอุณหภูมิ ความถี่ที่มีผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กทริกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ PZ-PNN ที่สัดส่วนต่าง ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4.5 เข้าใจถึงการเปลี่ยนแปลงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารในระบบ PZ-PNN เมื่อมี  
สัดส่วนองค์ประกอบที่แตกต่างกัน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและหลักการ

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและหลักการอันประกอบไปด้วย ทฤษฎีของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ทริก สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ข้อมูลเบื้องต้นของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ เลคเซอร์โคเนต (PZ) เลคนิคเกิดไนโอเบต (PNN) เลคนิคเกิดไนโอเบต-เลคเซอร์โคเนต (PZ-PNN) การเตรียมเซรามิกด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบด (Ball milling) การบวนการเผาซินเตอร์ (Sintering process) และการเตรียมเซรามิกด้วยกระบวนการรีแอคชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process)

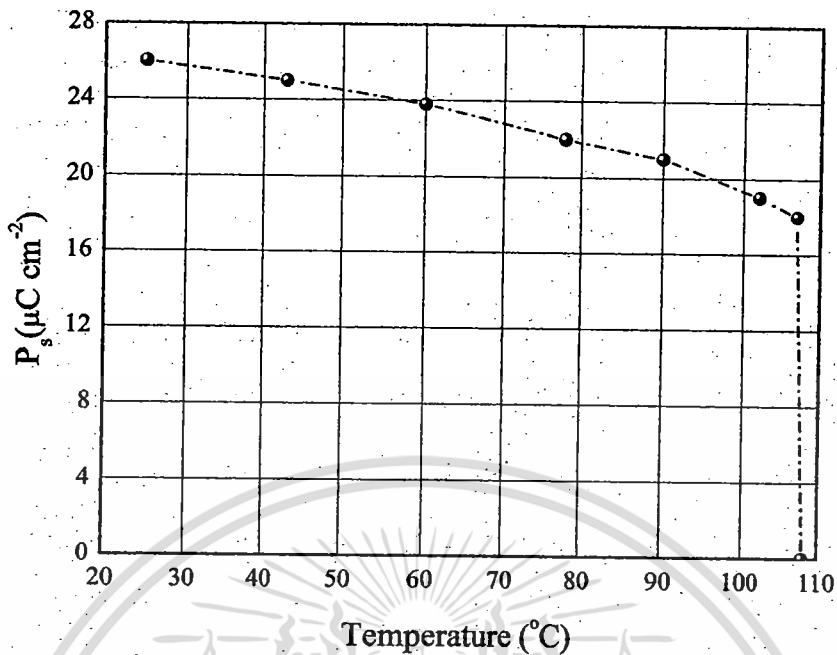
#### 2.1 เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1921 โดยนักวิทยาศาสตร์ชื่อ Valasek (รูปที่ 2.1) [19] ในเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) วัสดุใดก็ตามที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะสามารถเกิดการโพลาไรเซชันได้เองแม้ไม่ได้ถูกเหนี่ยวนำจากสนามไฟฟ้าภายนอก เนื่องจากโมเมนต์ขั้วคู่ถาวรในหน่วยเซลล์ ซึ่งวัสดุที่มีขั้วการเกิดโพลาไรเซชันได้เองนี้ แสดงในรูปค่าโมเมนต์ขั้วคู่ต่อหน่วยปริมาตร หรือค่าประจุต่อหน่วยพื้นที่บนระนาบที่ตั้งฉากกับแนวการเกิดโพลาไรเซชัน และเมื่อวัสดุได้รับสนามไฟฟ้าจากภายนอกโพลาไรเซชันภายในวัสดุจะสามารถสลับขั้วไปในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้าภายนอกที่ได้รับ สามารถตรวจสอบได้จากวงวนฮิสเทอเรซิส (Hysteresis loop) นอกจากนี้การโพลาไรเซชันได้เองของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกยังสามารถเปลี่ยนแปลงได้เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ดังรูปที่ 2.2 จากสมบัตินี้เองเป็นผลทำให้เกิดความสนใจในการค้นคว้าวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกในปี ค.ศ. 1950 เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการค้นพบสารที่มีสมบัติที่โดดเด่นเพิ่มขึ้นอีกมากมาย เช่น แบเรียมติตาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) เลคไทเทเนต ( $\text{PbTiO}_3$ ) เลคเซอร์โคเนียมไทเทเนต (PZT) เลคแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เลคแลนทานัมเซอร์โคเนตติตาเนต (PLZT) เป็นต้น [20]



รูปที่ 2.1 นาย Valasek ผู้ค้นพบปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกในเกลือโรเชลล์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

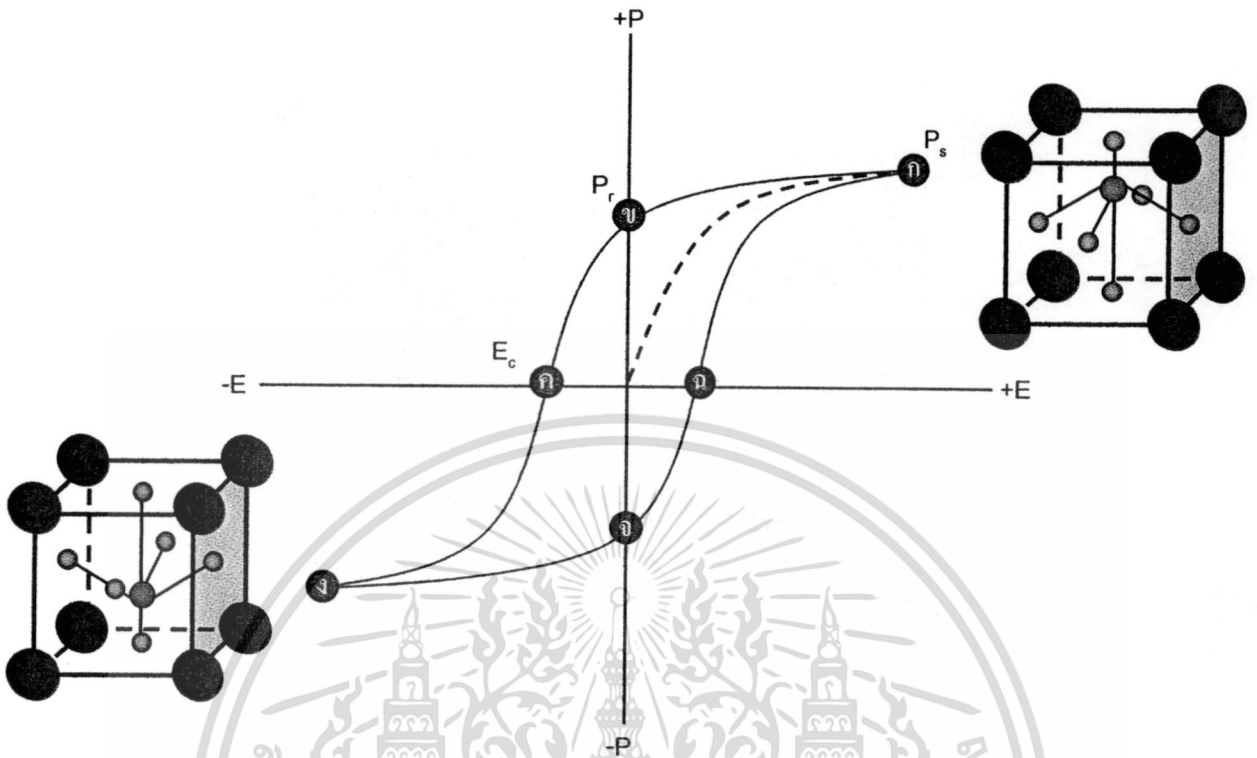


รูปที่ 2.2 แสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณ โพล่าไรเซชัน ได้เอง  $P_s$  ของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก



รูปที่ 2.3 แสดงลักษณะ โดเมนของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก

โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกประกอบด้วยพื้นที่อันมีทิศทางของโพล่าไรเซชันเหมือนกันเรียกว่า โดเมน โดยแต่ละโดเมนจะถูกแบ่งด้วยกำแพงโดเมน (domain wall) [21] ดังรูปที่ 2.3 ซึ่งทิศทางของโดเมนนี้สามารถเปลี่ยนแปลงได้ (domain switching) ตามทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ได้รับ ซึ่งทำการตรวจสอบได้โดยการวัดโพล่าไรเซชันฮิสเทอริซิส (Hysteresis polarization) กับสนามไฟฟ้าที่ให้ ซึ่งแสดงในรูปของวงวนฮิสเทอริซิส (Hysteresis loop) ดังรูปที่ 2.4



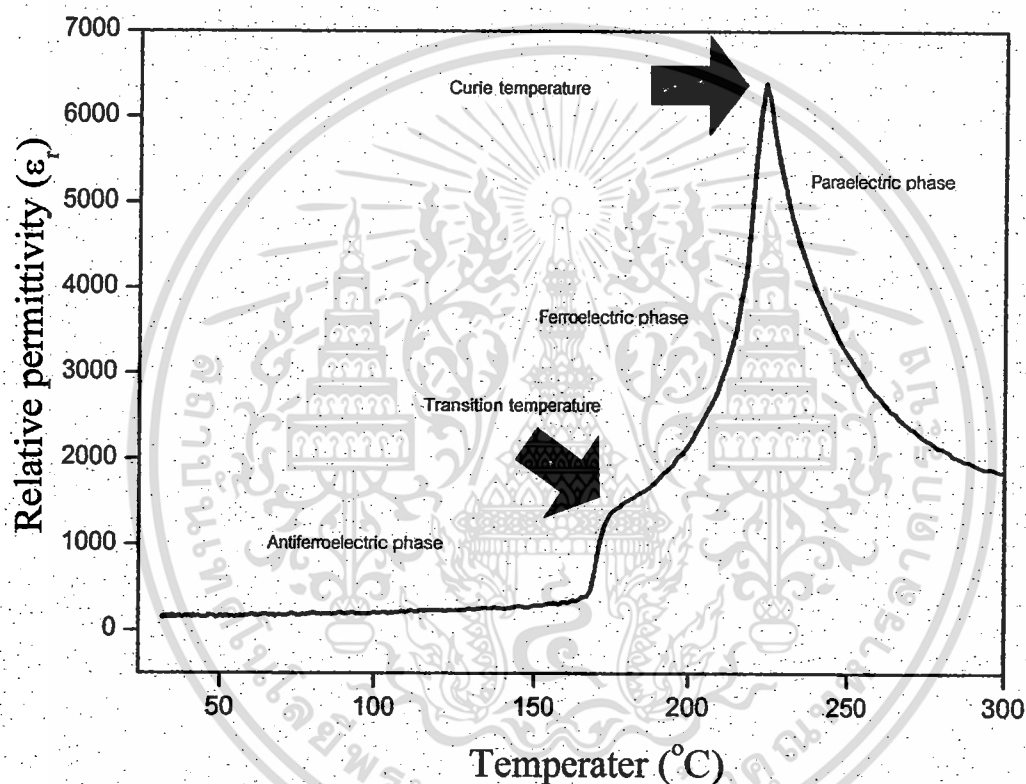
รูปที่ 2.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้า

เมื่อทำการให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุ โดเมนภายในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีทิศทางตรงข้ามกับสนามไฟฟ้าที่ได้รับ จะทำการกลับทิศทางไปตามทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ได้รับ ทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของโพลาไรเซชัน ไปจนถึงจุดที่อิมิตัวผลึกจะประกอบด้วยโดเมนเดียว ที่จุด ก ซึ่งแสดงค่าโพลาไรเซชันที่สูงสุด (Saturated polarization;  $P_s$ ) จากนั้นเมื่อลดสนามไฟฟ้าลงจนเหลือศูนย์ โพลาไรเซชันจะไม่ลดลงในอัตราคงเดิมเหมือนการเพิ่มขึ้น เนื่องจากบางโดเมนยังคงสภาพในทิศทางเดิมของสนามไฟฟ้าที่ได้รับ ทำให้มีโพลาไรเซชันคงเหลือ (Remanent polarization;  $P_r$ ) ที่จุด ข และเมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้าในทิศทางตรงข้ามก็จะทำให้โพลาไรเซชันลดลงผ่านจุด ค คือ สนามไฟฟ้าที่ทำให้โพลาไรเซชันมีค่าเป็นศูนย์ (Corecive field;  $E_c$ ) จนถึงอิมิตัว คือทิศทางโดเมนได้กลับเป็นตรงข้ามทั้งหมด ที่จุด ง และเกิดเหตุการณ์เช่นเดียวกันผ่านจุด จ และ ฉ กลับสู่ จุด ก จนเป็นฮิสเทอเรซิสลูป (Hysteresis loop) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

เมื่อมีการให้ความร้อนแก่วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงขึ้นกับความร้อนจากภายนอกที่ได้รับ กล่าวคือ ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งเรียกว่า "อุณหภูมิคูรี (Curie point;  $T_c$ )" เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ผลึกในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกเปลี่ยนสมบัติจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ยืมหรือผู้รับมอบหมายดำเนินการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พริก นอกจากนี้ อุณหภูมิคูรียังเป็นอุณหภูมิที่ใช้บอกถึงขีดจำกัดของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้น ๆ อีกด้วย เนื่องจากถ้าทำการเพิ่มอุณหภูมิให้แก่วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่สูงกว่าอุณหภูมิคูรีของวัสดุนั้น ๆ แล้ว จะส่งผลให้วัสดุสูญเสียสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกไป และโครงสร้างผลึกภายในวัสดุจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบคิวบิก แต่ในขณะเดียวกันถ้าทำการลดอุณหภูมิลงจนต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีวัสดุก็จะสามารถกลับมาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ดั้งเดิม สำหรับอุณหภูมิการเปลี่ยนสมบัติอื่นที่ไม่ใช่การเปลี่ยนสมบัติจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริกนั้นจะเรียกว่า “อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (Transition temperature)” ดังรูปที่ 2.5

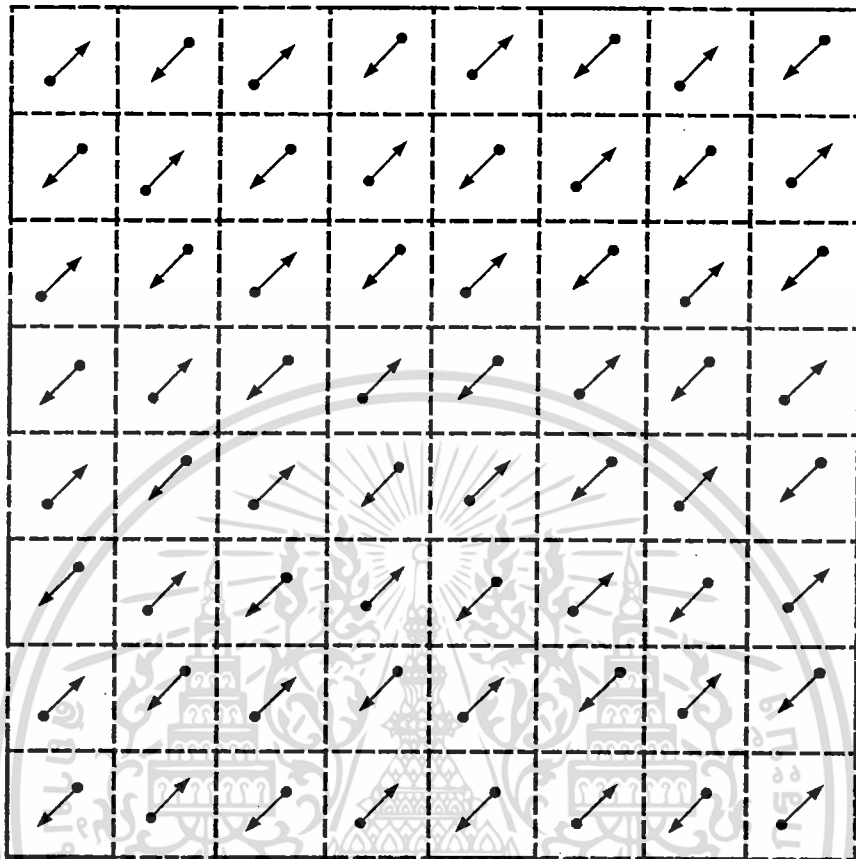


รูปที่ 2.5 แสดงตัวอย่างตำแหน่งของอุณหภูมิคูรีและอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสในสาร 0.96PZ-0.04PNN

## 2.2 แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric)

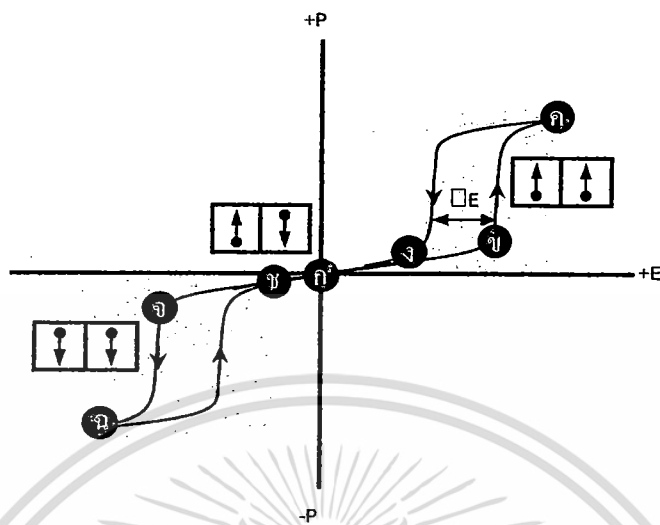
วัสดุที่มีสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะสามารถเกิดการโพลาไรเซชันได้ออง (Spontaneous polarization) ที่ต่างกับวัสดุที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่การโพลาไรเซชันเนื่องจากแต่ละโดเมนของวัสดุจะมีทิศทางการโพลาไรเซชันตรงกันข้ามและสลับกันไปมาทำให้ผลรวมของการโพลาไรเซชันทั้งหมดเป็นศูนย์ [22] ดังรูปที่ 2.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะ โดเมนของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

ณ สถานะที่สนามไฟฟ้าเป็นศูนย์วัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นไม่มีขั้วและไม่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่จริง แต่เมื่อทำการให้สนามไฟฟ้าภายนอกแก่วัสดุ จะเกิดการเหนี่ยวนำทำให้เกิดโพลาไรเซชันซึ่งเป็นสัดส่วนโดย ตรงกับสนามไฟฟ้าที่ได้รับ ถ้าปริมาณสนามไฟฟ้าที่ให้นั้นสูงเกินค่าสนามไฟฟ้าวิกฤตแล้ว จะส่งผลให้วัสดุนั้นเกิดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกขึ้น และเกิดการโพลาไรเซชันแสดงออกมาเป็นวงวนฮิสเทอเรซิส โดยจะแสดงออกมาทั้งในทิศทางสนามไฟฟ้าบวกและลบ เมื่อหยุดการให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุ โดเมนภายในวัสดุก็จะกลับสู่ลักษณะการโพลาไรแบบตรงกันข้ามอีกครั้งโดยสมบูรณ์ ซึ่งลักษณะของฮิสเทอเรซิสที่ได้จากวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนี้จะเรียกว่า “ดับเบิลฮิสเทอเรซิสลูป (Double hysteresis loop)” ดังรูปที่ 2.7

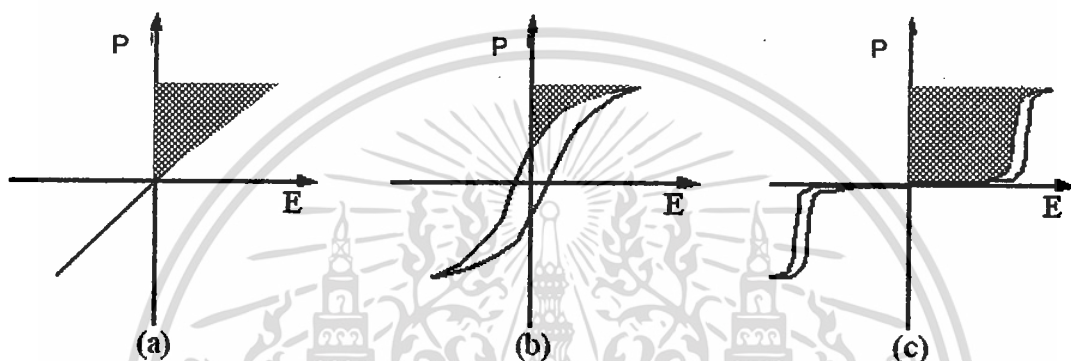


รูปที่ 2.7 แสดงลักษณะฮิสเทอเรซิสของวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

วัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ณ สภาวะปกติไม่ได้รับสนามไฟฟ้าภายนอกจะมีค่าโพลาไรเซชันสุทธิเท่ากับศูนย์เช่นเดียวกับที่จุด ก เมื่อเริ่มทำการให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุโดเมนภายในวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเกิดการเหนี่ยวนำทำให้เกิดโพลาไรเซชันซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้าที่ได้รับ จนกระทั่งมีการให้สนามไฟฟ้าถึงจุด ข ซึ่งเป็นค่าสนามไฟฟ้าที่มากเกินค่าสนามไฟฟ้าวิกฤตส่งผลให้วัสดุเกิดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก โดเมนภายในวัสดุที่มีทิศทางตรงกันข้ามกับสนามไฟฟ้าที่ได้รับ จะทำการกลับทิศทางไปตามทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ได้รับ ทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของโพลาไรเซชันไปจนถึงจุดที่อิ่มตัว ผลลัพธ์ประกอบด้วยโดเมนเดี่ยวที่จุด ค ซึ่งเป็นค่าโพลาไรเซชันที่สูงสุด ( Saturated Polarization;  $P_s$ ) จากนั้นเมื่อลดสนามไฟฟ้าการโพลาไรเซชันจะไม่ลดลงในอัตราคงเดิมเหมือนการเพิ่มขึ้น เนื่องจากบางโดเมนยังคงสภาพในทิศทางเดิมของสนามไฟฟ้าที่ได้รับ ค่าโพลาไรเซชันจะลดลงตามลำดับจนกระทั่งลดสนามไฟฟ้าต่ำกว่าค่าสนามวิกฤตที่จุด ง วัสดุจะหมดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก โดเมนภายในวัสดุที่เคยกลับทิศทางตามสนามไฟฟ้าภายนอกที่ได้รับจะกลับมามีทิศทางตรงกันข้ามกับสนามไฟฟ้าที่ได้รับอีกครั้งหนึ่ง จนกระทั่งมีการให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบต่ำกว่าค่าสนามไฟฟ้าวิกฤตในทิศทางลบที่จุด จ วัสดุก็จะเกิดปรากฏการณ์เช่นเดียวกับปรากฏการณ์ในทิศทางบวกผ่านจุด ฉ และ ข กลับสู่จุด ข จนเป็นดับเบิลฮิสเทอเรซิสลูป (Double hysteresis loop) นอกจากนี้วัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกยังมีความสามารถในการกักเก็บพลังงานได้สูง และมักจะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ค่อนข้างต่ำ [23]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกมีความสามารถในการกักเก็บพลังงานสูงเนื่องจากว่าวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกมีปริมาณพื้นที่เหนือกราฟมากกว่าวัสดุอื่น (เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก) ดังรูปที่ 2.8 โดยปริมาณพื้นที่เหนือกราฟเป็นตัวบ่งชี้ถึงความสามารถในการกักเก็บพลังงาน ด้วยสมบัติดังกล่าววัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจึงเป็นที่นิยมนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุพลังงานสูง (High energy capacitor) ตัวกักเก็บพลังงานทดแทน แบตเตอรี่ ซึ่งสารที่มีสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดแรกที่ถูกค้นพบนั้นก็คือ เลดเซอร์โคเนต ( $\text{PbZrO}_3$ ; PZ)



รูปที่ 2.8 แสดงปริมาณพื้นที่เหนือกราฟของวงวนฮิสเทอเรซิส

### 2.3 รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric)

รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric) คือ สารเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดหนึ่งซึ่งโดยทั่วไปมีสูตรโมเลกุลเป็น  $A'A''(B'B'')O_3$  โดยที่ตำแหน่ง A และ B จะประกอบไปด้วยธาตุมากกว่า 1 ชนิด โดยปกติจะพบสมบัตินี้ในสารประกอบจำพวกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ( $\text{Pb}(B'B'')O_3$ ) ซึ่ง B' จะเป็นอะตอมที่มีประจุบวกต่ำกว่า เช่น  $\text{Mg}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Zn}^{2+}$   $\text{Fe}^{3+}$  และ B'' เป็นอะตอมที่มีประจุบวกสูงกว่า เช่น  $\text{Nb}^{5+}$   $\text{Ta}^{5+}$   $\text{W}^{5+}$  อาทิเช่น  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})O_3$  (PMN)  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})O_3$  (PZN) และ  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})O_3$  (PST) เป็นต้น [20] สมบัติที่โดดเด่นของสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก คือ แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง (High dielectric constant) และลักษณะของรูปแบบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิจะเป็นรูประฆังคว่ำฐานกว้างมาก (Broadens dielectric peak) อีกทั้งสมบัติดังกล่าวยังแปรผันกับความถี่ที่ได้รับ ดังรูปที่ 2.9 เหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากองค์ประกอบ ณ ตำแหน่ง B ภายในโครงสร้างมีมากกว่า 1 ชนิด ซึ่งแต่ละองค์ประกอบมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน [19,24]

ด้วยคุณสมบัติที่กล่าวมาแล้วในข้างต้นสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุที่ดีได้ (Capacitor) และยังมีการพัฒนาสมบัติดังกล่าวให้ดีขึ้นโดยนำสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกมาผสมกับสารประเภทอื่น เช่น เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดา เพื่อให้สมบัติที่โดดเด่นขึ้น

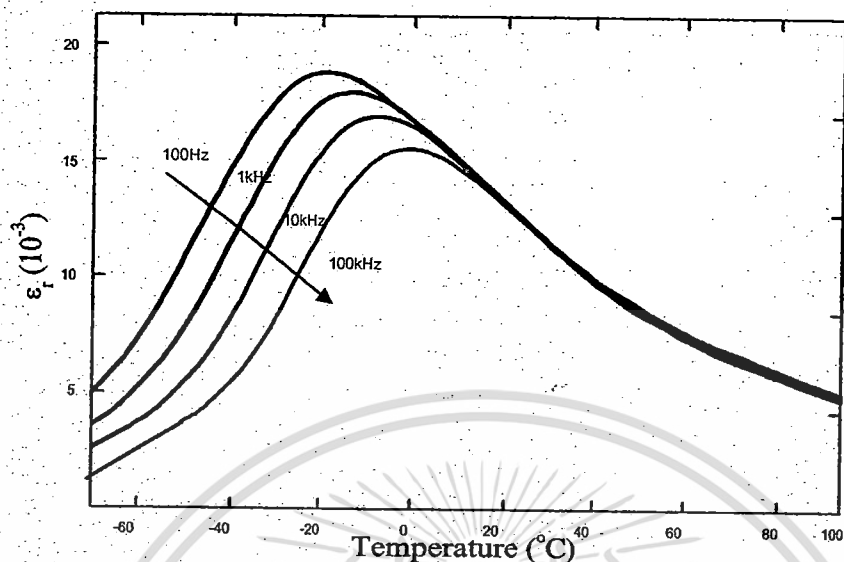
เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่หรือใช้โดยไม่ผ่านการอนุญาตจากเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เช่น เลดแมกนีเซียม-เลดไทเทเนต (PMN-PT) เลดซิงค์ไนโอเบต-เลดไทเทเนต (PZN-PT) เลดซิงค์ไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนียมไทเทเนต (PZN-PZT) เป็นต้น ซึ่งสมบัติที่แตกต่างกันระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแบบรีแลกเซอร์ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.1

**ตารางที่ 2.1** แสดงข้อแตกต่างระหว่างสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแบบรีแลกเซอร์ [19]

สมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก	แบบปกติ	แบบรีแลกเซอร์
1.ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิ	มีพีคลำดับที่ 1 และที่ 2 ลักษณะเป็นพีคแหลมฐานแคบ	มีพีคลักษณะฐานกว้าง เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง
2.ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับความถี่	ขึ้นกับความถี่เพียงเล็กน้อย	ขึ้นกับความถี่มาก
3.ความสามารถการเก็บประจุในช่วงสภาวะพาราอิเล็กทริก $T > T_c$	เป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์	เป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์กำลังสอง
4.ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ	มีค่าโพลาไรเซชันคงเหลือมาก	มีค่าโพลาไรเซชันคงเหลือน้อย
5.การกระเจิงของแสง	มีการกระเจิงของแสงที่แตกต่างกันมากในแต่ละทิศทาง	มีการกระเจิงของแสงที่แตกต่างกัน ในแต่ละทิศทางน้อย
6.การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	พบการแยกออกของสเปกตรัมรังสีเอกซ์เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนเฟสจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก	ไม่สามารถตรวจพบการแยกออกของสเปกตรัมรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนเฟสจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก
7.ค่าอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ )	มีได้ค่าเดียว	มีได้หลายค่าขึ้นอยู่กับความถี่ที่ใช้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

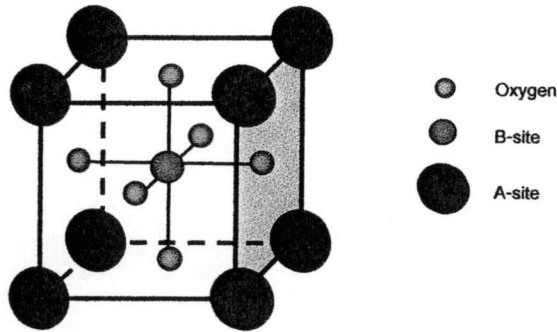


รูปที่ 2.9 แสดงลักษณะของรูปแบบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของรีเล็กเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก PMN

## 2.4 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure)

กลุ่มผลึกที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) นั้นจะมีสูตรโมเลกุลเป็นแบบ  $\text{ABO}_3$  โดยเริ่มแรกนั้นชื่อเพอโรฟสไกต์เป็นชื่อโครงสร้างของแร่แคลเซียมดีทานเนต ( $\text{CaTiO}_3$ ) [24] ถึงแม้ว่าโครงสร้างชนิดนี้จะไม่มีแม้แต่เพียงแลตทิซ (Lattice) ย่อยใดๆเลยที่มีการบรรจุชิดสุดอย่างแท้จริงก็ตาม แต่ยังสามารถที่จะทำการพิจารณาโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ว่าเป็นอนุพันธ์ของโครงสร้างที่พัฒนามาจากโครงสร้างพื้นฐานแบบ FCC หรือที่เรียกว่า FCC-derivative structure ได้ ซึ่งภายในโครงสร้างจะประกอบด้วยตำแหน่ง A (A-site) ที่เป็นไอออนบวกขนาดใหญ่ เช่น  $\text{Pb}^{2+}$   $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Ba}^{2+}$   $\text{Sr}^{2+}$   $\text{Na}^+$   $\text{K}^+$  เป็นต้น จะยึดเกาะอยู่กับอะตอมของออกซิเจนจนก่อรูปขึ้นมาเป็นแลตทิซแบบ FCC ส่วนตำแหน่ง B (B-site) เป็นพวกไอออนบวกขนาดเล็กที่มีค่าประจุสูง เช่น  $\text{Ti}^{4+}$   $\text{Zr}^{4+}$   $\text{Nb}^{5+}$   $\text{Ta}^{5+}$   $\text{W}^{5+}$  เป็นต้น จะเข้าไปอาศัยอยู่ในช่องว่างทรงแปดหน้าที่เกิดขึ้นมาจากการจัดเรียงกันแบบ FCC ภายในโครงสร้างดังกล่าว โดยมีเพียงอะตอมของออกซิเจนเท่านั้นที่เป็นอะตอมข้างเคียงที่ล้อมรอบอยู่ใกล้ที่สุด ดังรูปที่ 2.10 แสดงลักษณะหน่วยเซลล์ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ซึ่งสารประกอบเพอโรฟสไกต์ที่ถูกค้นพบว่าสามารถแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกได้เป็นชนิดแรก คือ แบเรียมดีทานเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) จากนั้นจึงได้กำหนดชื่อ เพอโรฟสไกต์ให้เป็นชื่อตระกูลของสารประกอบที่มีโครงสร้างผลึกลักษณะคล้ายๆกันนี้ อาทิเช่น  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$  และ  $\text{SrTiO}_3$  เป็นต้น ซึ่งสารประกอบเพอโรฟสไกต์ส่วนใหญ่มีค่าความต้านทานสูง มักเป็นฉนวนไฟฟ้า [22,24] ระโยชน์ด้านการค้า

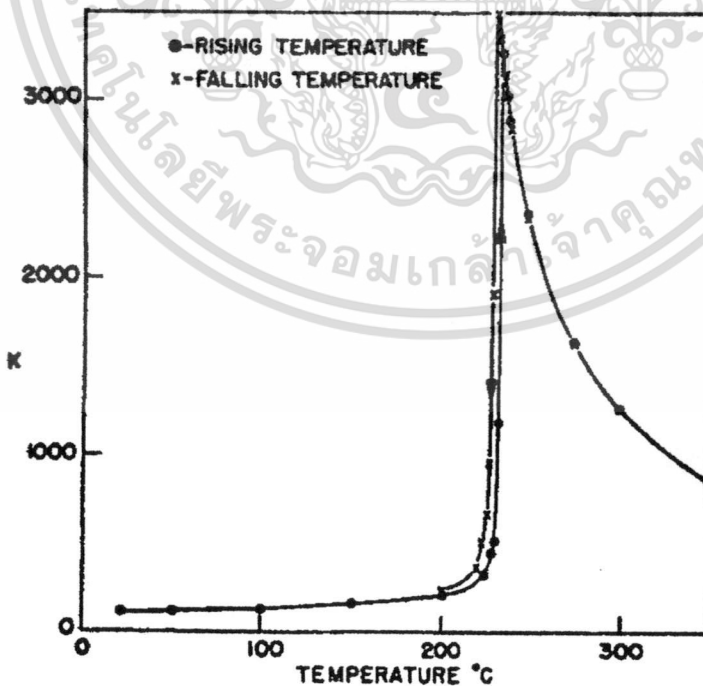
เอกร  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.10 หน่วยเซลล์ (Unit cell) ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์

## 2.5 เลดเซอร์โคเนต ( $\text{PbZrO}_3$ ; PZ)

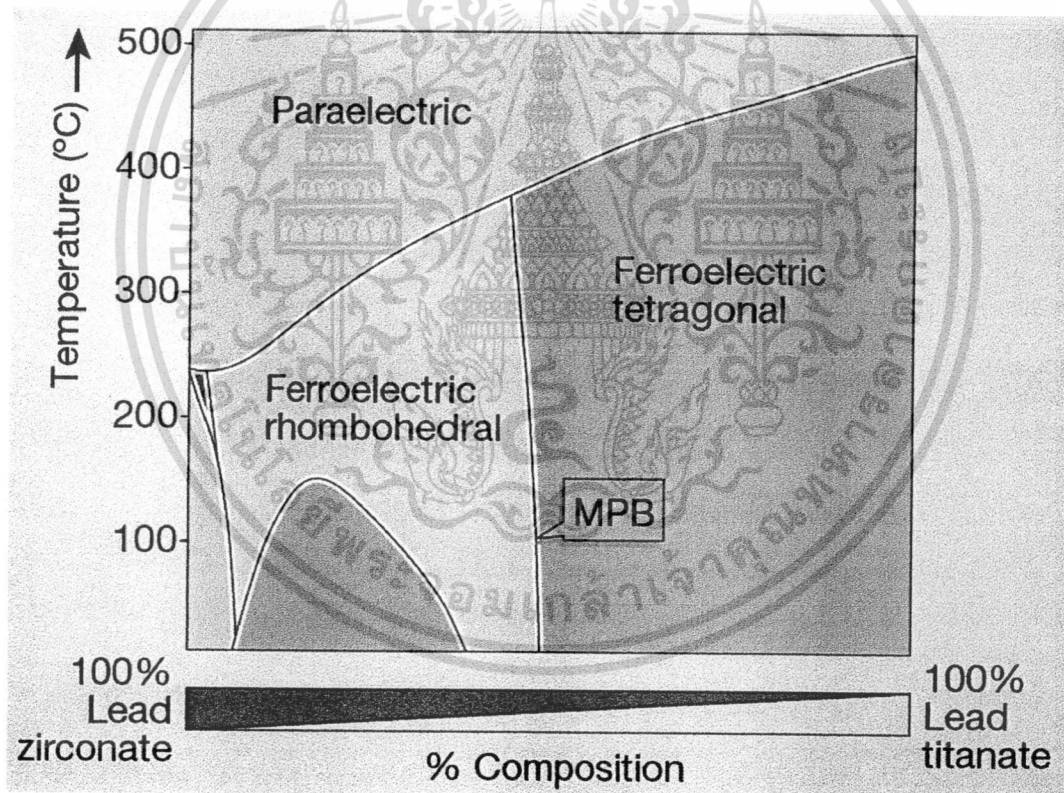
เลดเซอร์โคเนต ( $\text{PbZrO}_3$ ; PZ) เป็นสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric, AFE) ชนิดแรกที่ถูกค้นพบโดย Sawaguchi และคณะ [25] ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โทโรมบิก ( $a = 5.87 \text{ \AA}$   $b = 11.74 \text{ \AA}$   $c = 8.20 \text{ \AA}$ ) ที่อุณหภูมิห้อง และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปจนถึงอุณหภูมิคูรีของเลดเซอร์โคเนต ( $236^\circ \text{C}$ ) เลดเซอร์โคเนตจะเปลี่ยนสมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริก โดยโครงสร้างเปลี่ยนจากออร์โทโรมบิกไปเป็นคิวบิก ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.11 นอกจากนี้เลดเซอร์โคเนตยังเป็นหนึ่งในส่วนประกอบที่สำคัญสำหรับการเตรียมสารละลายของแข็งของเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ; PZT) [26] ซึ่งเป็นสารประกอบที่สำคัญในอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์



รูปที่ 2.11 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของผลึก PZ [26]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารประกอบเลคเซอร์โคเนตเป็นสารที่ถูกนำไปผสมกับสารอื่นเพื่อปรับปรุงให้มีสมบัติที่โดดเด่นขึ้น อาทิเช่น การนำ PZ ไปผสมกับ PT เพื่อให้ได้สารประกอบ PZT [25] โดยเมื่อดูจากเฟสไดอะแกรมดังรูปที่ 2.12 จะพบว่าเมื่อ  $Zr^{4+}$  ถูกแทนที่โดย  $Ti^{4+}$  แล้วจะมีการเปลี่ยนเฟสจากเฟสรวมโบริอโรลไปเป็นเฟสเทระโกนัลเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งบริเวณที่เป็นรอยต่อระหว่างสองเฟสนี้จะให้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีและไม่ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิด้วย บริเวณนี้เรียกว่าเฟสรอยต่อที่เหมาะสม (Morphotropic phase boundary; MPB) และ  $Zr^{4+}$  ถูกแทนที่มากขึ้นไปอีกนั้นจะทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นออร์โธโรมบิกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZ ปรากฏขึ้นมา พร้อมกับมีเฟสเทระโกนัลแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิใกล้กับอุณหภูมิคูรีแต่มีความเสถียรต่ำจึงปรากฏว่ามีช่วงของเฟสนี้น้อยไปด้วย ที่บริเวณเฟสรอยต่อนี้เองจะให้สมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมากจึงได้มีการนำ PZT ที่สัดส่วนนี้มาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ต่าง ๆ มากมาย เช่น ระบบโซนาร์ ระบบตรวจวัดคลื่นเสียง ทรานสดิวเซอร์ อัลตราโซนิค เป็นต้น



รูปที่ 2.12 แสดงแผนภาพวิวัฒนาการการเปลี่ยนเฟสของสารผสมระหว่าง PZ และ PT [26]

### 2.6 เสดนิกเกิลไนโอเบต ( $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ , PNN)

เสदनิกเกิลไนโอเบต ( $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ , PNN) เป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric) ชนิดหนึ่ง ซึ่งถูกค้นพบและศึกษาวิจัยโดย Smolenskii และเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ขออนุญาตล่วงหน้า และไม่อาจรณิใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Agranovskaya ในปี ค.ศ. 1958 [27] โดยทำการศึกษาผลึกเดี่ยวของ PNN ซึ่งให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 2500 และเพิ่มขึ้นถึงประมาณ 4000 ที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสประมาณ  $-120^{\circ}\text{C}$  ต่อมาในปี ค.ศ. 1959 Smolenskii และ Agranovskaya [28] ได้ศึกษา PNN แบบผลึกรวมพร้อมกับ PMN ( $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ) ผลที่ศึกษาของ PNN นี้ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 500 และเพิ่มขึ้นเป็น 1000-2000 ที่อุณหภูมิ  $-110^{\circ}\text{C}$

Veitch [29] ได้เตรียม PNN ในปี ค.ศ. 1983 ด้วยวิธีโคลัมไบต์ (Columbite precursor method) โดยการเตรียมให้เป็นนิกเกิลไนโอเบต ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ) ก่อน แล้วจึงผสมกับ PbO เผาเคลที่  $1000^{\circ}\text{C}$  4 ชั่วโมง และเผาขึ้นรูปที่  $1200^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วทำการตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ผลที่ได้มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ (Lattice parameter) เป็น  $a_0 = 4.055 \text{ \AA}$  และให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก 1150 ที่อุณหภูมิห้อง และเพิ่มขึ้นถึง 3600 ที่อุณหภูมิ  $-115^{\circ}\text{C}$

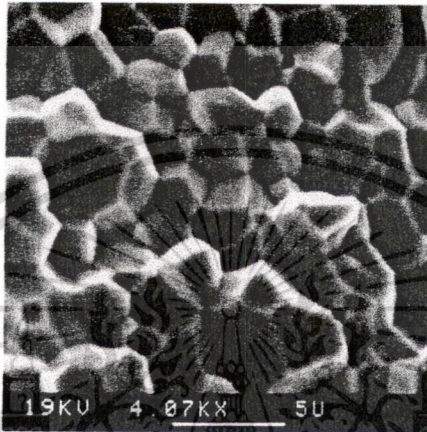
ต่อมาในปี ค.ศ. 1991 Sasaki และคณะ [30] ได้ทำการศึกษาการเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของเซรามิกด้วยวิธีโคลัมไบต์ ซึ่งในการศึกษานี้ไม่ได้รายงานข้อมูลค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1993 Shama และคณะศึกษาการเตรียม PNN ด้วยวิธีโคลัมไบต์ ซึ่งได้รายงานผลถึงปริมาณเฟสไพโรคลออร์ (Pyrochlore) ที่พบเมื่อทำการเผาขึ้นรูปเป็นเซรามิกถึง 2.9% มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ประมาณ  $4.033 \pm 0.001 \text{ \AA}$  ตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้ประมาณ 1200 ที่อุณหภูมิห้องและเพิ่มขึ้นเป็น 2000 ที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส  $-100^{\circ}\text{C}$  พร้อมรายงานค่าการกระจาย ( $\gamma$ ) เป็น 1.5 และค่าคงที่คูรี (C) เป็น  $140.23 \times 10^6$

ในปี ค.ศ. 1996 Lu และคณะ [31,32] ได้ศึกษาการเตรียม PNN ด้วยวิธีโคลัมไบต์ โดยทำการเพิ่มปริมาณนิกเกิลออกไซด์ (NiO) และเลดออกไซด์ (PbO) มากเกินพอเป็น 1% และ 5% โดยมวลตามลำดับ หลังจากที่ได้เป็นเซรามิกแล้ว ตรวจสอบขนาดเกรนได้ประมาณ 3-4 ไมโครเมตร และแลตติสพารามิเตอร์เป็น  $4.031 \text{ \AA}$  จากนั้นทำการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่  $107^{\circ}\text{C}$  ได้ประมาณ 2820 พร้อมกับตรวจสอบค่าพารามิเตอร์การกระจาย (Diffuseness parameter value)  $\gamma = 1.75$   $\delta = 89^{\circ}\text{C}$  และ  $\Delta T = 16^{\circ}\text{C}$

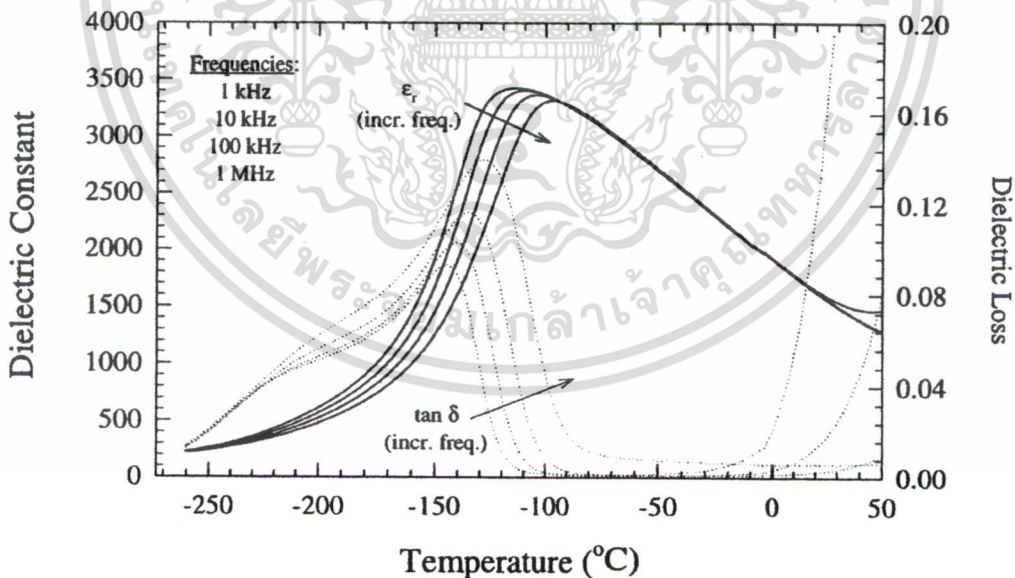
Lu ยังคงทำการศึกษาเซรามิก PNN อย่างต่อเนื่อง ในปี ค.ศ. 1999 [33] Lu ได้ทำการร่วมวิจัยกับ Hwang โดยศึกษาการเตรียม PNN ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal) เซรามิกที่ได้นั้นมีขนาดอนุภาคเป็น 0.5 ไมโครเมตร มีค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดที่อุณหภูมิ  $-115^{\circ}\text{C}$  ประมาณ 2880 มีค่าพารามิเตอร์การกระจาย  $\gamma = 1.57$   $\delta = 89^{\circ}\text{C}$  และ  $\Delta T = 24^{\circ}\text{C}$

จากนั้นในปี ค.ศ. 2002 Alberta และ Bhalla [34] ได้ทำการศึกษาสมบัติของเซรามิก PNN โดยเตรียมด้วยวิธีโคลัมไบต์ ผลึกที่ได้ที่ความบริสุทธิ์สูงซึ่งสังเกตได้จากภาพที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ดังรูปที่ 2.13 อีกทั้งเซรามิก PNN ยังให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องเท่ากับ 1593 และเพิ่มขึ้นเป็น 3403 ที่อุณหภูมิ  $-115^{\circ}\text{C}$  การค้นพบนี้แสดงให้เห็นว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส  $-110.07^{\circ}\text{C}$  ดังรูปที่ 2.14 มีค่าพารามิเตอร์การกระจายเป็น  $\gamma = 1.79$   $\delta = 83.99^{\circ}\text{C}$  จากนั้นตรวจสอบความเป็นพิโซอิเล็กทริก แต่ที่อุณหภูมิห้องจะไม่แสดงสมบัติ พิโซอิเล็กทริก ดังนั้นจึงทำการตรวจสอบที่อุณหภูมิ  $-261^{\circ}\text{C}$  ซึ่งให้ค่าสัมประสิทธิ์ทางไฟฟ้าเชิงกล (Electromechanical coupling coefficients) ประกอบด้วย  $k_p = 29\%$   $k_t = 11\%$  และ  $k_{33} = 31\%$  และให้ตรวจสอบสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric coefficient) ที่อุณหภูมิ  $-186.4^{\circ}\text{C}$  เป็น  $1174.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2\cdot\text{K}$



รูปที่ 2.13 แสดงลักษณะของเซรามิก PNN ซึ่งตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) [34]



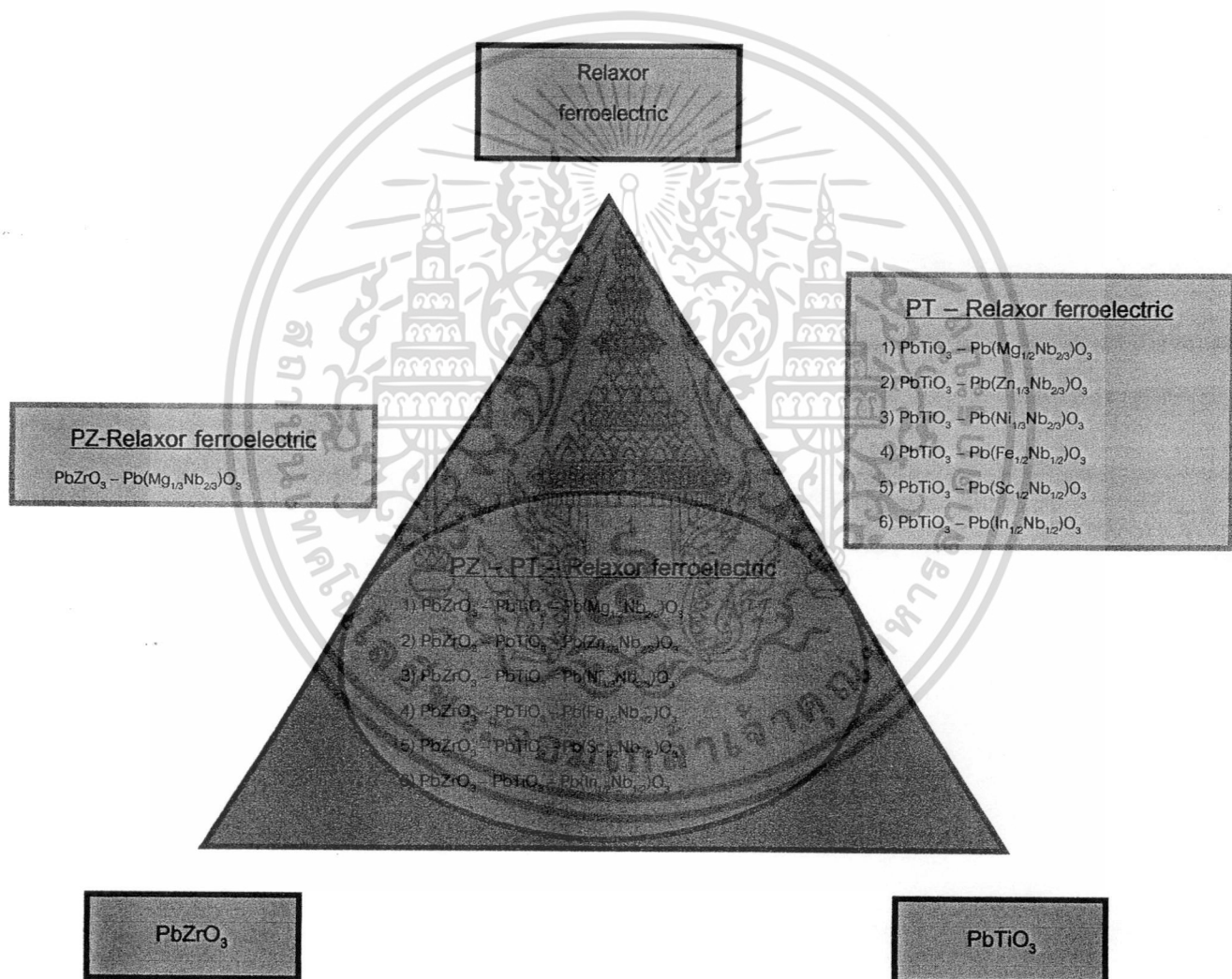
รูปที่ 2.14 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของผลึก PNN [34]

## 2.7 เสดนิกเกิดในโอเบต-เลดเซอร์โคเนต ( $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3$ , PNN-PZ)

งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการพัฒนาสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกกันอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้

ได้สารเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดใหม่ที่มีลักษณะโดดเด่นกว่าหรือแตกต่างไปจากเดิม อาทิเช่น การดำเนินการค้า  
 เอกสารฉบับนี้โดยที่สำนักหอสมุดกลางฯ ขอสงวนสิทธิ์ในข้อมูลอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงข้อมูล

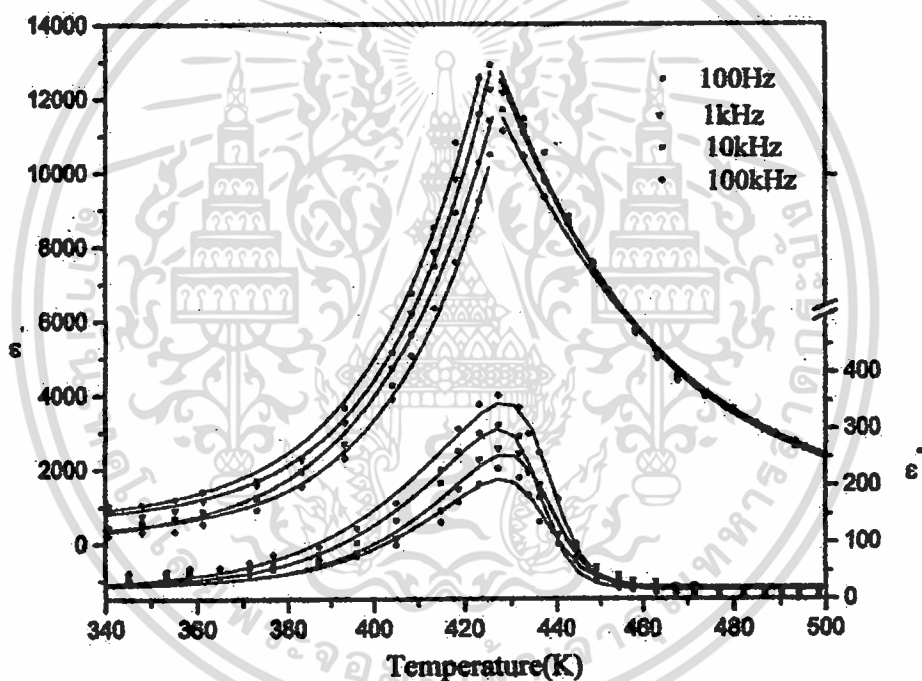
นำสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเลดเซอร์โคเนต (PZ) มาผสมกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติเลดไทเทเนต (PT) ได้เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) ที่ให้สมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น อีกทั้งยังพบเฟสรอยต่อที่เหมาะสมอยู่ที่สัดส่วนของ PZ : PT เป็น 52 : 48 [26] โดยมีการเปลี่ยนเฟสจากเฟสรวม โมซิครอลไปเป็นเทอร์ระ โคนัล ด้วยเหตุนี้เองสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตจึงเป็นสารที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์อย่างแพร่หลาย นอกจากนี้แล้วยังมีการผสมกันระหว่างสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกกับสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เพื่อพัฒนาสมบัติทางไฟฟ้าให้โดดเด่นกว่าเดิม เช่น  $Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$ - $Pb(Ya_{1/2}Ta_{1/2})O_3$  [35] และ  $Pb(Ya_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ - $PbZrO_3$  [36] เป็นต้น



รูปที่ 2.15 แสดงแผนภาพวิภูภาค

ต่อมาภายหลังการค้นพบแนวรอยต่อเฟส (Morphotropic phase boundary; MPB) ของสาร PZT ส่งผลให้นักวิจัยหลายกลุ่มสนใจศึกษาการพัฒนาสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยการนำสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสมบัติต่างกันมาผสมเข้าด้วยกัน อาทิเช่น การนำสาร PZT ผสมเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กับสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก หรือการนำสาร PT ผสมกับสารรีแลกเซอร์ดังแสดงในรูปที่ 2.15 แต่สำหรับการพัฒนาสมบัติสารเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยการนำสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก PZ มาผสมกับการรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นยังมีข้อมูลจำกัด เนื่องจากมีผู้สนใจศึกษาน้อยมาก ดังในปี ค.ศ. 2001 Singh และคณะ [37] ทำการศึกษาสารในระบบ PZ-PMN ซึ่งเป็นการผสมกันระหว่างสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเลดเซอร์โคเนต (PZ) กับสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (PMN) โดยศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ และตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก พบว่าที่สัดส่วน  $x = 0.5$  นั้นจะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงมาก ดังรูปที่ 2.16 และมีพฤติกรรมของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ ส่วนการผสมระหว่าง PZ และ PNN นั้นยังมีข้อมูลน้อยมากและสาเหตุนี้เองจึงเป็นจุดประสงค์หลักของงานวิจัยในครั้งนี้

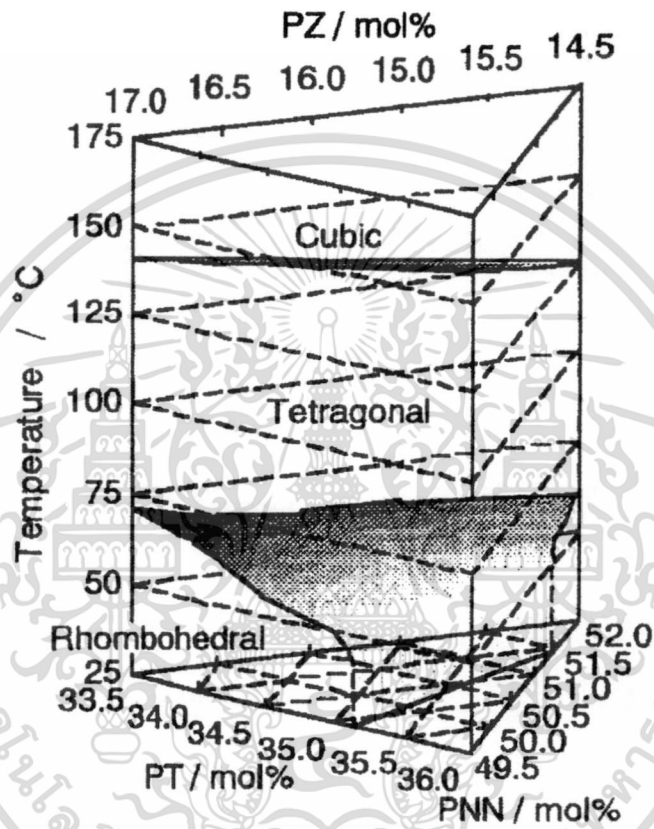


รูปที่ 2.16 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของ 0.5PMN-0.5PZ [37]

และด้วยงานวิจัยที่ผ่านมาอันยังไม่มีการศึกษาการผสมกันระหว่างสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเลดเซอร์โคเนต (PZ) กับสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกเลดนิเกิลในโอเบต (PNN) โดยตรง โดยมากจะเป็นการศึกษาสมบัติของสารในระบบ 3 องค์ประกอบ ระหว่างสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเลดเซอร์โคเนต (PZ) สารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติเลดไทเทเนต (PT) และสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกเลดนิเกิลในโอเบต (PNN) ซึ่งในปี ค.ศ. 1999 Kondo และคณะ [38] ทำการศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและตรวจหาแนวรอยต่อเฟส (MPB) ของสาร

ระบบ PNN-PT-PZ ในสัดส่วน  $a$ PNN- $b$ PT- $c$ PZ ซึ่ง  $a$  อยู่ในช่วง 0.495-0.52  $b$  อยู่ในช่วง 0.335-  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

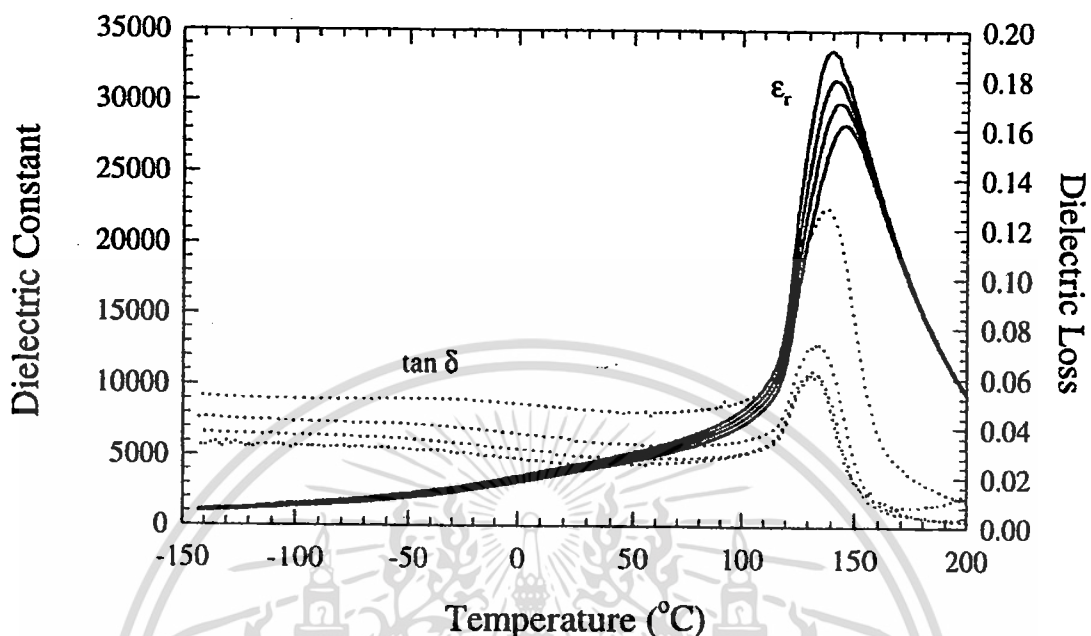
0.36 และ c อยู่ในช่วง 0.145-0.17 โดย  $a + b + c = 1$  พบว่าสมบัติไพโซอิเล็กทริกดีที่สุดนั้นมี สัดส่วน  $a : b : c$  เป็น 50 : 34.5 : 15.5 ให้ โดยทำการตรวจสอบค่า  $k_{33}$  ได้มากกว่า 0.8 และมีการ เปลี่ยนเฟสเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจากระบบโรฮอเบดรัล (Rhombohedral) ไปเป็นเทตระโกนัล (Tetragonal) และเปลี่ยนไปเป็นคิวบิก (Cubic) ซึ่งพบ MPB อยู่ในช่วงของเฟสโรฮอเบดรัล (Rhombohedral-rich) ดังรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 เฟสไดอะแกรมแสดงการเปลี่ยนเฟสและเฟสรอยต่อที่เหมาะสม MPB ของสาร PNN-PT-PZ [38]

ต่อมาปี ค.ศ. 2001 Alberta [34] ได้ทำการศึกษาสมบัติไพโซอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริก ของเซรามิก  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Zr_xTi_yO_3$  หรือ PNNZT ชนิดโปร่งแสงซึ่งเตรียมด้วยวิธีอัดขึ้นรูป ร้อน (Hot isostatic pressing) ที่  $x : y$  เป็น 0.155 : 0.345 โดยผลการตรวจสอบเป็นดังนี้ เซรามิก PNNZT ขอมให้แสงที่ความยาวคลื่น 633 นาโนเมตร ผ่านได้ถึง 5 % ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ อุณหภูมิห้องมีค่าประมาณ 4200 และเพิ่มขึ้นเป็น 31503 ที่อุณหภูมิ 140 °ซ ดังรูปที่ 2.18 ค่า สัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกที่วัดได้ประกอบด้วย  $d_{33} = 810$  พิโคคูลอมป์ต่อนิวตัน และ  $d_{31} = -378$  พิโคคูลอมป์ต่อนิวตัน ค่าสัมประสิทธิ์ทางไฟฟ้าเชิงกลซึ่งตรวจสอบที่อุณหภูมิห้องได้ผล เป็น  $k_p \approx 69\%$   $k_{31} \approx 43\%$   $k_t \approx 56\%$  และ  $k_{33} \approx 80\%$  และค่าสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกที่ต่ำกว่าการคำนวณไว้ทุกตัว อีกทั้งยังมีให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิห้องประมาณ 0.2075 ไมโครคูอมป์ต่อตารางเมตรเคลวิน และที่อุณหภูมิ 129 °ซ เป็น 2.3819 ไมโครคูอมป์ต่อตารางเมตร เคลวิน

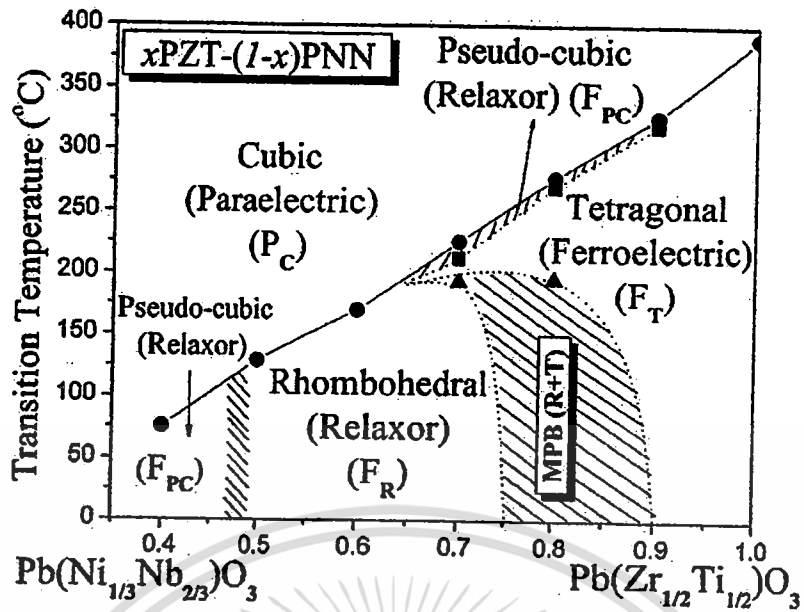


รูปที่ 2.18 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก PNNZT [34]

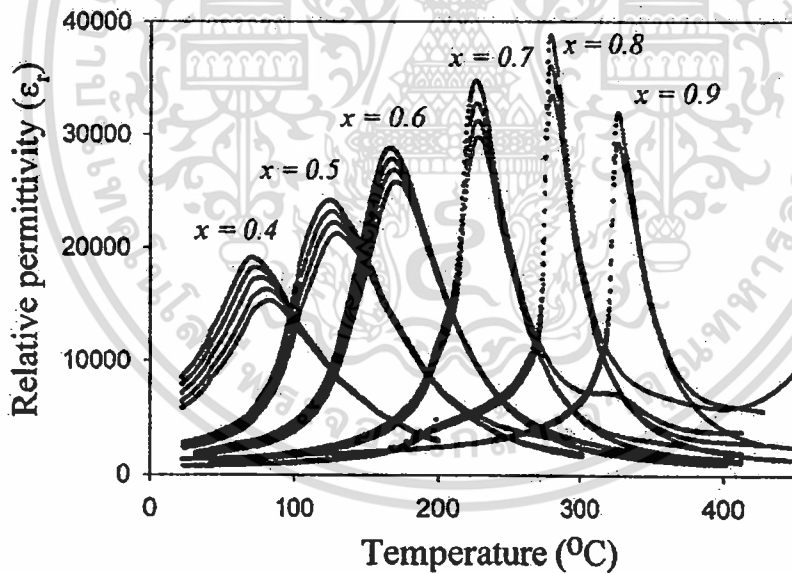
ในปีเดียวกันนี้ Robert [39] และคณะได้ศึกษาการสังเคราะห์ PNN-PZT ด้วยวิธีสังเคราะห์ตำแหน่ง B (B-site precursor method) โดยการสังเคราะห์ตำแหน่ง B (B-site) ของผลึกซึ่งประกอบด้วย  $TiO_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $NiO$  และ  $Nb_2O_5$  ก่อนแล้วจึงผสม PbO เมื่อทำการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าได้เฟสบริสุทธิ์ของ PNN-PZT และยังพบว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและสมบัติพิโซอิเล็กตริกที่ดีกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีโคลัมไบต์

หลังจากนั้นในปี ค.ศ. 2004 ดร.นราธิป วิทยากร และ ดร.กอบบุฒิ รุจิณากุล จากมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ [40] ทำการศึกษาหา MPB และสมบัติไดอิเล็กตริกของสารในระบบ PZT-PNN โดยศึกษาในช่วงสัดส่วนโดยโมล ของ PZT ตั้งแต่ 0.4-0.9 ซึ่งพบ MPB 2 บริเวณ คือที่สัดส่วนประมาณ 0.5 และ 0.8 ซึ่งที่บริเวณสัดส่วน 0.5 นี้จะประกอบด้วยเฟสคิวบิกเสมือน (Pseudo-cubic) และรอมโบฮีดรอล และที่สัดส่วน 0.8 ประกอบด้วยเฟสรอมโบฮีดรอลและเททระโกนัล ซึ่งทั้งสองบริเวณนี้จะมีทั้งสองเฟสอยู่อย่างสมดุล ซึ่งสรุปได้ว่าเมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนของ PZT แล้วตรวจพบที่มีการเปลี่ยนเฟสจากคิวบิกเสมือนไปเป็นรอมโบฮีดรอลและเททระโกนัลตามลำดับ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.19 สมบัติไดอิเล็กตริกในบริเวณ MPB (ที่สัดส่วน 0.8) นี้ให้ค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 277 °ซ โดยตรวจวัดที่ความถี่ 10 กิโลเฮิร์ตซ์ ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกถึง 36000 ดังรูปที่ 2.20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.19 เฟสไดอะแกรมแสดงการเปลี่ยนเฟสและเฟสรอยต่อที่เหมาะสม MPB ของเซรามิก PZT-PNN [40]



รูปที่ 2.20 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก PZT-PNN ที่สัดส่วนของ PZT 0.4-0.9 [40]

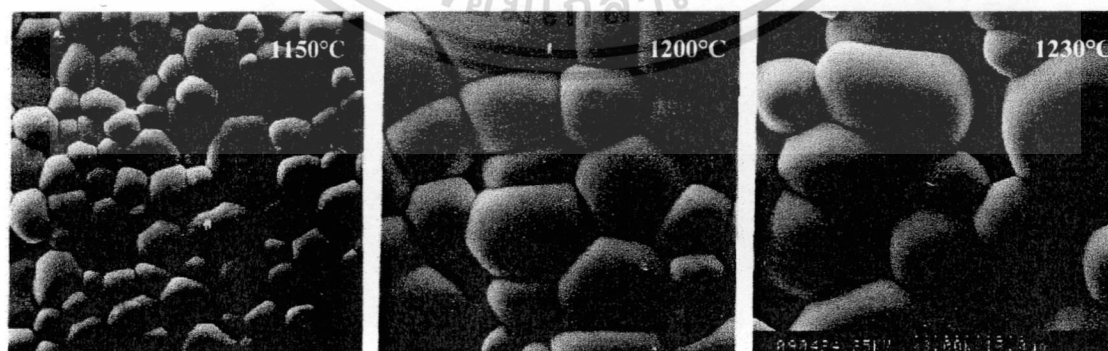
ในปีเดียวกันนี้ Hayashi [41] ทำการศึกษาผลต่อการเพิ่มขึ้นรูปเมื่อเพิ่มสาร  $\text{LiBiO}_3$  ลงในผงเซรามิก PNN-PZT ซึ่งเตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล ซึ่งผลที่ได้ก็นับพบว่าการเพิ่มสาร  $\text{LiBiO}_3$  นั้นไม่ส่งผลต่อการขึ้นรูปให้ดีขึ้น แต่ทำให้สมบัติของเฟอร์โรอิเล็กทริกดีขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ทางไฟฟ้าเชิงกล ( $k_p$ ) ดีขึ้นด้วย

ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.8 การเตรียมเซรามิกด้วยกระบวนการรีแอคชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process)

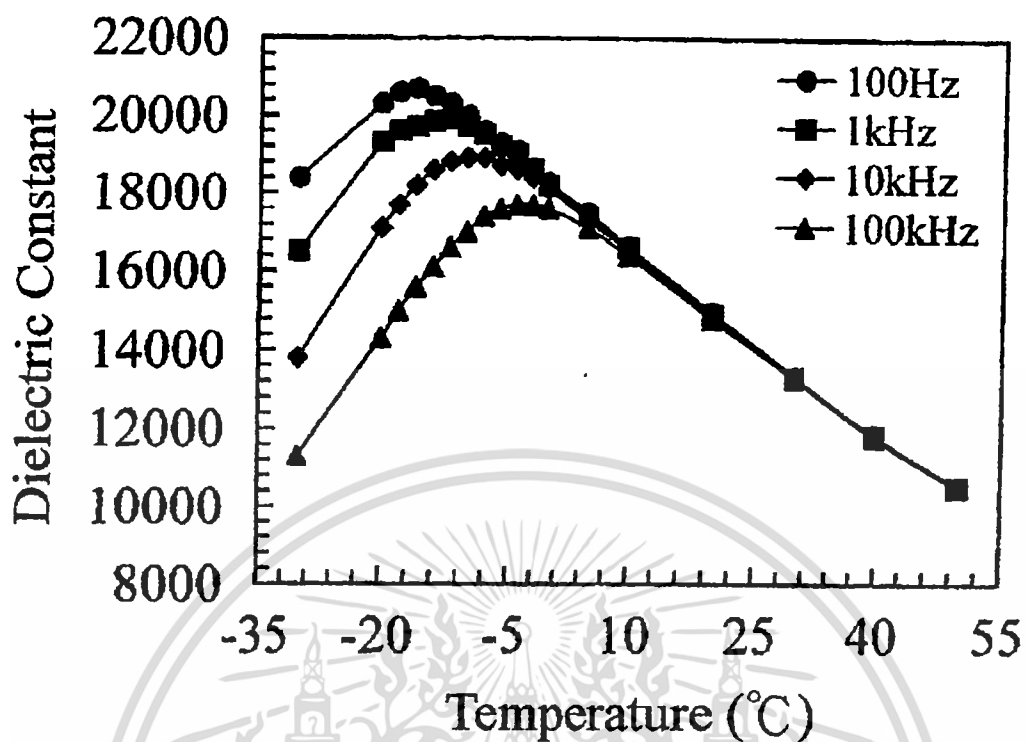
กระบวนการรีแอคชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process) เป็นกระบวนการเตรียมเซรามิกอีกเทคนิคหนึ่งที่ย่าง ประหยัดทั้งเวลา พลังงาน และต้นทุนในการผลิต ซึ่งเหมาะสมต่อการนำไปใช้จริงในวงการอุตสาหกรรม ซึ่งการเตรียมเซรามิกด้วยกระบวนการรีแอคชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process) นั้นมีวิธีและขั้นตอนคล้ายคลึงกับกระบวนการเตรียมเซรามิกด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state Reaction) แต่จะรวมเอาขั้นตอนการให้ความร้อนทั้งสองขั้นตอน คือขั้นตอนการเผาแคลไซน์ (Calcine) และการเผาซินเตอร์ (Sinter) เข้าด้วยกันเพื่อให้เกิดทั้งปฏิกิริยาและการแน่นตัวของเซรามิกในขั้นตอนเดียว สามารถทำได้ โดยทำการบดขยี้ผสมสารตั้งต้นเข้าด้วยกัน และหลังจากการระเหยให้แห้งแล้วจะนำผงที่ได้ไปทำการขึ้นรูปเพื่อทำการเผาซินเตอร์เลย โดยไม่มีการเผาแคลไซน์ก่อน

เมื่อพิจารณางานวิจัยที่ผ่านมามีเพียงกลุ่มของ Liou เท่านั้นที่สนใจศึกษาการเตรียมเซรามิก ด้วยกระบวนการรีแอคชัน-ซินเทอริง เริ่มตั้งแต่ปี ค.ศ. 2003 Liou และคณะ [1-3] ได้ทำการเตรียมเซรามิกในระบบที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ อาทิเช่น  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN)  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT) และ  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  (PFN) โดยใช้กระบวนการรีแอคชัน-ซินเทอริง ซึ่งเป็นการสังเคราะห์ที่ประสบความสำเร็จเป็นครั้งแรกของการสังเคราะห์เซรามิกรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric ceramic) โดยปราศจากการผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ (calcination) โดย Liou และคณะ สามารถเตรียมเซรามิกที่มีความบริสุทธิ์ และความหนาแน่นสูง (ดังรูปที่ 2.21) อีกทั้งยังให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงกว่าเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีอื่น ดังแสดงในตารางที่ 2.2 และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนี้ยังสามารถเพิ่มขึ้นได้ตามระยะเวลาที่ใช้ในการเผาซินเตอร์อีกด้วยดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.21 แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิก PMN-PT ที่ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างกัน [2]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



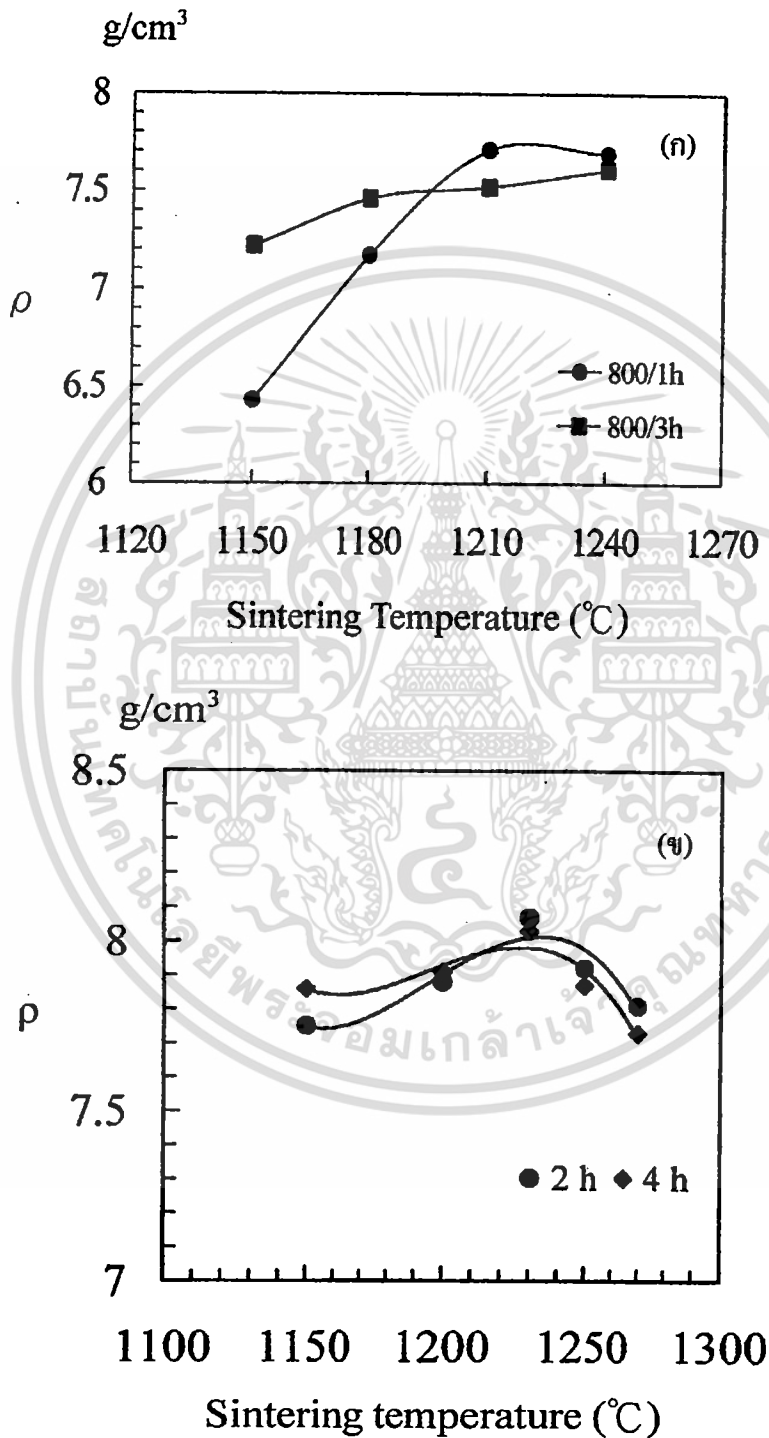
รูปที่ 2.22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิของเซรามิก PMN[1]

ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติต่าง ๆ ของเซรามิก PMN เมื่อเตรียมด้วยเทคนิคที่ต่างกัน [1]

Sample from	Lejeune and Boilot [43]	Wang and Schulze [44]	Liou et al. [45]	Han and Kim [46]	Liou et al. [1]
Processing	Mixed oxide with MgCO <sub>3</sub>	Columbite	Simplified columbite	Mixed oxide with Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mixed oxide with Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Calcination temperature/time	800/2h	1000/6h and 800/4h	1100/3h	950/2h	No calcining
Sintering temperature	900/2h	1200/1h	1250/2h	900/2h	1250/4h
Relative density	96.0%	98.0%	93.6%	95.6%	99.5%
K <sub>max</sub> (1 kHz)	15400	18400	17060	n.a.	19900
Grain size (μm)	n.a.	1.4-3.8	7.1	2-4	5.3

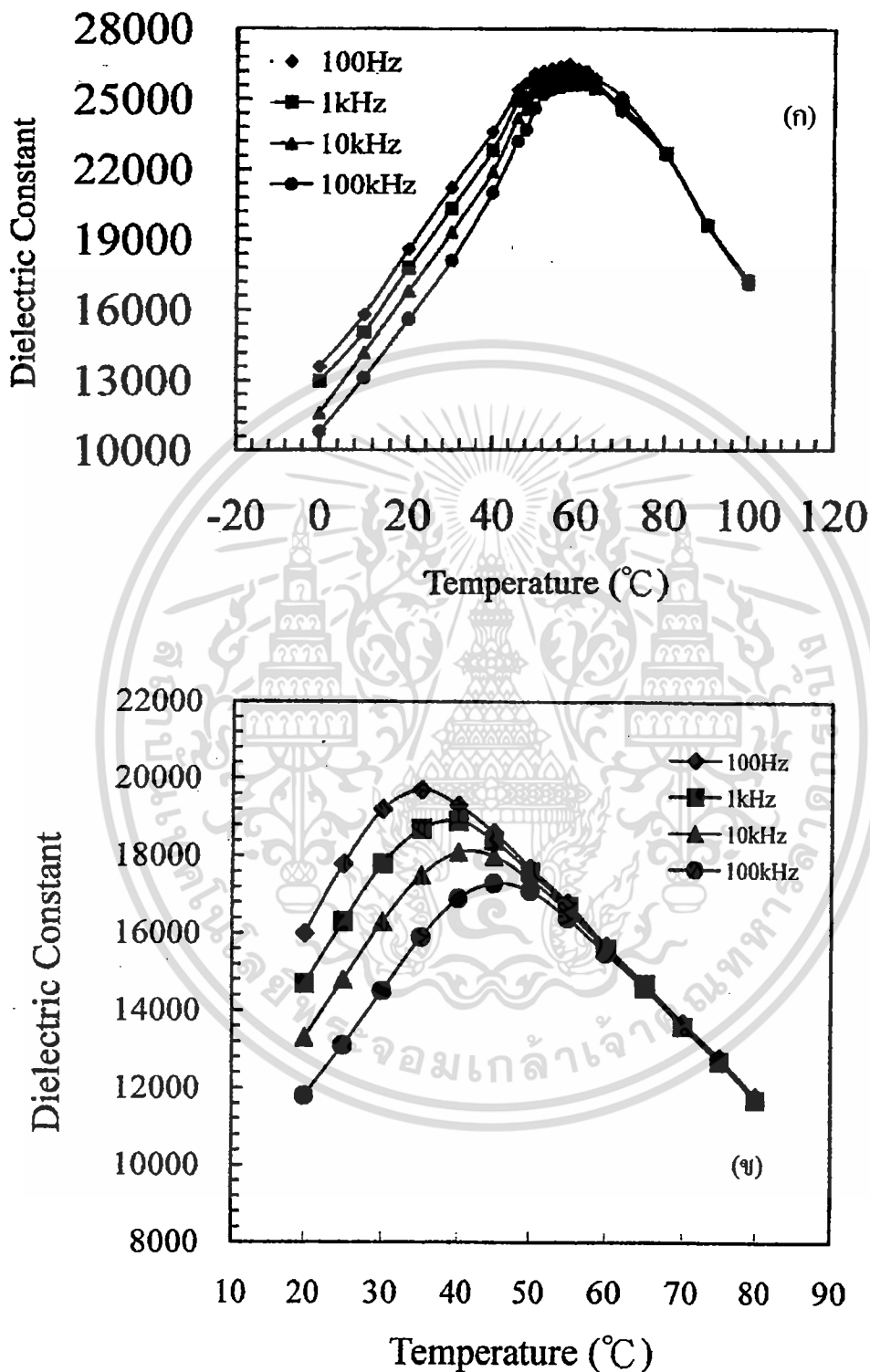
ต่อมาในปี ค.ศ. 2004 Liou และคณะ ได้ทำการศึกษาการเตรียมเซรามิก PMN และ PMN-PT ด้วยกระบวนการรีเอ็กชัน-ซินเทอริง อย่างต่อเนื่อง [4-5] ซึ่งในครั้งนี้ Liou และคณะ ได้ทำการเปรียบเทียบสมบัติของเซรามิก PMN-PT ที่เตรียมจากกระบวนการที่แตกต่างกันระหว่างเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระบวนการรีเอ็กชัน-ซินเทอริง กับ เทคนิคโคลัมไบต์อย่างง่าย (simplified columbite route) ผลปรากฏว่าเซรามิก PMN-PT ที่เตรียมด้วยกระบวนการรีเอ็กชัน-ซินเทอริงมีค่าความหนาแน่นและค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงกว่าเซรามิกที่เตรียมด้วยเทคนิคโคลัมไบต์อย่างง่าย ดังรูปที่ 2.23 2.24 และ 2.25



รูปที่ 2.23 กราฟแสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก PMN-PT [5]

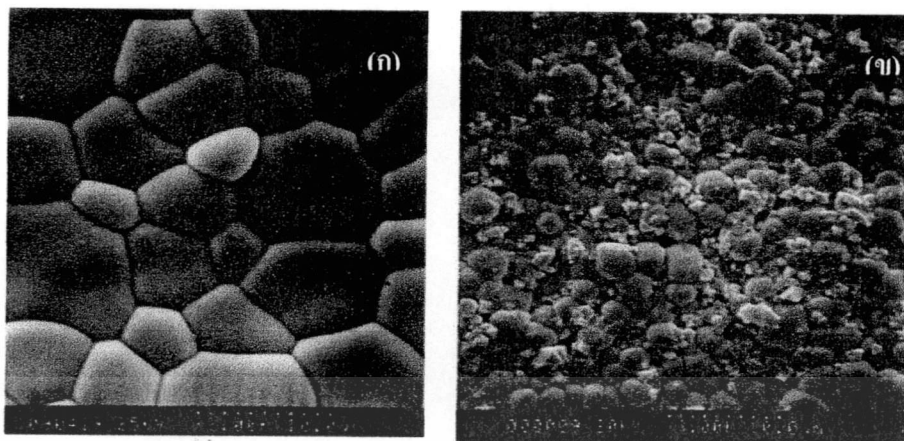
(ก) เตรียมด้วยกระบวนการรีเอ็กชัน-ซินเทอริง (ข) เทคนิคโคลัมไบต์อย่างง่าย โยชนด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.24 กราฟแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PT [5]

(ก) เตรียมด้วยกระบวนการรีเอ็กชัน-ซินเทอริง (ข) เทคนิคโกลัมไบต์อย่างง่าย

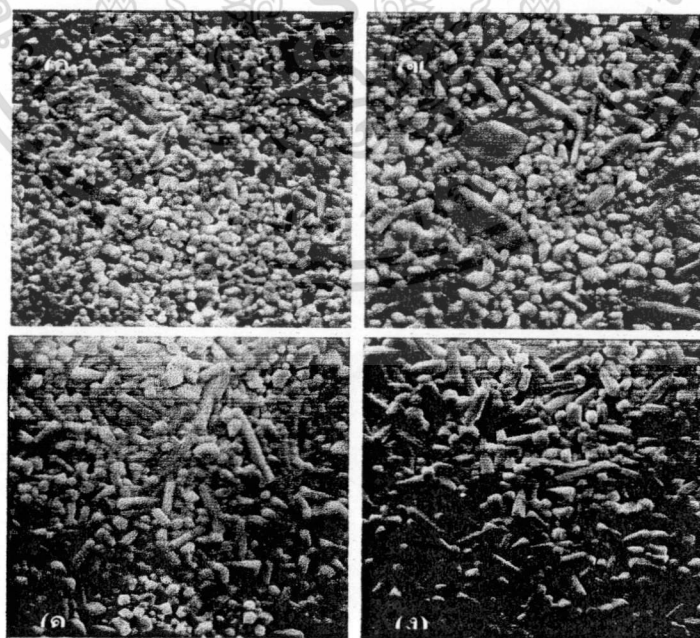
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.25 แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิก PMN-PT [5]

(ข) เตรียมด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (ข) เทคนิคโคลัมไปต์อย่างง่าย

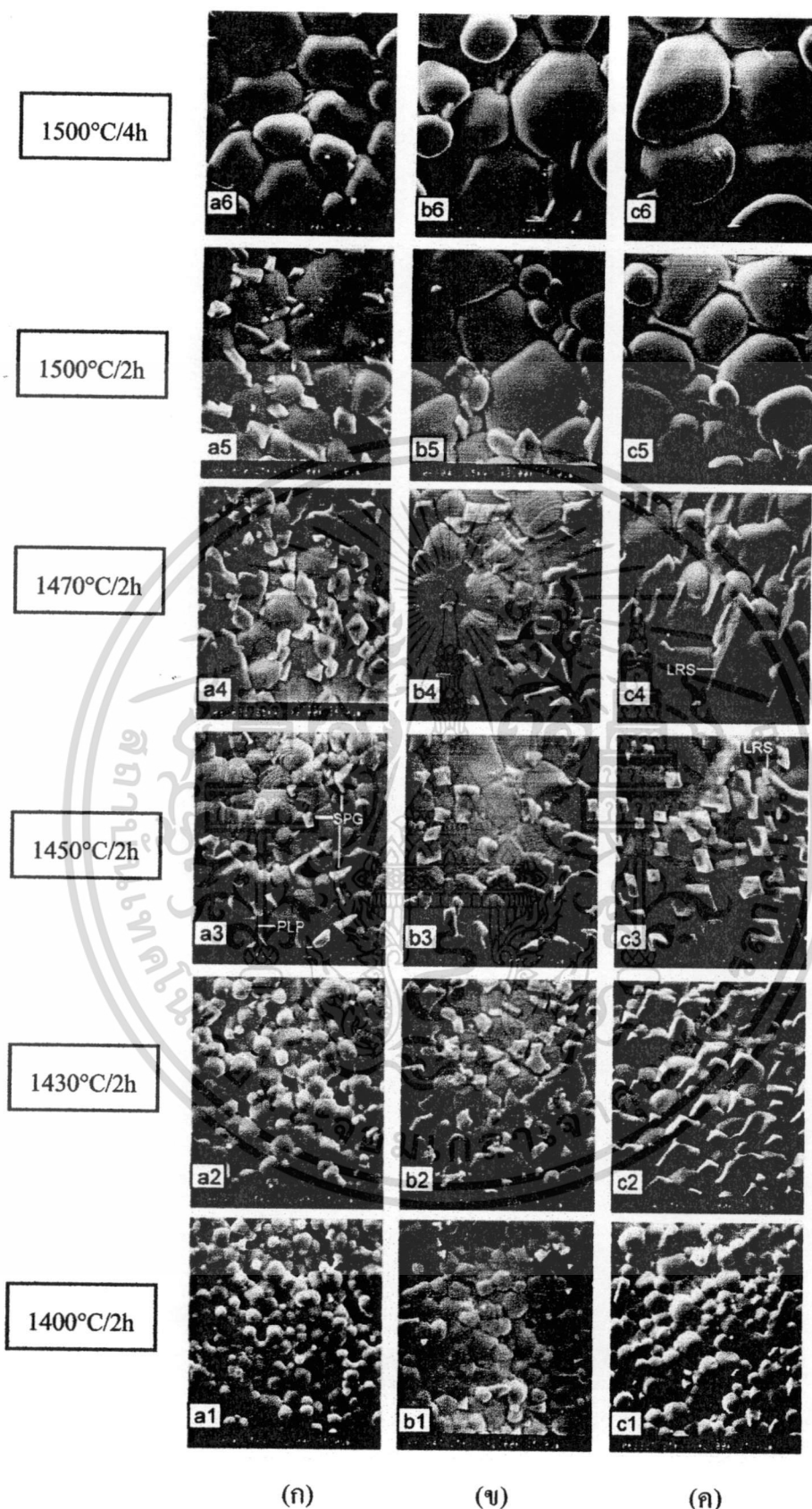
ต่อมาในปี ค.ศ. 2005 Liou และคณะยังคงทำการศึกษาการเตรียมเซรามิกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบในระบบ PZN-PFN-PFW ด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง [6] ซึ่ง Liou และคณะ ก็สามารถเตรียมเซรามิก PZN-PFN-PFW ที่บริสุทธิ์และมีความหนาแน่นได้เช่นเดียวกับเซรามิกชนิดอื่น ๆ และในปีเดียวกันนี้ Liou และคณะ เริ่มสนใจที่จะเตรียมเซรามิกไมโครเวฟไดอิเล็กทริก  $BaTi_4O_9$  ด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง [7] ผลปรากฏว่า Liou และคณะ สามารถเตรียมเซรามิกไมโครเวฟไดอิเล็กทริก  $BaTi_4O_9$  ที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีค่าความหนาแน่นถึง 99.5% ดังรูปที่ 2.26



รูปที่ 2.26 แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิกไมโครเวฟไดอิเล็กทริก  $BaTi_4O_9$  [7]

โดยอุณหภูมิซินเทอริงต่างกัน (ก) 1200°C (ข) 1230°C (ค) 1260° (ง) 1280°C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.27 แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ  $(Ba_xSr_{1-x})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  [10]

(ก)  $x=0.3$  (ข)  $x=0.5$  (ค)  $x=0.7$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลังจากที่ Liou และคณะ สามารถเตรียมเซรามิกไมโครเวฟไดอิเล็กทริก  $BaTi_4O_9$  ด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริงได้สำเร็จ ในปี ค.ศ.2006 Liou และคณะ ได้ทำการศึกษาการเซรามิกไมโครเวฟไดอิเล็กทริกในระบบอื่น ๆ ด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริงอีกมากมาย อาทิเช่น  $CaNb_2O_6$ ,  $Ba_5Nb_4O_{15}$ ,  $Sr_5Nb_4O_{15}$  และ  $(Ba_xSr_{1-x})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  เป็นต้น [8-10] ซึ่ง Liou และคณะ ก็สามารถเตรียมได้สำเร็จ ดังรูปที่ 2.27

ต่อมาในปี ค.ศ. 2007 และ 2008 Liou และคณะ ยังคงทำการศึกษาการเตรียมเซรามิกไมโครเวฟไดอิเล็กทริกด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริงอย่างต่อเนื่อง [11-18] อาทิเช่น  $BaTi_4O_9$ ,  $Ba_2Ti_5O_{20}$ ,  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ ,  $(5-x)BaO-xMgO-2Nb_2O_5$ ,  $Ba_2La_3Ti_3NbO_{15}$ ,  $MgNb_2O_6$ ,  $ZnNb_2O_6$ ,  $CuAlO_2$ ,  $CuAl_{0.9}Ca_{0.1}O_2$ ,  $(LaSr)MnO_3$ ,  $(LaSr)FeO_3$  และการเจือ Ca ลงใน  $MgTiO_3-MgTi_2O_5$  เป็นต้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### วิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนการเตรียมและการตรวจสอบชิ้นงานที่ใช้ในงานวิจัย โดยเริ่มจากการเตรียมผงนิเกิลไนโอเบต ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ) และการเตรียมชิ้นงานเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PNN) ที่  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 ด้วยกระบวนการรีแอคชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process) จากนั้นจึงกล่าวถึงขั้นตอนการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยมีรายละเอียดตามลำดับต่อไปนี้

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. เลดออกไซด์ ( $\text{PbO}$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ  $\geq 99.0$  ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวีตเซอร์แลนด์
2. เซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวีตเซอร์แลนด์
3. นิกเกิลออกไซด์ ( $\text{NiO}$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
4. ไนโอเบียมออกไซด์ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
5. เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
6. โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวีตเซอร์แลนด์
7. ผงซัลฟิวรีนขนาดอนุภาค 1 ไมโครเมตร
8. อลูมินา
9. กาวเงิน
10. กาวอีพอกซี
11. น้ำมันซิลิโคน (silicone oil)
12. น้ำกลั่น

### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องชั่งดิจิทัลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Sartorius
2. กระจกป้องกันพลาสติกพร้อมฝาปิด ใช้สำหรับบดย่อย
3. ลูกบดเซอร์โคเนีย ( $ZrO_2$ )
4. เครื่องบดย่อยผสมสารแบบบดย่อยด้วยเม็ดบด (Ball-milling)
5. บีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตร
6. บีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร
7. บีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร
8. บีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
9. กระดาษฟอยล์ (Foil)
10. เตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) พร้อมตัวผสมสารแบบแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
11. แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (Magnetic bar)
12. โกร่งบดสาร (Agate mortar)
13. ซ้อนตักสารทำด้วยสแตนเลส
14. ซ้อนตักสารทำด้วยพลาสติก
15. เส้นยางไนรอนต์
16. เทปขาวพันท่อ
17. ตู้อบสารอุณหภูมิ 200°C ผลิตโดยบริษัท Memmert
18. เตาไฟฟ้าอุณหภูมิ 1500 °C สำหรับเผาสาร ผลิตโดยบริษัท Vecstar
19. ถ้วยอลูมินา (Alumina crucible) พร้อมฝาปิด
20. แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร
21. แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร
22. เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก
23. คีมหนีบ
24. เส้นลวดทองแดง
25. กระจกทรายเบอร์ 400 600 800 1000 และ 1200
26. กระจกชน
27. เครื่องวัดพีเพอเรนเชียลเทอมอลอนาไลเซอร์ (Differential Thermal Analyzer) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น DTA 7
28. เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น TGA 7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

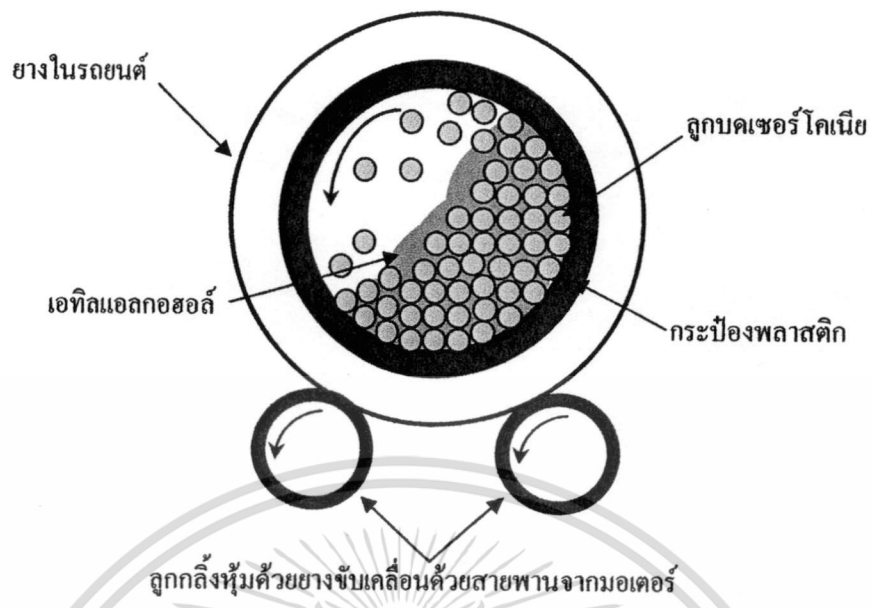
29. เครื่องดีพีเพอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น DSC 7
30. เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น D 8 Advane
31. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) ผลิตโดยบริษัท LEO รุ่น LEO 1455 VP
32. เครื่อง LCR meter ผลิตโดยบริษัท Tecpel รุ่น LCR 200
33. เครื่องวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกผลิตโดยบริษัท Radiant รุ่น RT66B high voltage 4 kV

### 3.3 กระบวนการเตรียมผงนิกเกิลในโอเบต (NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)

ทำการเตรียมผงนิกเกิลในโอเบต (NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) ด้วยวิธีโคลัมไบต์ เริ่มจากสารตั้งต้นซึ่งก็คือ นิกเกิลออกไซด์ (NiO) และ ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ตามสัดส่วนที่เหมาะสมโดยอาศัยสมการเคมีที่ 3.1 ดังนี้



นำสารตั้งต้นที่ชั่งตามสัดส่วนโดยโมล (1:1) มาใส่ลงในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนียแล้วเติมเอทิลแอลกอฮอล์ลงไปจนท่วมลูกบดเซอร์โคเนีย เพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาให้สนิท พันให้แน่นด้วยเทปพันท่อป้องกันการรั่วซึม แล้วนำไปทำการบดย่อยผสมสารด้วยเครื่องบดย่อยผสมสารแบบบดย่อยด้วยเม็ดบด (Ball-milling) (ดังรูปที่ 3.1) เป็นเวลา 18 ชั่วโมง แล้วจึงนำของผสมมาระเหยเอทิลแอลกอฮอล์ออกด้วยเตาแผ่นให้ความร้อน โดยทำการปั่นกววนโดยใช้แท่งแม่เหล็กตลอดเวลา และนำไปอบให้แห้ง จากนั้นนำผงที่ผ่านกระบวนการอบแห้งมาบดด้วยครกบดสาร แล้วใส่ลงในถ้วยอลูมินาปิดฝาให้สนิท นำไปทำการเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้า (ดังรูปที่ 3.2) ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 5°C ต่อนาที โดยแสดงแผนผังการแคลไซน์ดังรูปที่ 3.3 แล้วทำการพิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)



รูปที่ 3.1 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบการบดย่อยด้วยเม็ดบด



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้รูปที่ 3.2 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสุราตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4 กระบวนการเตรียมผงผสมแลดเซอร์โคเนต-เลดนิเกิลในโอเบต (PZ-PNN)

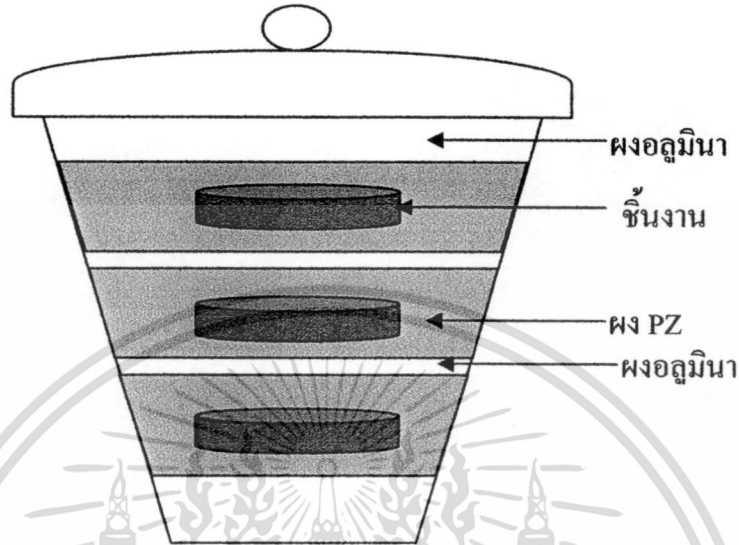
การเตรียมผงแลดเซอร์โคเนต-เลดนิเกิลในโอเบต  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PNN) ในอัตราส่วนผสมโดยโมลต่างๆ กัน ( $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$  และ  $0.50$ ) สามารถทำได้โดยการนำเลดออกไซด์ (PbO) เซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) และผงของนิเกิลในโอเบต ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ) ที่เตรียมมาแล้วในข้างต้น มาผสมกันโดยใส่ลงในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนียแล้วเติมเอทิลแอลกอฮอล์ลงไปจนท่วมลูกบดเซอร์โคเนีย เพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาให้สนิท พันให้แน่นด้วยเทปพันท่อป้องกันการรั่วซึม แล้วนำไปทำการบดย่อยผสมสารด้วยเครื่องบดย่อยผสมสารแบบบดย่อยด้วยเม็ดบด (Ball-milling) (ดังรูปที่ 3.1) เป็นเวลา 18 ชั่วโมง แล้วจึงนำของผสมมาระเหยเอทิลแอลกอฮอล์ออกด้วยเตาแผ่นให้ความร้อน โดยทำการปั่นกวนโดยใช้แท่งแม่เหล็กตลอดเวลา และนำไปอบให้แห้ง จากนั้นนำผงที่ผ่านกระบวนการอบแห้งมาบดด้วยครกบดสาร เช่นเดียวกับการเตรียมผงนิเกิลในโอเบต ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ) ที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.3.1 จะได้เป็นผงผสม PZ-PNN สูตรต่างๆ 10 สูตร

### 3.5 กระบวนการเตรียมเซรามิกด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง

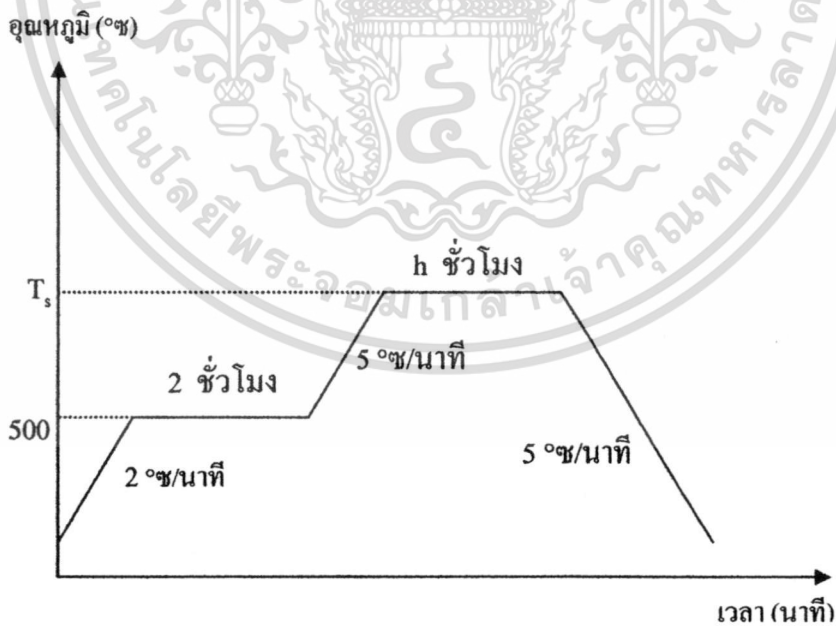
นำผงผสม PZ-PNN ที่เตรียมได้ในหัวข้อ 3.4 มาอัดขึ้นรูปแบบ uniaxial pressing ครั้งละประมาณ 1.5 กรัม โดยผสมสารละลายโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักลงไปด้วยประมาณ 1-2 หยด เพื่อเป็นตัวช่วยประสานให้ผงเกาะกันดีขึ้น โดยชิ้นงานที่ได้จะมีลักษณะเป็นแผ่นกลม (Disk) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 15 มิลลิเมตร โดยทำการอัดในแม่พิมพ์โลหะด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิก ด้วยความดัน 2 ตัน เป็นด้วยความดัน 2 ตัน เป็นเวลานาน 2 นาทีและความดัน 3 ตัน เป็นเวลานาน 1 นาที จะได้ชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป (Green body) จากนั้นนำชิ้นงานมาจัดเรียงลงในถ้วยอลูมินา (รูปที่ 3.3) โดยทำการกลบชิ้นงานด้วยผงแลดเซอร์โคเนต (PZ) เพื่อควบคุมบรรยากาศในการเผา และป้องกันการระเหยของตะกั่วในรูปของ PbO ออกจากชิ้นงานในระหว่างที่ทำการเผา แล้วจึงกลบด้วยผงอลูมินาทับอีกชั้นหนึ่งเพื่อช่วยให้มีการไหลเวียนของความร้อนเข้าสู่ชิ้นงานเท่า ๆ กันในทุกทิศทาง จากนั้นปิดฝาถ้วยอลูมินาให้สนิทแล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ( $1100^\circ\text{C}$ - $1250^\circ\text{C}$ ) เป็นเวลานาน 4 6 8 และ 12 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ  $5^\circ\text{C}$

ในกระบวนการเผาซินเตอร์ของเซรามิกนั้นจะต้องทำการเผาแช่ที่อุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงก่อน โดยมีอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ  $2^\circ\text{C}$  ต่อนาที เพื่อกำจัด PVA ออกไป จากนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นต่อไปจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการเผาซินเตอร์ ดัง

แผนภาพแสดงในรูปที่ 3.4 และกระบวนการเตรียมเซรามิกทั้งหมดได้ทำการแสดงไว้ในแผนภาพรูปที่ 3.5



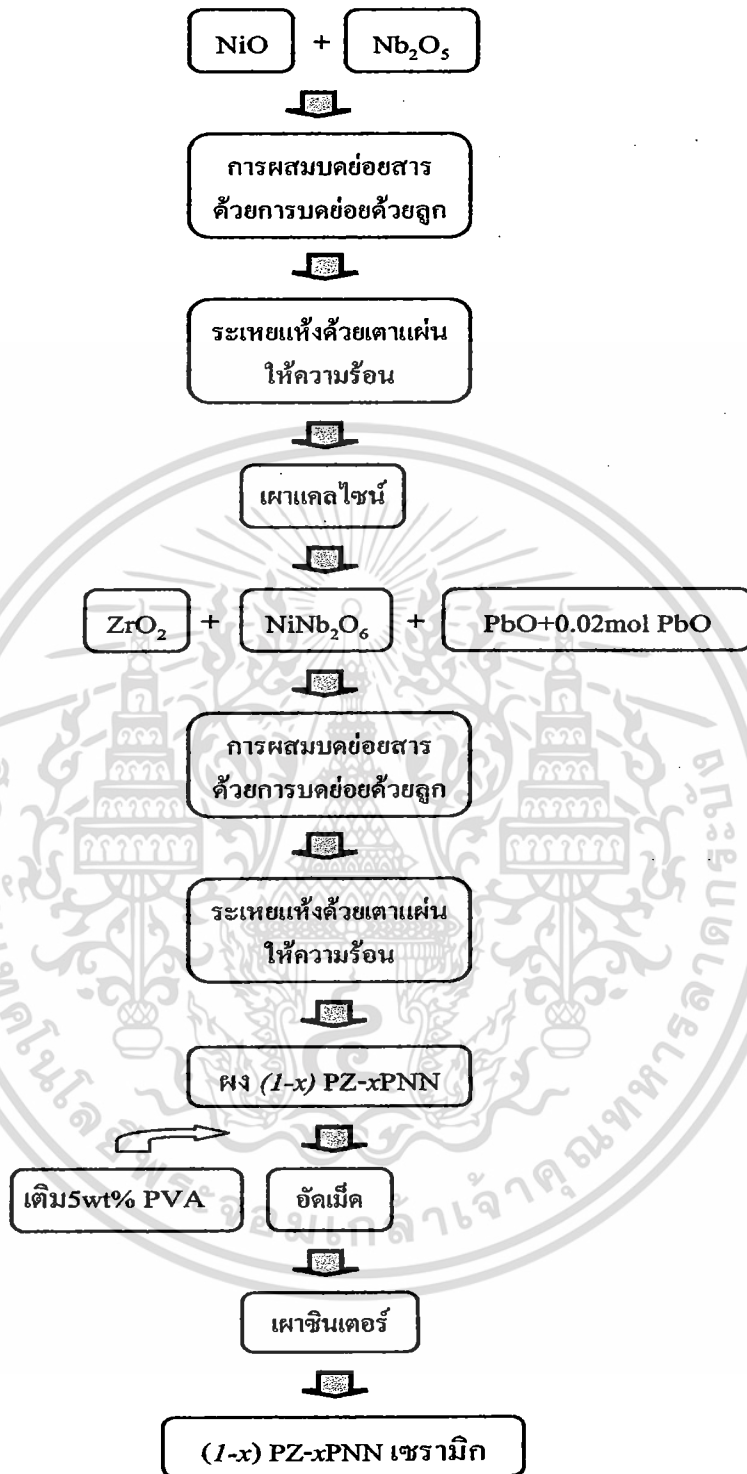
รูปที่ 3.3 การจัดเรียงชิ้นงานในถั่วอลูมินาสำหรับการเผาซินเตอร์



รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงการเผาซินเตอร์

(โดย  $T_s$  คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ และ  $h$  คือ ระยะเวลาที่ใช้ในการเผา)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

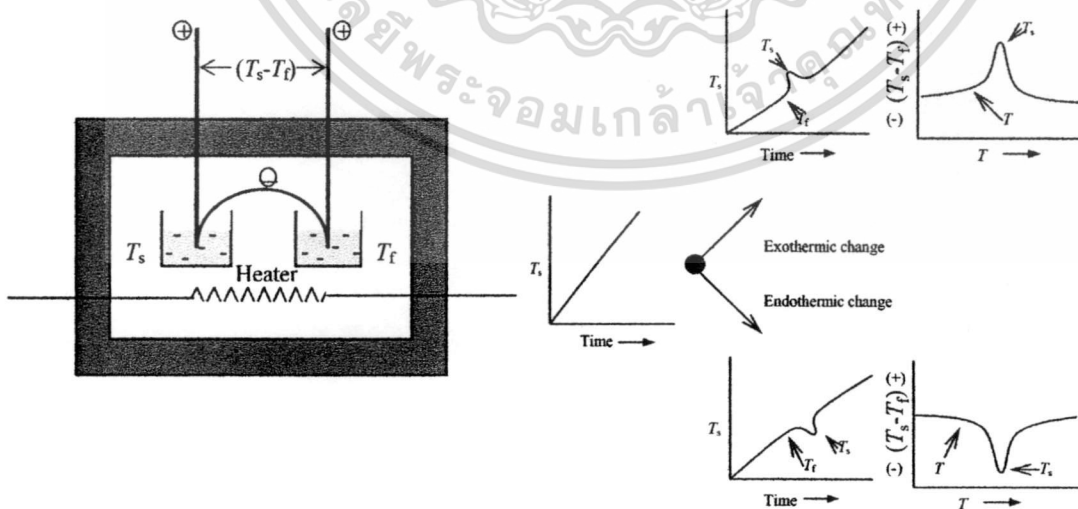


รูปที่ 3.5 แผนผังกระบวนการเตรียมเซรามิกด้วย กระบวนการรีแอ็กชัน – ซินเทอริง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

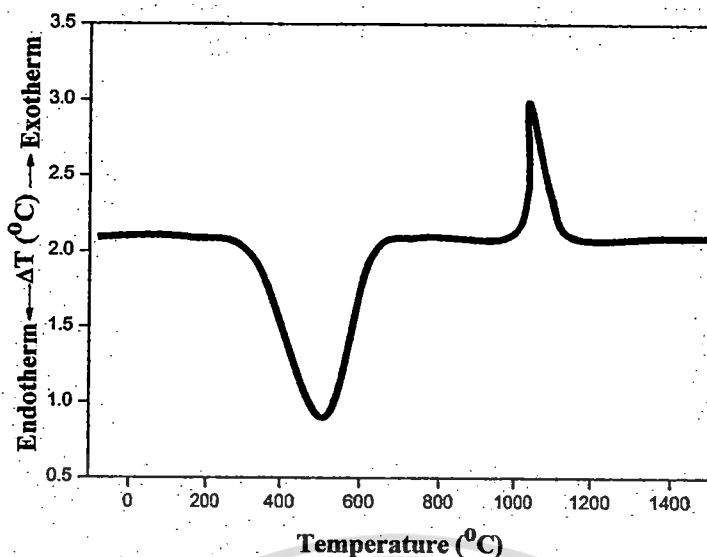
### 3.6 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร

เมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมี การเปลี่ยนเฟส การเปลี่ยนสถานะ การละลาย การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก การเผาไหม้ การระเหย การคายน้ำ การแตกตัว กระบวนการออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-Reduction) และปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนขึ้น สามารถตรวจวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนของสารได้ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอมอลอานาไลซิส (DTA) เทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (TG) และ ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) เพื่อช่วยให้ทราบถึงช่วงอุณหภูมิโดยประมาณของการเปลี่ยนแปลงนั้นๆ ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอมอลอานาไลซิสจะทำการวัดออกมาในรูปของอุณหภูมิที่ต่างกันระหว่างสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงในระหว่างที่ให้ความร้อนอุณหภูมิของตัวอย่างเปลี่ยนแปลงในลักษณะการดูด (Endothermic) หรือการคายความร้อน (Exothermic) เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานภายใน (Enthalpic transition) ลักษณะอุปกรณ์ภายในระบบของเครื่อง DTA (รูปที่ 3.6) ประกอบด้วยถ้วยใส่สารที่ทำจากแพลตตินัม 2 ใบ ถ้วยใบแรกสำหรับใส่สารอ้างอิง และอีกใบหนึ่งสำหรับใส่สารตัวอย่าง และมีขดลวดให้ความร้อนเพื่อเพิ่มอุณหภูมิในระบบโดยการควบคุมกระแสไฟฟ้าให้ไหลผ่านขดลวดพร้อมทั้งมีเทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) สำหรับวัดอุณหภูมิของสารทั้งสอง เมื่ออุณหภูมิของสารอ้างอิง ( $T_s$ ) และตัวอย่าง ( $T_t$ ) แตกต่างกัน จะทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าที่ปลายเทอร์โมคัปเปิล ค่าความแตกต่างของอุณหภูมิทั้งสองนี้จะถูกบันทึกเป็นกราฟดังรูปที่ 3.7 โดยในการตรวจสอบนี้เริ่มจากนำผงที่เตรียมได้ และสารอ้างอิงซึ่งใช้ คือ หงอลูมินาใส่ลงในถ้วยเผาสาร แล้วตั้งค่าอัตราการเพิ่ม-ลดของอุณหภูมิที่  $10^{\circ}\text{C}$  ต่อนาที ตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้อง และอุณหภูมิสุดท้ายที่  $1400^{\circ}\text{C}$



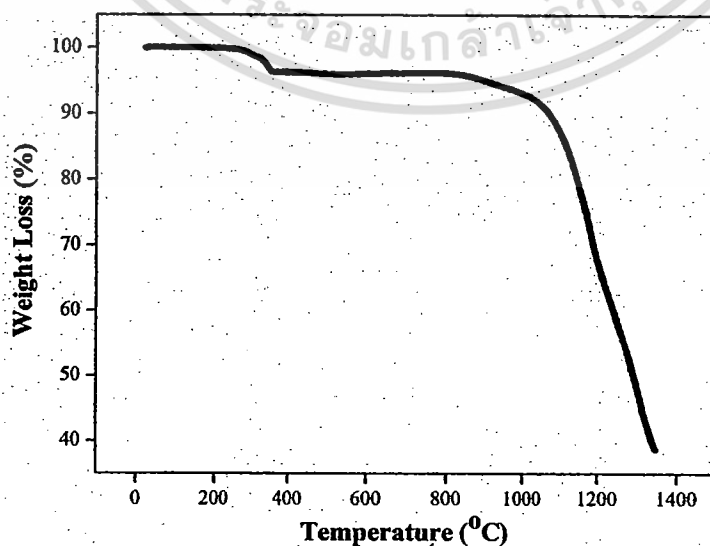
รูปที่ 3.6 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง DTA

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

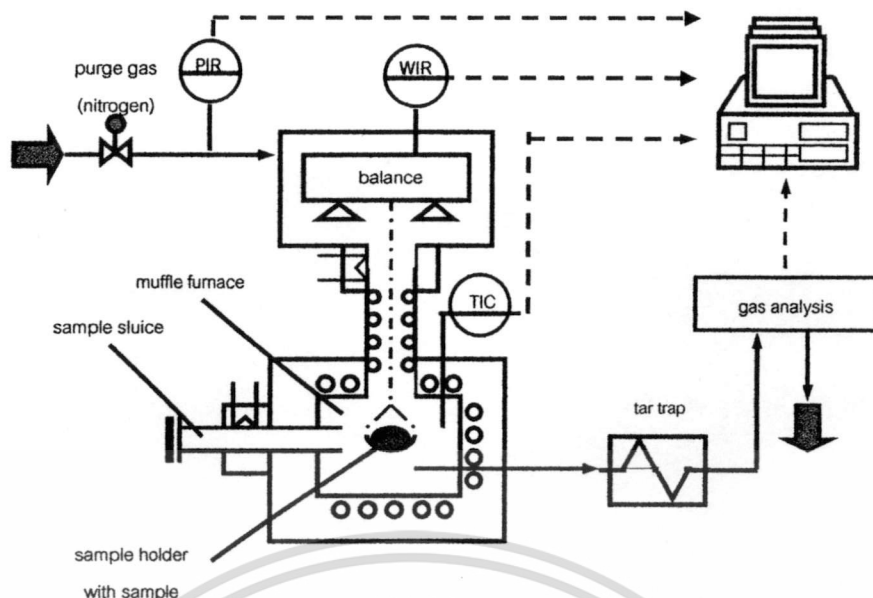


รูปที่ 3.7 แสดงตัวอย่างกราฟ DTA

เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (TG) เป็นเทคนิคที่ใช้พื้นฐานการวัดน้ำหนักอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง (thermobalance) ในระหว่างการวิเคราะห์ อุณหภูมิของตัวอย่างซึ่งอยู่ในบรรยากาศปกติ หรือก๊าซเฉื่อยจะถูกทำให้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ข้อมูลการวิเคราะห์จะถูกบันทึกเป็นเทอร์โมแกรมที่แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่าง และอุณหภูมิ ดังรูปที่ 3.8 ในส่วนขององค์ประกอบของเครื่อง TG (รูปที่ 3.9) นั้นจะมีถ้วยแพลตตินัมสำหรับใส่ตัวอย่างเพียงถ้วยเดียว ไม่มีถ้วยสำหรับใส่สารอ้างอิงพร้อมทั้งมีเทอร์โมคัพเปิล (Thermocouple) สำหรับวัดอุณหภูมิ ซึ่งจะเกิดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ส่วนปลายเทอร์โมคัพเปิล ซึ่งในการทดสอบนี้เริ่มจากนำผงที่เตรียมได้ใส่ลงในถ้วยแพลตตินัม แล้วตั้งค่าอัตราการเพิ่ม-ลดของอุณหภูมิที่ 10°/ช ต่อมาที่ตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้อง และอุณหภูมิสุดท้ายที่ 1400°ซ เช่นเดียวกับเทคนิค DTA

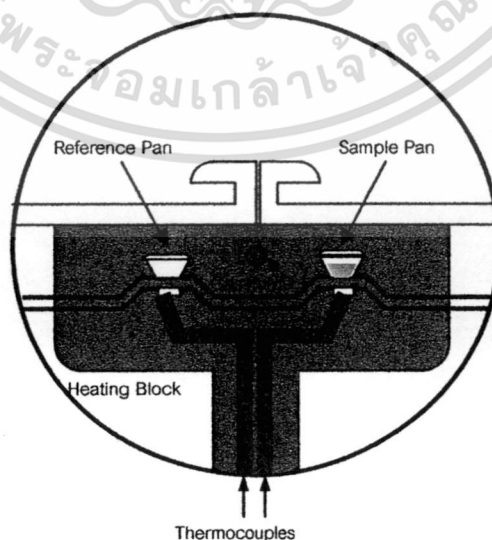


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับ **รูปที่ 3.8** แสดงตัวอย่างกราฟ TGA ญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.9 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง TGA

เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) เป็นเทคนิคที่ใช้หลักการวัดอุณหภูมิและ heat flow จากการเปลี่ยนแปลงความร้อน(thermal transition)ของวัสดุ เปรียบเทียบกับอุณหภูมิหรือเวลา ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและเคมีของวัสดุ การเปลี่ยนแปลงนี้จะเกี่ยวข้องกับกระบวนการดูด คายความร้อน หรือการเปลี่ยนแปลงความจุความร้อน องค์ประกอบของเครื่อง DSC นั้น จะประกอบด้วย ด้วยไส้สารที่ทำจากแพลตตินัม 2 ไบต์ด้วยไบแรกสำหรับไส้สารตัวอย่าง และอีกไบหนึ่งเป็นด้วยเปล่าที่ใช้เป็นสารอ้างอิง โดยด้วยทั้ง 2 ไบจะวางอยู่บนแผ่น thermoelectric ที่อยู่ในเตา (ดังรูปที่ 3.10) และมีเทอร์โมคัพเบิล (Thermocouple) ที่ใช้วัดเกิดความแตกต่างของ heat flow ระหว่างตัวอย่าง และสารอ้างอิง

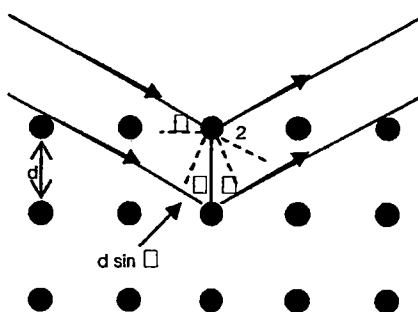


รูปที่ 3.10 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง DSC

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.6 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

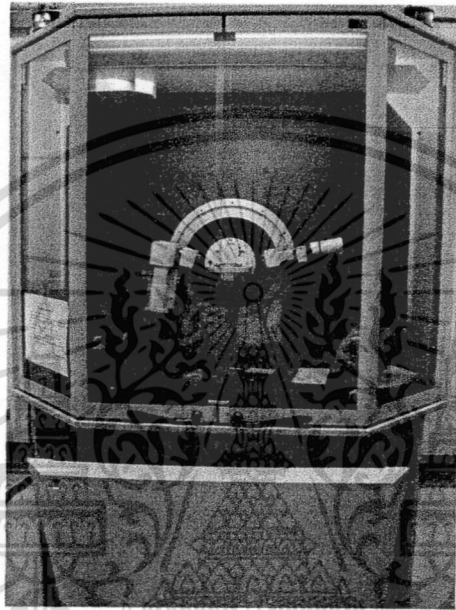
เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานชนิดการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายตัวอย่าง (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก (crystal structure) การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และปริมาณ (quantitative) โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบน และการกระเจิงของรังสีเอกซ์ โดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique) ในการตรวจสอบหาชนิดและปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้น องค์ประกอบของสารตัวอย่าง ลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่างโดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอกซ์ลงบนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (Scattering) และเลี้ยวเบน โดยมีมุมในการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ (h k l) ที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ โดยที่รูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุแต่ละชนิดนั้นก็จะมี ความจำเพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้นๆ ดังนั้นเมื่อนำเครื่องมือสำหรับการตรวจวัด (Detector) มารองรับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุหรือสารชนิดใด โดยพิจารณาจากข้อมูลของความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) ดังแสดงในสมการ 3.2 และความเข้มของฟิครังสีเอกซ์ (Intensity : I) ของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ (รูปที่ 3.11) ซึ่งดังที่กล่าวมาแล้วว่าสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไป จึงสามารถนำรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ โดยเริ่มจากการนำผงและชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้มาแพคใส่ใน holder จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer (รูปที่ 3.12) แล้วจึงเดินเครื่องโดยใช้เป้าทองแดง ( $\text{CuK}\alpha$ ) เป็นตัวกำเนิดรังสีเอกซ์ที่มีค่าความยาวคลื่นประมาณ 1.54 Å โดยตั้งค่าองศาการเคลื่อนที่ของตัวตรวจวัดที่ประมาณ 2 องศาต่อนาที จากมุม  $2\theta$  เริ่มต้นที่ 20 องศาไปจนถึง 80 องศา



เอกสารนี้เป็นเอกสาร **รูปที่ 3.11** แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบของอะตอม โดยใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าการณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.2)$$

- เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่งระนาบของผลึก ( $h k l$ )  
 $\theta$  คือ มุมระหว่างรังสีเอกซ์ตกกระทบกับระนาบของผลึก  
 $n$  คือ เลขใด ๆ  $n = 1, 2, 3, \dots$   
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ( $1.54 \text{ \AA}$ )



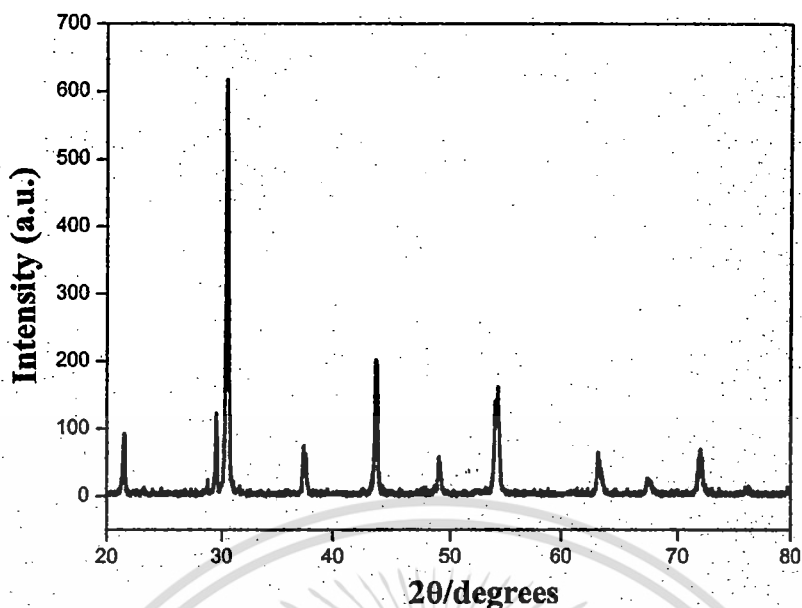
รูปที่ 3.12 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D 8 Advane

เมื่อได้ผลการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จะแสดงในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (Intensity :I) กับค่ามุม  $2\theta$  ดังแสดงในรูปที่ 3.13 ให้นำข้อมูลที่ได้มาคำนวณหาร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ (%perovskite) ตามสมการ 3.3 ดังนี้ [42]

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

- เมื่อ  $I_{\text{perov.}}$  คือ ค่าความเข้มสูงสุดของพีครังสีเอกซ์ของเฟสเพอโรฟสไกต์ที่ต้องการ  
 $I_{\text{pyro.}}$  คือ ค่าความเข้มสูงสุดของพีครังสีเอกซ์ของเฟสที่แปลกปลอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.13 ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

### 3.7 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

#### 3.7.1 การหาค่าความหนาแน่น

ค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ในการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกนั้นจะอาศัยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส (Archimedes) ซึ่งมีชุดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.14 โดยเริ่มจากการทำความสะอาดชิ้นงาน จากนั้นนำชิ้นงานเซรามิกมาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง เพื่อให้ไล่อากาศภายในรูพรุนของชิ้นงานเซรามิกทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศ จากนั้นจึงนำมาชั่งในน้ำ ( $w_1$ ) ชั่งขณะเปียก ( $w_2$ ) และนำไปอบในเตาอบให้แห้งที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อนำมาชั่งขณะแห้ง ( $w_3$ ) แล้วจึงนำค่าที่ได้มาคำนวณหาความหนาแน่นตามสมการ 3.4 ดังนี้ [43]

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

เมื่อ  $\rho_c$  คือ ความหนาแน่นของเซรามิกที่อุณหภูมิขณะทำการทดลอง

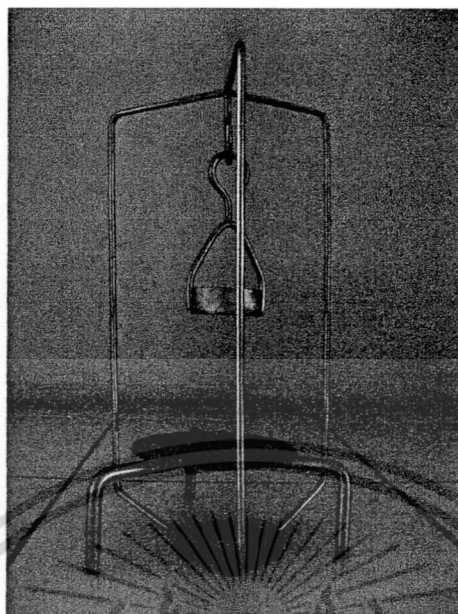
$\rho_{H_2O}$  คือ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิขณะทำการทดลอง

$w_1$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะแห้ง

$w_2$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะเปียก

$w_3$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารทบทวนวิชาเพื่อการเรียนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.14 ชุดวัดความหนาแน่นของชิ้นงาน

### 3.7.2 การหาค่าการหดตัวหลังการเผา

หลังจากผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์เรียบร้อยแล้ว ให้นำเซรามิกที่ได้มาตรวจสอบหาค่าการหดตัวของเซรามิกภายหลังการเผาในรูปแบบของการหดตัวเชิงเส้น (Linear shrinkage) โดยเริ่มจากการทำความเข้าใจความสะอาดชิ้นงาน จากนั้นนำชิ้นงานมาวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ แล้วจึงนำค่าที่ได้มาคำนวณหาร้อยละการหดตัวของเซรามิกจากสมการ 3.5 ดังนี้ [44]

$$\text{การหดตัว (\%)} = \left( \frac{R_1 - R_2}{R_1} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

เมื่อ  $R_1$  คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกก่อนการเผาซินเตอร์

$R_2$  คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกหลังการเผาซินเตอร์

### 3.8 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

นำชิ้นงานเซรามิกระบบ  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ กันโดยโมล และผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างกัน มาทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในรูปที่ 3.15 เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาใช้ประกอบในการอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

องค์ประกอบ และโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยเริ่มจากนำชิ้นงานมาทำความสะอาดผิวด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์เป็นเวลานาน 15-30 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกออกไปจากผิวหน้าชิ้นงาน จากนั้นนำไปทำการอบให้แห้ง แล้วนำชิ้นงานไปติดบนแท่นอลูมิเนียม (Stub) ด้วยเทปกาวสองหน้าแบบบางโดยจัดให้ผิวหน้า (Surface) วางตัวอยู่ในแนวที่เหมาะสมต่อการสำรวจด้วยเทคนิค SEM แล้วทำการเคลือบผิวชิ้นงานด้วยทองคำโดยใช้เทคนิค Sputtering เป็นเวลานาน 4 นาที จากนั้นนำชิ้นงานไปทำการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานต่อไป



รูปที่ 3.15 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น LEO 1455 VP

### 3.9 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

#### 3.9.1 การตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก

ในการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกด้วยการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ( $\epsilon_r$ ) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ( $\tan \delta$ ) ของสารตัวอย่าง ใช้วิธีการวัดค่าความสามารถในการเก็บกักประจุของเซรามิกแล้วคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ดังสมการ

3.6 โดยเริ่มการนำเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการขัดผิวของชิ้นงานให้เรียบขนานกันทั้งสองหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400 600 800 1000 และ 1200 ตามลำดับ แล้วทำการขัดด้วยผงอลูมินาอีกครั้ง นำชิ้นงานที่ทำการขัดเสร็จแล้วไปทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์เป็นเวลานาน 15-30 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกออกจากชิ้นงาน แล้วนำชิ้นงานไปอบในเตาอบเพื่อไล่น้ำออกจากชิ้นงานให้หมด จากนั้นนำเซรามิกมาทำขั้วไฟฟ้า ด้วยการทากาวเงินทั้งสองหน้าของชิ้น แล้วนำชิ้นงานไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลาหนึ่งชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ 2 °ซ ต่อ นาที จากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่ 300 องศาเซลเซียสโดยใช้เวลา 1000 นาที แล้วจึงนำชิ้นงานไปตรวจวัดค่าความจุไฟฟ้าและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกด้วยการใช้ชุดอุปกรณ์ตรวจวัดดังรูปที่ 3.16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้ว่าห้ามเผยแพร่สู่สาธารณะเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\varepsilon_r = \frac{tC}{\varepsilon_0 A} \quad (3.6)$$

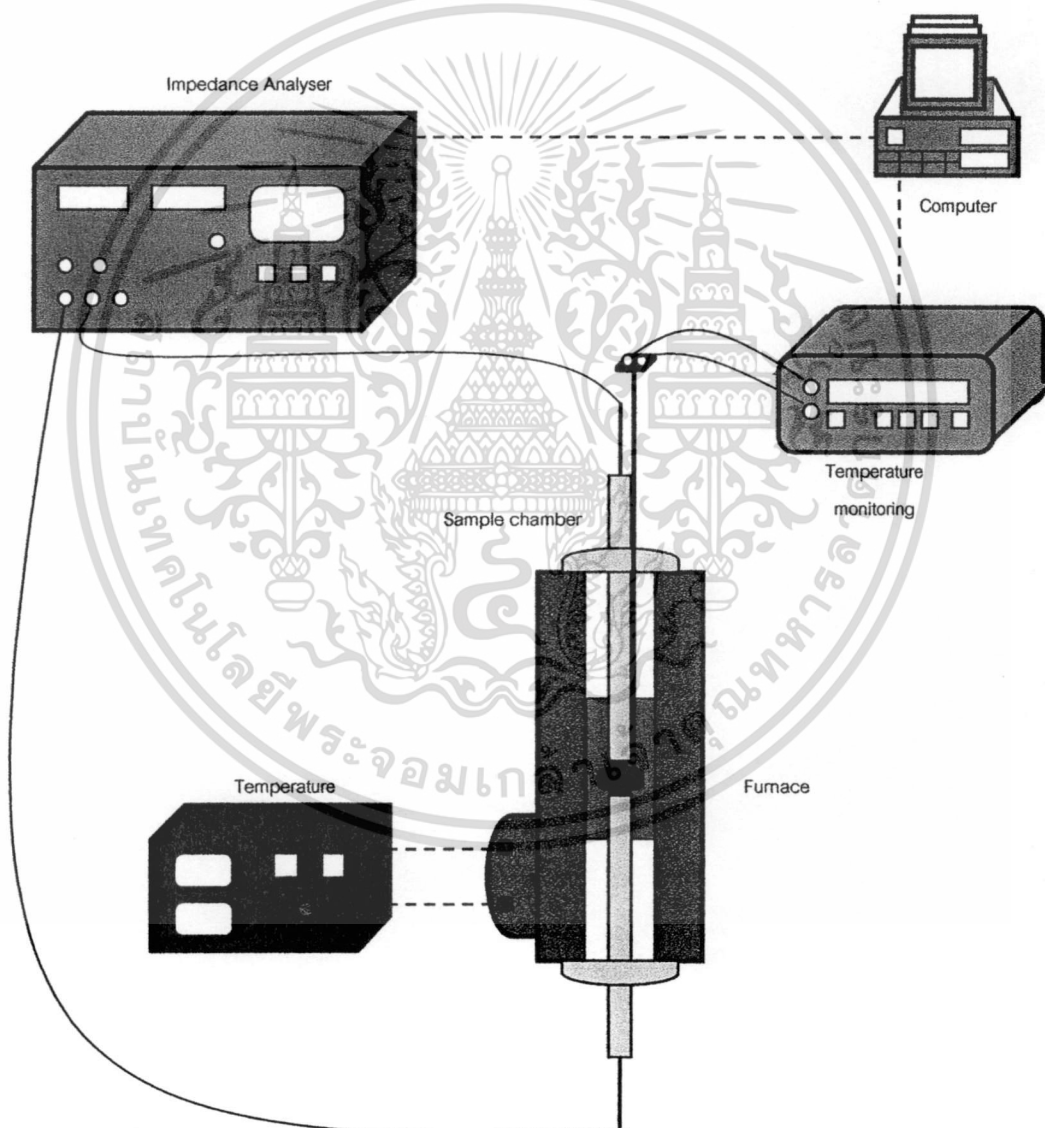
เมื่อ  $\varepsilon_r$  คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารตัวอย่าง

$\varepsilon_0$  คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ มีค่าประมาณ  $8.854 \times 10^{-15}$  F/mm

t คือ ความหนาของสารตัวอย่าง (mm)

C คือ ค่าที่ได้จากการวัดค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ของสารตัวอย่าง (F)

A คือ พื้นที่ขั้วไฟฟ้าบนผิวของสารตัวอย่าง ( $\text{mm}^2$ )

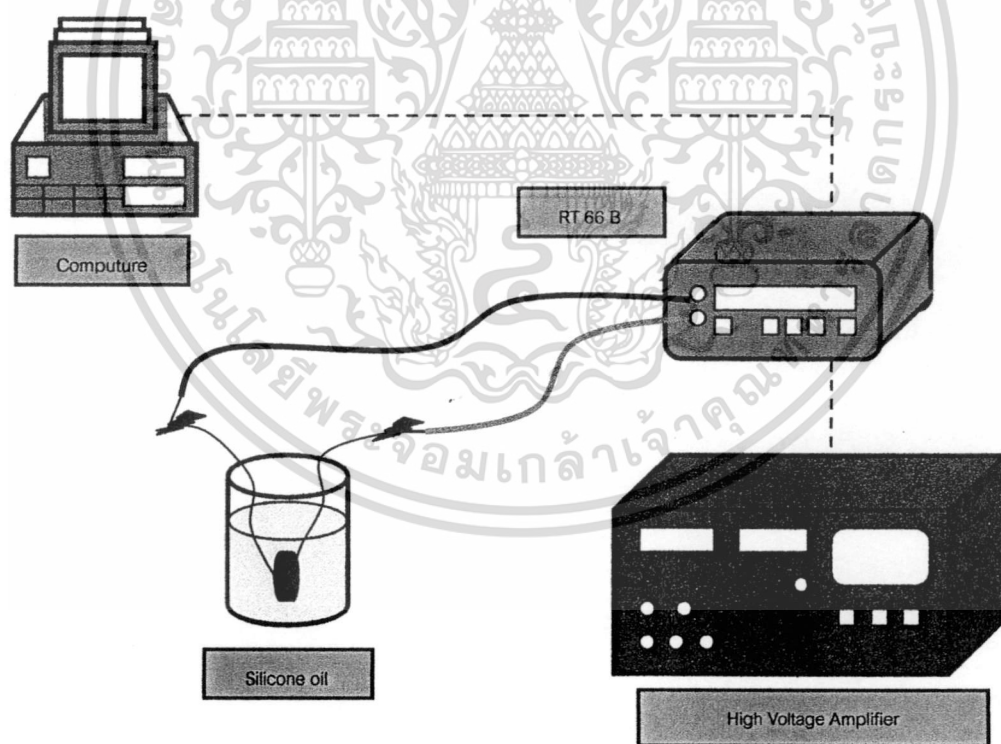


รูปที่ 3.16 แสดงหลักการทำงานของเครื่องมือที่ใช้ทำการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.9.2 การตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก

ในการตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยการวัดค่าการโพลาริเซชันของชิ้นงานเซรามิกเมื่อให้สนามไฟฟ้าแตกต่างกัน ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำการวัดค่าโพลาริเซชันที่สนามไฟฟ้า 5 10 15 20 และ 25 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร เท่าที่โดยเริ่มจากการนำเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการขัดผิวของชิ้นงานให้เรียบขนานกันทั้งสองหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400 600 800 1000 และ 1200 ตามลำดับ จนชิ้นงานมีความหนาประมาณ 0.7 มิลลิเมตร นำชิ้นงานไปทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์เป็นเวลานาน 15-30 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกออกจากชิ้นงาน นำชิ้นงานไปอบในเตาอบเพื่อไล่น้ำออกจากชิ้นงานให้หมด จากนั้นนำชิ้นงานมาทำขั้วไฟฟ้าด้วยการทากาวเงินทั้งสองหน้าของชิ้นงาน เผลชิ้นงานที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลาหนึ่งชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ 2 °ซ ต่อ นาที แล้วจึงลดอุณหภูมิลงมาที่ 300 องศาเซลเซียสโดยใช้เวลา 1000 นาที นำชิ้นงานที่ผ่านการทากาวเงินแล้วมาติดขดลวดทองแดงด้วยกาวอีพอกซี นำชิ้นงานไปตรวจวัดค่าการโพลาริเซชันของชิ้นงานด้วยการใช้ชุดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.17



รูปที่ 3.17 แสดงหลักการทำงานของอุปกรณ์วัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผล

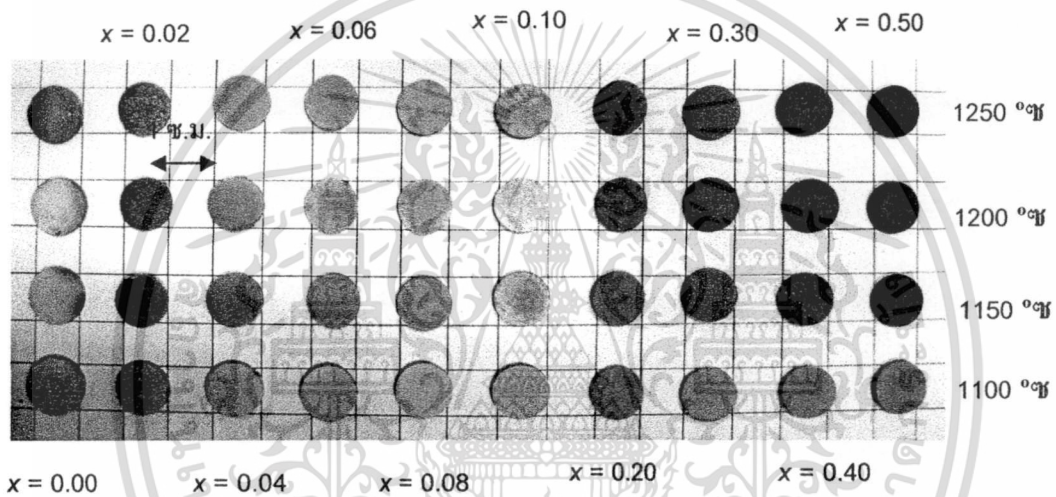
ในบทนี้เป็น การนำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ที่  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 ด้วยกระบวนการรีแอคชัน-ซินเทอริง (Reaction sintering process) ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ พร้อมทั้งอภิปรายผลการทดลองที่ได้ ดังต่อไปนี้

#### 4.1 ผลจากการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก PZ-PNN

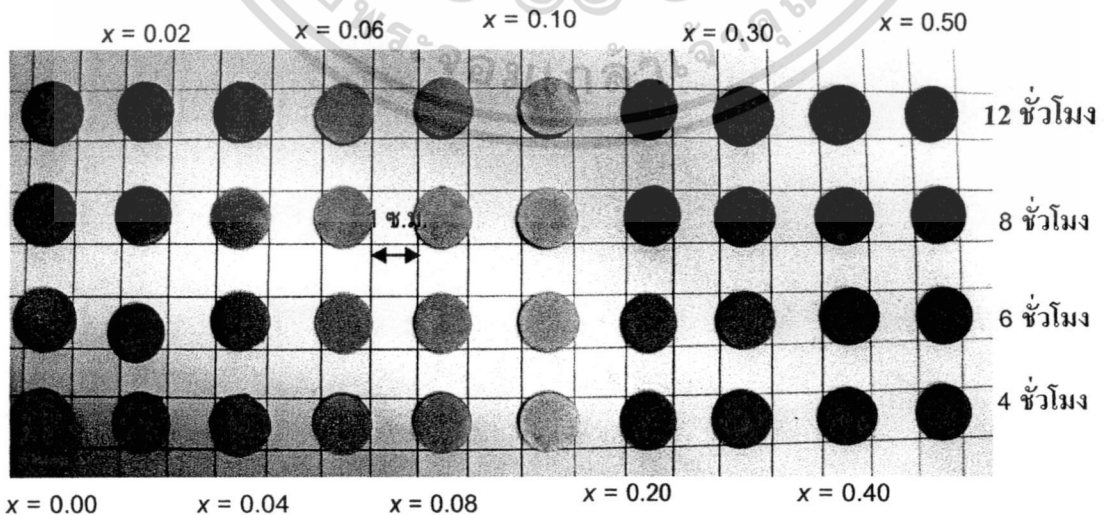
ในงานวิจัยนี้เตรียมเซรามิก PZ-PNN ด้วยกระบวนการรีแอคชัน-ซินเทอริง (Reaction sintering process) โดยการนำผงผสม PZ-PNN ที่เตรียมได้มาทำการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดกลมและทำการเผาซินเตอร์ระหว่างอุณหภูมิ 1100°C ถึง 1250°C เป็นเวลา 4 6 8 และ 12 ชั่วโมง ซึ่งมีลักษณะดังรูปที่ 4.1 จะเห็นว่าโดยภาพรวมแล้วเซรามิกที่เตรียมได้นั้นมีลักษณะรูปร่างสมส่วน ไม่มีการบิดเบี้ยวหรือแตกร้าวในชิ้นงาน สำหรับเซรามิก PZ ( $x = 0.00$ ) มีสีเทาสม่ำเสมอ สำหรับเซรามิก PZ-PNN ที่สัดส่วนองค์ประกอบความเข้มข้นต่างๆจะมีสีเปลี่ยนแปลงไปจากสีเทา ( $x = 0.00$  0.02 0.04) ไปเป็นสีเหลืองอ่อน ( $x = 0.06$  0.08 0.10) เหลืองอมน้ำตาล ( $x = 0.20$  0.30) และเปลี่ยนไปเป็นสีเขียวอมเหลือง ( $x = 0.40$  0.50) ตามลำดับ โดยทุกสัดส่วนองค์ประกอบมีขนาดใกล้เคียงกัน เมื่อทำการพิจารณาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่มีต่อลักษณะทางกายภาพของเซรามิกพบว่า เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นสีของเม็ดเซรามิกจะเข้มมากขึ้น ผิวเซรามิกจะเรียบและเป็นมันมากขึ้นตามลำดับ แต่ที่อุณหภูมิ 1250°C กลับพบว่าผิวเซรามิกหยาบ ซึ่งอาจจะมีสาเหตุมาจากการใช้อุณหภูมิที่สูงจนทำให้ตะกั่วระเหย ส่งผลให้มีรูพรุนเกิดขึ้น [45] และเมื่อพิจารณาอิทธิพลของระยะเวลาที่ใช้ในการเผาพบว่า ระยะเวลาในการเผาซินเตอร์ที่นานขึ้นจะส่งผลให้ผิวเซรามิกจะเรียบและเป็นมันมากขึ้นตามลำดับเช่นกัน ดังรูปที่ 4.2

จากนั้นนำเซรามิกที่เตรียมมาทำการตรวจสอบหาค่าความหนาแน่น ด้วยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส [46] และคำนวณออกมาเป็นร้อยละ โดยเปรียบเทียบกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎี ซึ่งคำนวณมาจากลักษณะหน่วยเซลล์ภายในโครงสร้างของสาร PZ และ PNN พบว่าจะได้ผลจากการตรวจสอบดังแสดงตารางที่ 4.1 ซึ่งบ่งบอกให้ทราบว่าในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาสามารถเตรียมเซรามิก PZ-PNN ที่มีค่าความหนาแน่นมากกว่าร้อยละ 90

จากผลการทดลองจะเห็นว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้น ค่าความหนาแน่นที่ตรวจสอบได้จะคงที่ ซึ่งบ่งบอกถึงสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN นั้นไม่มีผลต่อค่าความหนาแน่น และอุณหภูมิการเผาไหม้จะส่งผลต่อค่าความหนาแน่น โดยพบว่าการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ให้ค่าความหนาแน่นสูงสุด และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 1200°C ใช้เวลานานกว่า 8 ชั่วโมง ค่าความหนาแน่นจะมีแนวโน้มลดลง สาเหตุอาจเกิดจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผานั้นสูงและนานเกินไปจนทำให้ตะกั่วระเหย ที่อุณหภูมิประมาณ 888 °C [45] ส่งผลให้ความหนาแน่นน้อยกว่าความเป็นจริง จากผลการตรวจสอบนี้เองสรุปได้ว่าอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่เหมาะสมประมาณ 1200°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เนื่องจากได้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุด



รูปที่ 4.1 แสดงลักษณะของเซรามิก PZ-PNN สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆหลังจากผ่านการอัดขึ้นรูปแล้วเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100°C ถึง 1250°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 4.2 แสดงลักษณะของเซรามิก PZ-PNN สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆหลังจากผ่านการอัด

ขึ้นรูปแล้วเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 4 6 8 และ 12 ชั่วโมง ใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก PZ-PNN ที่สภาวะอุณหภูมิซินเตอร์ ระยะเวลา การเผาซินเตอร์ และสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

ส่วนประกอบ	ค่าความหนาแน่น (%) เมื่อใช้ระยะเวลาในการเผาซินเตอร์ 4 ชั่วโมง			
	1100 °ซ	1150 °ซ	1200 °ซ	1250 °ซ
$x = 0.00$	60.2	78.8	90.0	92.3
$x = 0.02$	72.8	82.4	84.6	89.3
$x = 0.04$	77.5	87.5	84.6	88.7
$x = 0.06$	78.7	87.8	85.2	87.5
$x = 0.08$	75.3	85.4	83.7	88.3
$x = 0.10$	80.5	81.9	83.6	86.4
$x = 0.20$	81.3	85.7	89.3	85.9
$x = 0.30$	80.9	83.9	81.6	84.9
$x = 0.40$	83.7	88.9	81.0	84.2
$x = 0.50$	84.2	84.1	87.2	83.8

ส่วนประกอบ	ค่าความหนาแน่น (%) เมื่อใช้ระยะเวลาในการเผาซินเตอร์ 6 ชั่วโมง			
	1100 °ซ	1150 °ซ	1200 °ซ	1250 °ซ
$x = 0.00$	89.7	90.0	94.6	95.6
$x = 0.02$	87.8	82.1	92.3	89.5
$x = 0.04$	84.6	87.8	91.0	88.6
$x = 0.06$	84.6	89.5	91.3	91.1
$x = 0.08$	85.2	83.3	92.2	88.3
$x = 0.10$	83.7	88.6	92.4	86.3
$x = 0.20$	84.6	91.1	92.5	84.8
$x = 0.30$	86.5	88.3	92.7	82.7
$x = 0.40$	86.4	84.4	93.1	83.9
$x = 0.50$	85.3	84.9	92.9	83.1

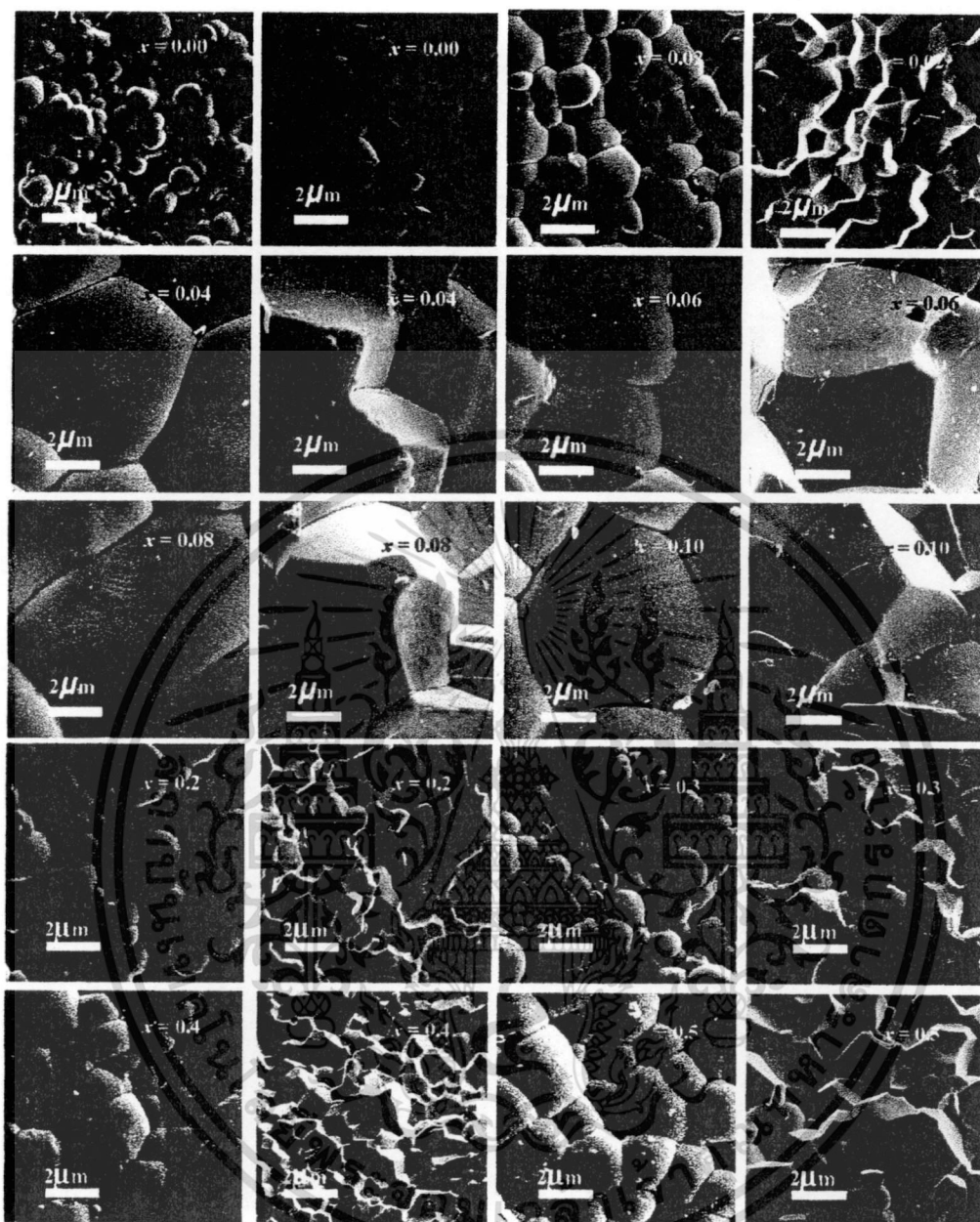
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วนประกอบ	ค่าความหนาแน่น (%) เมื่อใช้ระยะเวลาในการเผาซินเตอร์ 8 ชั่วโมง			
	1100 °ซ	1150 °ซ	1200 °ซ	1250 °ซ
$x = 0.00$	88.0	88.7	90.7	92.6
$x = 0.02$	90.8	93.8	97.8	92.3
$x = 0.04$	89.7	91.8	95.9	92.4
$x = 0.06$	87.3	89.8	94.6	92.2
$x = 0.08$	88.6	91.0	93.7	92.5
$x = 0.10$	88.9	90.7	93.3	92.2
$x = 0.20$	91.9	90.5	92.2	92.3
$x = 0.30$	91.5	87.0	93.7	94.2
$x = 0.40$	90.4	90.1	94.4	92.6
$x = 0.50$	90.7	90.1	94.8	93.8

ส่วนประกอบ	ค่าความหนาแน่น (%) เมื่อใช้ระยะเวลาในการเผาซินเตอร์ 12 ชั่วโมง			
	1100 °ซ	1150 °ซ	1200 °ซ	1250 °ซ
$x = 0.00$	87.8	88.1	93.8	93.3
$x = 0.02$	85.4	88.2	92.3	91.3
$x = 0.04$	86.7	83.0	92.4	89.6
$x = 0.06$	88.3	90.5	92.2	91.8
$x = 0.08$	87.4	85.6	92.5	90.7
$x = 0.10$	89.2	87.3	91.8	88.3
$x = 0.20$	86.4	90.6	90.5	90.7
$x = 0.30$	88.6	88.3	90.7	89.5
$x = 0.40$	87.3	89.9	89.7	87.9
$x = 0.50$	89.7	90.2	91.1	89.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 แสดงลักษณะเกรนบนพื้นผิวของ  $(1-x)$  PZ- $x$ PNN เซรามิกแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °ซ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

จากนั้นตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของเซรามิก PZ-PNN โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังรูปที่ 4.3 ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวหน้าชิ้นงานและภาพตัดตามขวางของเซรามิก PZ-PNN ในสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ โดยคำนวณด้วยวิธีนับช่วงตัดบนเส้นตรง (linear intercept) [50] ซึ่งเปรียบเทียบกับเส้นระยะที่มากับภาพถ่าย SEM ซึ่งขนาดเกรนเฉลี่ยที่คำนวณได้แสดงในตารางที่ 4.10 พบว่าเกรนของเซรามิก PZ ( $x = 0.00$ ) จะมีรูปร่างหลายเหลี่ยมมุมเกาะตัวกันแน่นมีรูพรุนมากกว่าสัดส่วนอื่น โดยเกรนเฉลี่ยประมาณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับการใช้งานเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่โดยโรงเรียนการศึกษานานาชาติ  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0.91 ไมโครเมตร ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.02$  เกรนมีการเรียงตัวที่ดีขึ้นขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้น 1.03 ไมโครเมตร สำหรับเซรามิก PZ-PNN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.04$  เกรนจะมีลักษณะทั้งหลายเหลี่ยมและค่อนข้างกลมผสมกันอยู่ ปราศจากเฟสไพโรคลออร์ (Pyrochlore) ซึ่งผลึกมีลักษณะเหลี่ยมและมีสีเข้มเด่นกว่าเกรนรอบข้าง [47] ที่สัดส่วนองค์ประกอบนี้มีขนาดเกรนของ PZ-PNN มีขนาดใหญ่กว่าที่สัดส่วน  $x = 0.00$  และ  $x = 0.02$  มาก ซึ่งมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 5.63 ไมโครเมตร และขนาดเกรนเฉลี่ยของ PZ-PNN เพิ่มขึ้น เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นจนกระทั่งสัดส่วนองค์ประกอบของ  $x = 0.10$  สำหรับที่สัดส่วนองค์ประกอบตั้งแต่  $x = 0.20$  ถึง 0.50 นั้นจะมีลักษณะเกรนค่อนข้างกลมเหมือนกัน และปราศจากผลึกของไพโรคลออร์ (Pyrochlore) เช่นกัน ขนาดเกรนเฉลี่ยค่อนข้างใกล้เคียงกัน ซึ่งการจัดเรียงตัวของเกรนที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.20$  ถึง 0.50 นั้นดีกว่าการจัดเรียงตัวของสัดส่วนองค์ประกอบที่กล่าวมาในข้างต้น

ตารางที่ 4.2 แสดงผลการคำนวณขนาดเกรนที่เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบของส่วนประกอบ

เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบของส่วนประกอบ	
ส่วนประกอบ	ขนาดเกรน (ไมโครเมตร)
$x = 0.00$	$0.91 \pm 0.14$
$x = 0.02$	$1.03 \pm 0.08$
$x = 0.04$	$5.63 \pm 0.44$
$x = 0.06$	$6.41 \pm 0.32$
$x = 0.08$	$6.65 \pm 0.31$
$x = 0.10$	$6.76 \pm 0.28$
$x = 0.20$	$1.35 \pm 0.08$
$x = 0.30$	$1.48 \pm 0.17$
$x = 0.40$	$1.67 \pm 0.13$
$x = 0.50$	$1.74 \pm 0.23$

จากตารางที่ 4.2 พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $0.00 \leq x \leq 0.1$  นั้นขนาดเกรน จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PNN เพิ่มขึ้น แต่เมื่อปริมาณของ PNN เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 20

โดยโมลขนาดเกรนจะเล็กลงตามลำดับ ซึ่งการโตของเกรนที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $0.00 \leq x \leq 0.1$  เป็นการคำนวณโดยโปรแกรม ImageJ ซึ่งการโตของเกรนที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $0.00 \leq x \leq 0.1$  นั้นเป็นการคำนวณโดยโปรแกรม ImageJ ซึ่งการโตของเกรนที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $0.00 \leq x \leq 0.1$  นั้นเป็นการคำนวณโดยโปรแกรม ImageJ

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0.1 นั้น เนื่องจากความเป็นระเบียบและความเสถียรของ โครงสร้างผลึกของ PZ นั้นถูกรบกวน เมื่อมีการเจือไอออน  $Ni^{2+}$  และ  $Nb^{5+}$  ที่สัดส่วน

องค์ประกอบของ PNN ต่ำๆ ลงไปในระบบ ซึ่งแทนที่  $Zr^{4+}$  ด้วยไอออน  $Ni^{2+}$  และ  $Nb^{5+}$  นั้นจะทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนในผลึก (Oxygen vacancy) ทำให้ช่องว่างออกตะฮีตรอล ที่เกิดจากออกซิเจนนั้นเกิดการผิดรูปไปซึ่งจะส่งผลกระทบต่อความเสถียรโครงสร้างผลึกของ PZ ทำให้เกิดการโตที่ผิดปกติของเกรน (Abnormal grain growth หรือ AGG) [48] แต่เมื่อปริมาณของ PNN เพิ่มสูงกว่าร้อยละ 10 โดยโมลสารประกอบ PZ-PNN นั้นจะเกิดเป็นสารละลายของแข็ง ได้โดยสมบูรณ์ โดยระบบผลึกนั้นจะเปลี่ยนจากออร์โทโรมบิกไปเป็นรอมโบฮีตรอลเมื่อ ปริมาณของ PNN เพิ่มขึ้น ซึ่งผลึกจะมีการโตตามปกติเช่นเดียวกับ PZ โดยผลที่ได้นี้สอดคล้อง กับข้อมูลจาก XRD นอกจากนี้ผลที่ได้ยังคล้ายกับผลที่เกิดในระบบ  $(Pb_{1-x}Ba_x)ZrO_3$  [49] สำหรับขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกในระบบ PZ-PNN นั้นอยู่ในช่วง 0.91-6.76 ไมโครเมตร ดัง แสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.3 แสดงผลการคำนวณค่าการหดตัวของ  $(1-x)PZ-xPNN$  เซรามิก (PZ-PNN) ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $120^{\circ}C$  เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

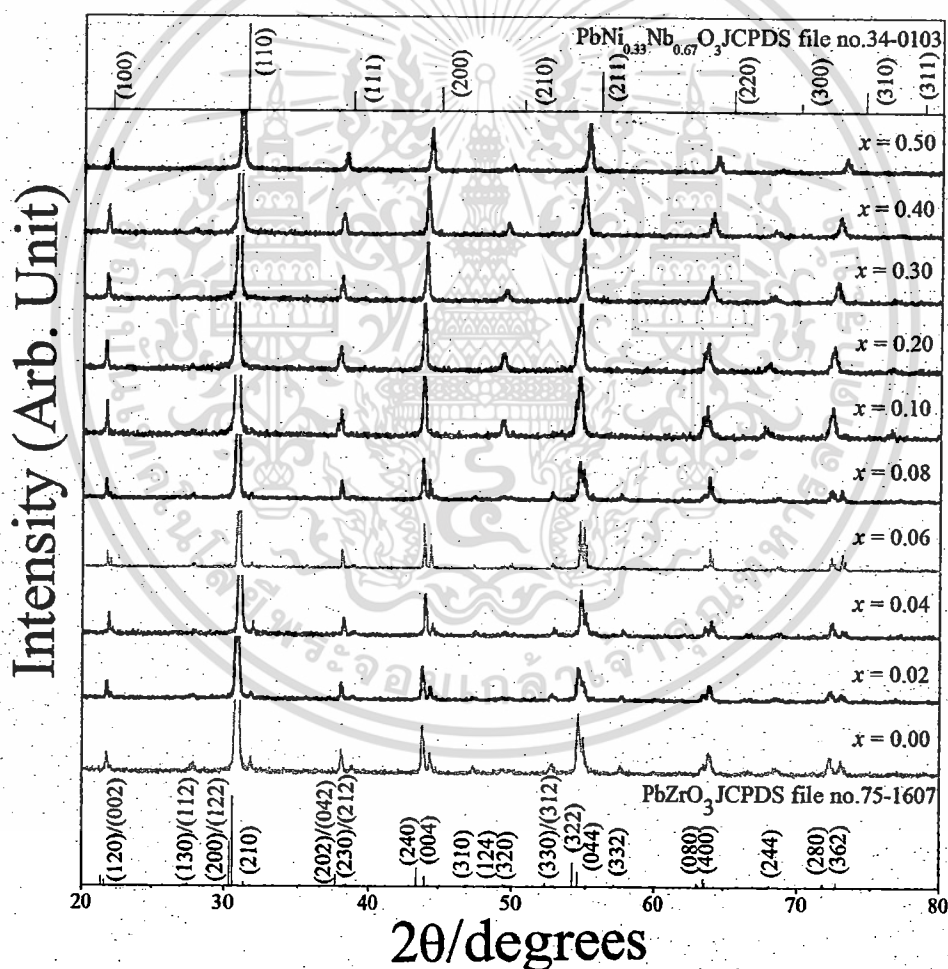
ส่วนประกอบ	ค่าการหดตัว (%)
$x = 0.00$	$7.0 \pm 0.10$
$x = 0.02$	$9.9 \pm 0.03$
$x = 0.04$	$10.6 \pm 0.13$
$x = 0.06$	$9.9 \pm 0.07$
$x = 0.08$	$12.2 \pm 0.05$
$x = 0.10$	$11.3 \pm 0.11$
$x = 0.20$	$9.9 \pm 0.12$
$x = 0.30$	$10.7 \pm 0.11$
$x = 0.40$	$12.1 \pm 0.02$
$x = 0.50$	$13.0 \pm 0.15$

จากนั้นนำเซรามิกมาตรวจสอบค่าการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์ โดยผลการทดลอง แสดงในตารางที่ 4.3 ซึ่งเป็นค่าการหดตัวของเซรามิก PZ-PNN ที่สภาวะการเผาซินเตอร์ที่ การคำนวณค่าการหดตัวออกมาแล้ว ซึ่งค่าการหดตัวที่ได้นั้นจะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับค่าของ x ไม่อย่างกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิ 1150°C จากการทดลองพบว่าค่าการหดตัวที่ได้นั้นไม่เป็นแนวโน้มที่สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เช่นเดียวกับค่าความหนาแน่นของเซรามิก ที่เป็นเช่นนี้มาจากปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ธรรมชาติของสารแต่ละชนิด และการสูญเสียองค์ประกอบของตะกั่วในเซรามิก [45]

#### 4.2 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิก PZ-PNN

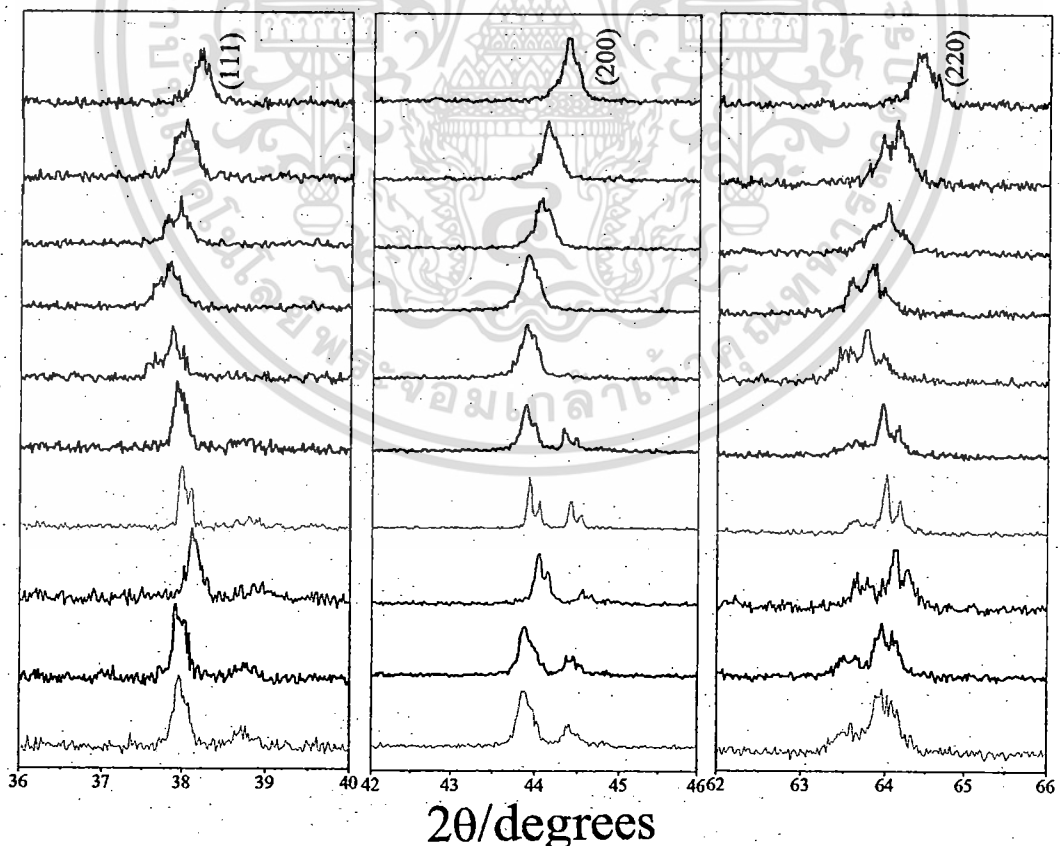
ทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ทุกสัดส่วนองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) หลังจากทำการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ทุกสัดส่วนองค์ประกอบแล้ว ดังแสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 แสดงรูปแบบการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$

จากรูปที่ 4.4 พบว่าลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ทุกสัดส่วนองค์ประกอบมีลักษณะคล้ายคลึงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PbZrO<sub>3</sub> ไม่ว่าการณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยเซรามิก PZ มีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับข้อมูลของสารประกอบเลคเซอร์โคเนต (PZ) ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น  $\text{PbZrO}_3$  ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 75-1607 ซึ่งมีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก และมีพีคที่มีความเข้มสูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งของค่า  $2\theta$  เป็น 30.549 30.357 และ 54.057 ตามลำดับ มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ที่  $a = 5.884 \text{ \AA}$   $b = 11.768 \text{ \AA}$  และ  $c = 8.22 \text{ \AA}$  เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของเลคติกเกิดในโอเบต (PNN) เพิ่มขึ้น รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  จะใกล้เคียงกับข้อมูลของสารประกอบเลคติกเกิดในโอเบต (PNN) ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น  $\text{Pb}(\text{Ni}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})\text{O}_3$  ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 34-0103 ซึ่งมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์และมีความเข้มสูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งของค่า  $2\theta$  เป็น 31.377 55.850 และ 45.013 ตามลำดับ มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ที่  $a = 4.0308 \text{ \AA}$  มากขึ้นตามลำดับ หรืออาจจะสรุปได้ว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  นั้นจะเลื่อน (Shift) ไปจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเลคเซอร์โคเนต (PZ) ไปยังรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเลคติกเกิดในโอเบต (PNN) ตามปริมาณของเลคติกเกิดในโอเบต (PNN) ที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนสิทธิ์ในการเลื่อน (Shift) ของพีคการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.5 เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ (1-x) PZ-xPNN ที่ ระยะเวลา (111) (200) และ (220) พบว่าที่  $x = 0.00$  (PZ) พีคของระนาบทั้ง 3 มีการแยกออกเป็น 2 พีค เนื่องจากว่าที่  $x = 0.00$  หรือ PZ นั้นมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โทโรมบิก คือ ด้าน a b และ c ของผลึกไม่เท่ากัน ระยะห่างระหว่างระนาบมีค่าต่างกัน ส่งผลให้เมื่อทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้พีคที่มีการแยกเป็น 2 พีค ดังรูปที่ 4.26 [50] นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อ  $x = 0.02$  ถึง 0.08 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ระนาบทั้ง 3 มีลักษณะการแตกของพีคเช่นเดียวกับ PZ จึงสามารถสรุปได้ว่าสารประกอบ PZ-PNN ที่  $x = 0.00$  ถึง 0.08 มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โทโรมบิก เมื่อ  $x = 0.10$  ถึง 0.40 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (200) นั้นเป็นพีคเดี่ยว แต่มีการแตกของพีคที่ระนาบ (111) และ (220) แสดงว่าสารประกอบ PZ-PNN ที่  $x = 0.10$  ถึง 0.40 มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบรอมโบอีดรอล คือ มีด้าน a b และ c เท่ากัน มุม  $\alpha$   $\beta$  และ  $\gamma$  เท่ากัน แต่ไม่เท่ากับ 90 องศา จึงส่งผลให้เมื่อทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พีคที่ระนาบ (111) และ (220) มีการแยกออกเป็น 2 พีค ส่วนที่  $x = 0.50$  นั้นไม่มีการแตกของพีคทั้ง 3 แสดงว่าสารประกอบ PZ-PNN ที่  $x = 0.50$  ได้มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของผลึกจากรอมโบอีดรอลไปเป็นคิวบิกเสมือนเรียบร้อยแล้ว (มีด้าน a b และ c เท่ากัน ระยะห่างระหว่างระนาบมีค่าเท่ากัน ทำให้เมื่อตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะปรากฏเพียงพีคเดี่ยว) [50]

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.5 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีการเลื่อน (Shift) จากตำแหน่งที่มีค่า  $2\theta$  น้อยไปยังตำแหน่งที่มีค่า  $2\theta$  มาก เนื่องจากในระบบของเซรามิก PZ-PNN นั้นเป็นสารประกอบเพอร์รอฟ สไกต์ที่มีโครงสร้างเป็น ABO<sub>3</sub> โดยที่ตำแหน่งของ A (A-site) เป็นไอออนของเลดออกไซด์ ( $Pb^{2+} = 1.630\text{\AA}$ ) และที่ตำแหน่งของ B (B-site) เป็นนิกเกิลไอออน ( $Ni^{2+}$ ) ไนโอเบียมไอออน ( $Nb^{5+}$ ) เซอร์โคเนียมไอออน ( $Zr^{4+}$ ) รัศมีไอออนเฉลี่ยของตำแหน่ง B (B-site) ในสารประกอบเพอร์รอฟสไกต์ระบบ (1-x)PZ-xPNN ทุกสัดส่วนองค์ประกอบสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.1 โดยรัศมีไอออนของนิกเกิลไอออน ( $Ni^{2+}$ ) ไนโอเบียมไอออน ( $Nb^{5+}$ ) และ เซอร์โคเนียมไอออน ( $Zr^{4+}$ ) คือ 0.830 0.780 และ 0.86 ตามลำดับ [51] ผลการคำนวณรัศมีไอออนเฉลี่ยที่ตำแหน่ง B (B-site) แสดงในตารางที่ 4.4 เนื่องด้วยการแทนที่ของเซอร์โคเนียมไอออน ( $Zr^{4+}$ ) ( $r = 0.86 \text{ \AA}$ ) ด้วยนิกเกิลไนโอเบตไอออน ( $Ni_{1/3}Nb_{2/3}$ )<sup>4+</sup> ( $r = 0.79\text{\AA}$ ) ส่งผลให้ขนาดรัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง B (B-site) เล็กลง เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้รัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง B (B-site) ยังมีอิทธิพลต่อค่าแลตติสพารามิเตอร์ด้วย เพราะถ้ารัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง B (B-site) เล็กลง จะส่งผลให้ปริมาตรของหน่วยเซลล์ลดน้อยลงด้วยเช่นกัน เมื่อปริมาตรของหน่วยเซลล์ลดน้อยลงแสดงว่าค่าแลตติสพารามิเตอร์ลดลงด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ การนำเอกสารไปใช้ในการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตามลำดับ เป็นผลให้พิกัดมีการเลื่อน (Shift) จากตำแหน่งที่มีค่า  $2\theta$  น้อยไปยังตำแหน่งที่มีค่า  $2\theta$  มาก จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตติสพารามิเตอร์กับค่ามุม  $2\theta$  ในสมการที่ 4.2

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

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

จากสมการที่ 4.2 สามารถหาค่าแลตติสพารามิเตอร์ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ  $(1-x)PZ-xPNN$  ดังแสดงในตารางที่ 4.12

เมื่อพิจารณาตารางที่ 4.4 พบว่าปริมาณของเลดนิกเกิลในโอเบต (PNN) ที่เพิ่มขึ้นมีผลให้ค่าแลตติสพารามิเตอร์ลดลง เนื่องจากการแทนที่ของไอออนเซอร์โคเนียม ( $Zr^{4+}$ ) ด้วยไอออนของ  $(Ni_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$  ตามกฎของเวการ์ด์ (Vegard rule) ส่งผลให้หน่วยเซลล์ (unit cell) มีปริมาตรลดลงจาก  $71.42 \text{ \AA}^3$  ไปที่  $68.87 \text{ \AA}^3$  เมื่อเลดนิกเกิลในโอเบต (PNN) หรือค่า  $x$  เพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 0.50

ตารางที่ 4.4 แสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ  $(1-x)PZ-xPNN$

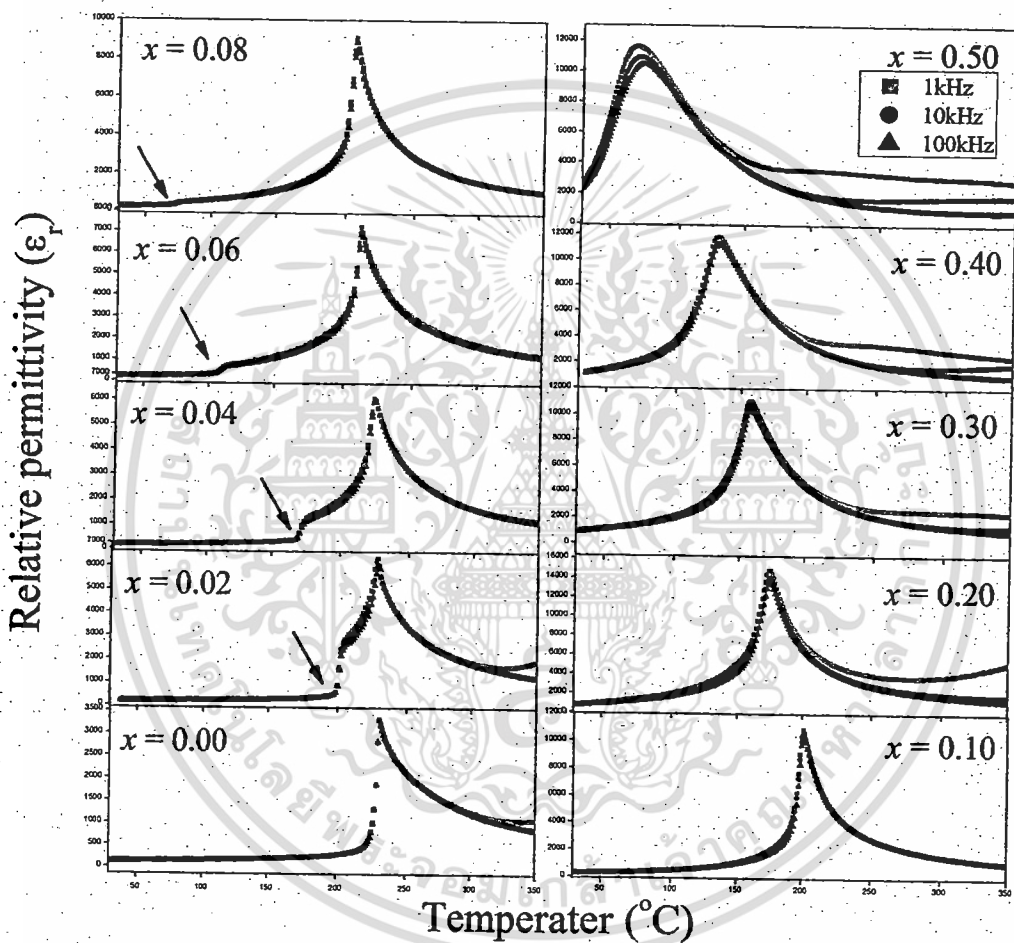
\*\*\*O = ออร์โทโรมบิก, R = รอมโบฮีดรอล, C = คิวบิกเสมือน\*\*\*

สัดส่วนองค์ประกอบ	โครงสร้างผลึก	$t$	แลตติสพารามิเตอร์ (Å)			ปริมาตรของหน่วยเซลล์ (Å <sup>3</sup> )
			a	b	c	
$x = 0.00$	O	0.9640	$5.826 \pm 0.069$	$11.731 \pm 0.038$	$8.175 \pm 0.058$	558.76
$x = 0.02$	O	0.9643	$5.837 \pm 0.083$	$11.719 \pm 0.042$	$8.179 \pm 0.053$	559.57
$x = 0.04$	O	0.9645	$5.838 \pm 0.064$	$11.681 \pm 0.004$	$8.164 \pm 0.030$	556.73
$x = 0.06$	O	0.9648	$5.841 \pm 0.065$	$11.677 \pm 0.004$	$8.173 \pm 0.069$	557.42
$x = 0.08$	O	0.9650	$5.847 \pm 0.042$	$11.703 \pm 0.009$	$8.179 \pm 0.045$	559.67
$x = 0.10$	R	0.9652	$4.149 \pm 0.0061$	-	-	71.42
$x = 0.20$	R	0.9662	$4.134 \pm 0.0032$	-	-	70.65
$x = 0.30$	R	0.9672	$4.126 \pm 0.0025$	-	-	70.24
$x = 0.40$	R	0.9682	$4.110 \pm 0.0040$	-	-	69.42
$x = 0.50$	C	0.9693	$4.099 \pm 0.0027$	-	-	68.87

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก

เมื่อเตรียมเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ ได้อย่างเหมาะสมแล้ว นำเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ทุกสัดส่วนองค์ประกอบมาตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 10 และ 100 เฮิร์ตซ์ โดยเริ่มทำการตรวจวัดจากอุณหภูมิ 25°C ถึง 350°C ดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก PZ-PNN

จากรูปที่ 4.6 พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะมีค่าคงที่จากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิประมาณ 225°C จากนั้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะสูงขึ้นอย่างฉับพลันถึงประมาณ 3400 ที่อุณหภูมิประมาณ 230°C ซึ่งก็คืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) โดยเปลี่ยนจากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก และหลังจากอุณหภูมินี้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะลดลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พยอมสัมพัทธ์จะลดลงอย่างรวดเร็วตามกฎของคูรี-ไวส์ ( $\epsilon_r = \frac{C}{(T-T_0)}$ ) เช่นเดียวกับค่าสภาพยอมของเซรามิก PZ-PNN เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) [52]

การเพิ่มขึ้นของสัดส่วนองค์ประกอบ PNN ส่งผลให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นต่ำลง เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ PNN เพิ่มขึ้น ดังปรากฏในสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.02$  0.04 0.06 และ 0.08 ที่ 202 171 111 และ 73°C ตามลำดับ โดยที่อุณหภูมิดังกล่าวเซรามิกทั้ง 4 มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ 1646 971 659 และ 322 ตามลำดับ

อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกจะลดลงอย่างมีนัยสำคัญด้วยอัตราการลดลง 22.5°C ต่อร้อยละโดยโมล PNN ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกในเซรามิกระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  จะปรากฏในสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  ถึง  $x = 0.08$

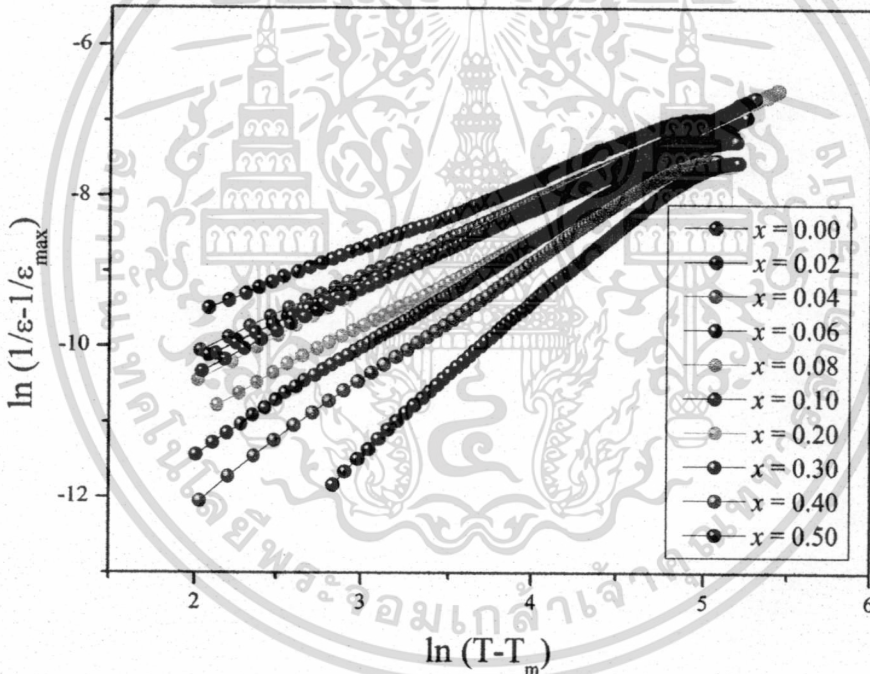
สำหรับที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x \geq 0.10$  พบว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ PNN เพิ่มขึ้นลักษณะของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิจะมีความใกล้เคียงกับกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิของสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกมากขึ้นตามลำดับ คือ กราฟจะมีลักษณะของฐานกว้างมากขึ้น ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เปลี่ยนแปลงตามความถี่มากขึ้น อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) เพิ่มขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งเห็นได้ชัดในสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.50$  ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจาก PNN เป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งเป็นสารที่มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เปลี่ยนแปลงตามความถี่ที่ได้รับ ดังนั้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นจะทำให้ความถี่มีผลต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์มากขึ้นด้วย

จากทฤษฎีอุณหภูมิและการเปลี่ยนเฟสนั้น [53, 19] กล่าวว่าสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่เหนืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสนั้นจะเป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์ โดยที่เหนืออุณหภูมินั้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารจะลดลงจนต่ำกว่าค่าสภาพยอมในสูญญากาศ แต่สำหรับสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะอธิบายได้ตามสมการที่ 4.3 ดังนี้

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{r,\max}} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\epsilon_{r,\max} \delta^\gamma} \quad (4.3)$$

โดย  $\varepsilon_r$  เป็นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์  $\varepsilon_{r,max}$  เป็นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดที่ตรวจวัดได้  $\gamma$  เป็นค่าองศาของสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (degree of relaxor ferroelectric properties) ถ้าค่านี้เท่ากับ 1 แสดงว่าจะมีพฤติกรรมเป็นไปตามตามกฎของคูรี-ไวส์ (มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ) แต่ถ้าค่านี้มีค่าเท่ากับ 2 จะทำให้มีพฤติกรรมเป็นกำลังสองของกฎคูรี-ไวส์ (มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์) ส่วนค่า  $\delta$  เป็นค่าที่แสดงถึงการกระจายของพิกัดสภาพยอมสัมพัทธ์ ซึ่งถ้าค่านี้มีมากจะส่งผลให้ลักษณะกราฟนั้นกว้างขึ้นด้วย เมื่อนำสมการที่ 4.3 มาจัดให้อยู่ในรูปสมการที่ 4.4 ดังนี้

$$\ln\left(\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_{r,max}}\right) = \gamma \ln(T - T_m) - (\gamma \ln \delta + \ln 2\varepsilon_{r,max}) \quad (4.4)$$



รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln\left(\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_{r,max}}\right)$  และ  $\ln(T - T_m)$  ของ

เซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$

จากสมการที่ 4.4 จะเป็นสมการเส้นตรงเมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln\left(\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_{r,max}}\right)$  และ  $\ln(T - T_m)$  จากข้อมูลค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ดังรูปที่ 4.6 นั้นจะสามารถหาความสัมพันธ์ดังสมการที่ 4.4

โดยสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{r,\max}}\right)$  และ  $\ln(T - T_m)$  ซึ่งจะได้อกราฟเส้นตรงดังรูปที่ 4.7 จากกราฟพบว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นนั้นจะส่งผลให้ความชันของกราฟเพิ่มขึ้นในอัตราส่วนที่ใกล้เคียงกันอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งความชันของเส้นกราฟนั้นจะเป็นค่า  $\gamma$  จากนั้นก็นำค่า  $\gamma$  มาคำนวณหาค่า  $\delta$  ตามสมการที่ 4.4 ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.5 จากผลการคำนวณนี้ ค่า  $\gamma$  นั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นบ่งบอกถึงการมีสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกมากขึ้นตามการเพิ่มสัดส่วนองค์ประกอบความเข้มข้น และค่า  $\delta$  จะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มสัดส่วนองค์ประกอบความเข้มข้นเดียวกัน แสดงถึงการกระจายของพิกสภาพยอมสัมพัทธ์ โดยลักษณะพิกจะกว้างขึ้นตามสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจะสัมพันธ์กับข้อมูลลักษณะของกราฟที่อยู่ในรูปที่ 4.6

ตารางที่ 4.5 แสดงสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN

ส่วนประกอบ	$T_m$ (°C)	$\epsilon_{r,\max}$	$\delta$	$\gamma$
$x = 0.00$	230	3291	16.84	0.85
$x = 0.02$	227	5877	15.61	0.95
$x = 0.04$	223	5955	14.57	0.97
$x = 0.06$	212	6959	13.93	0.98
$x = 0.08$	206	8206	13.35	0.99
$x = 0.10$	201	10560	10.75	1.12
$x = 0.20$	175	14031	11.23	1.02
$x = 0.30$	157	10581	19.74	1.30
$x = 0.40$	130	11355	25.96	1.50
$x = 0.50$	67	10778	40.76	1.81

จากตารางที่ 4.5 พบว่าสารที่มีสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ( $x=0.00-0.08$ ) นั้นจะให้ค่า  $\gamma$  ที่ต่ำกว่า 1 เช่นเดียวกับเซรามิก PZ-PNN ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แสดงว่าสารที่มีสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะไม่สามารถอธิบายความสัมพันธ์ตามกฎของคูรี-ไวส์ได้ด้วยค่า  $\gamma$

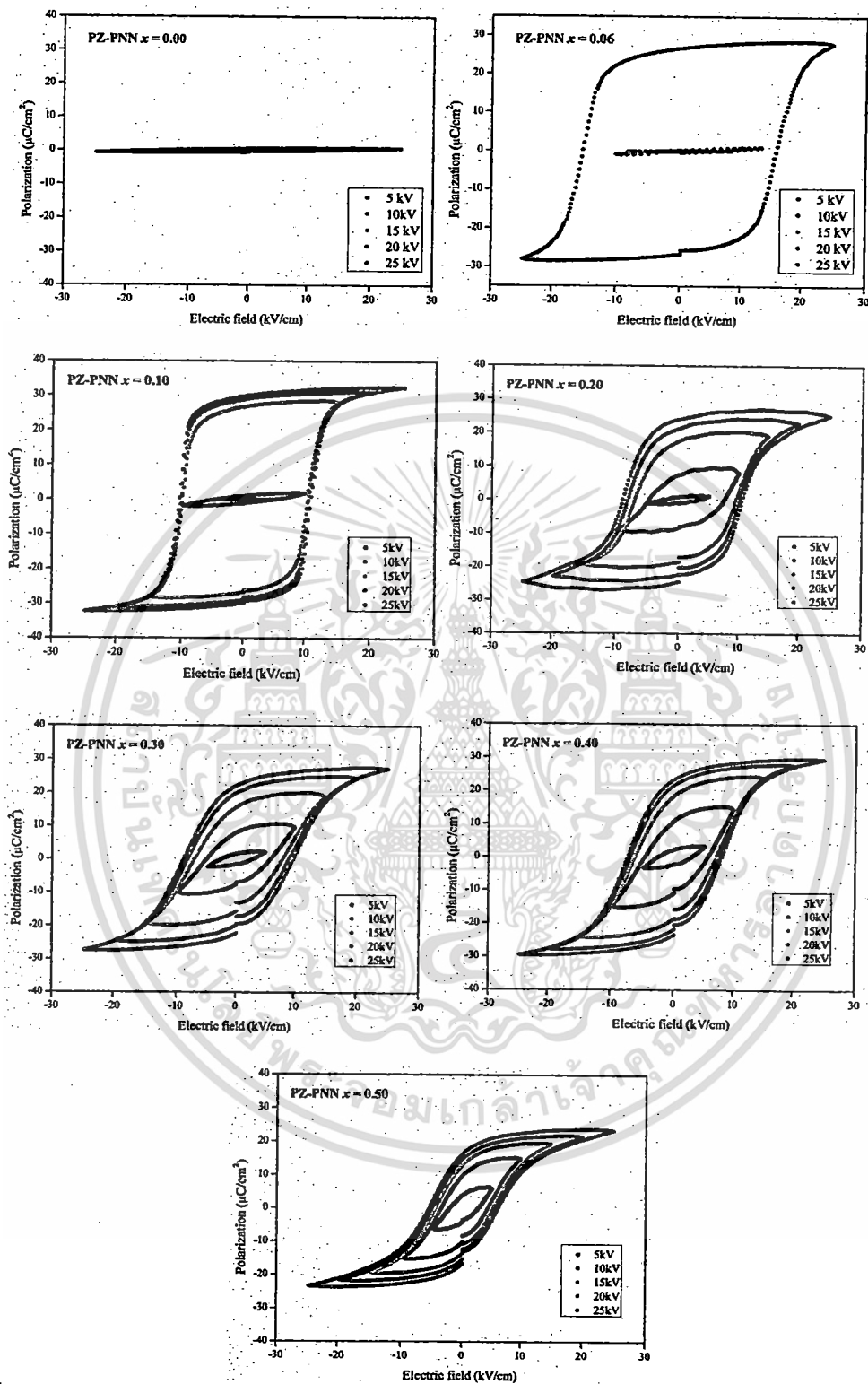
#### 4.4 ผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

งานวิจัยนี้ทำการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยการวัดวงวนฮิสเทอเรซิสซึ่งเป็นการสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ได้รับและค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นมา ดังรูปที่ 4.8 แสดงผลกระทบของศักย์ไฟฟ้าต่อลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิก PZ-PNN ในสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  และ  $x = 0.08$  ถึง 0.50 โดยเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นพบว่าลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิกแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ( $P_s$ ) และค่าสนามบังคับ ( $E_c$ ) จะพบว่ามีเปลี่ยนแปลงในลักษณะที่คล้ายคลึงกัน โดยเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้ขนาดของฮิสเทอเรซิสใหญ่ขึ้นเนื่องจากค่าโพลาริเซชันอิ่มตัวและค่าโพลาริเซชันคงเหลือเพิ่มขึ้น แต่ค่าสนามไฟฟ้าบังคับนั้นค่อนข้างคงที่ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำ (5 กิโลโวลต์) จะเหนี่ยวนำให้ผลึกเกิดการโพลาริเซชันได้น้อยจึงทำให้เห็นลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสที่ค่อนข้างเล็ก และเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าจะทำให้เหนี่ยวนำให้เกิดโพลาริเซชันมากขึ้นจนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสจะเริ่มคงที่ (25 กิโลโวลต์) เพราะที่ศักย์ไฟฟ้าค่านี้จะทำให้ผลึกเกิดการโพลาริเซชันจนเกือบทั้งหมด [54]

รูปที่ 4.8 แสดงอิทธิพลของสัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  ต่อลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสพบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  ถึง 0.06 ไม่สามารถแสดงลักษณะของคัมเบิลวงวนฮิสเทอเรซิสได้ เนื่องจากค่าสนามไฟฟ้าวิกฤตที่ทำให้สารแอนติเฟอร์โรเกิดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZ สูงถึง 200 กิโลโวลต์ [55] แต่ในงานวิจัยนี้ทำการให้สนามไฟฟ้าสูงสุดถึงแค่ 25 กิโลโวลต์ ส่งผลให้ค่าสนามไฟฟ้าไม่เพียงพอต่อการกลับทิศทางของไดโพลภายในเซรามิก PZ และถ้ามีการให้สนามไฟฟ้ามากเกินไปค่าสนามไฟฟ้าวิกฤตก็จะส่งผลให้เซรามิกที่เตรียมเกิดการแตก อย่างไรก็ตามที่ตั้งแต่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.08$  ขึ้นไปสามารถแสดงลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสได้ โดยวงวนฮิสเทอเรซิสจะมีลักษณะเล็กและแคบลง โดยค่าโพลาริเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าจะลดลงอย่างเห็นได้ชัด ส่วนค่าโพลาริเซชันอิ่มตัวนั้นจะมีแนวโน้มที่จะลดลง เนื่องจากค่าโพลาริเซชันอิ่มตัวของเซรามิกสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.10$  จะน้อยกว่าสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.20$  ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจาก PNN นั้นเป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ลักษณะของฮิสเทอเรซิสของ PNN จะมีค่าโพลาริเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าบังคับต่ำ ดังนั้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN ขึ้นจะส่งผลให้ค่าโพลาริเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าบังคับของระบบลดลง

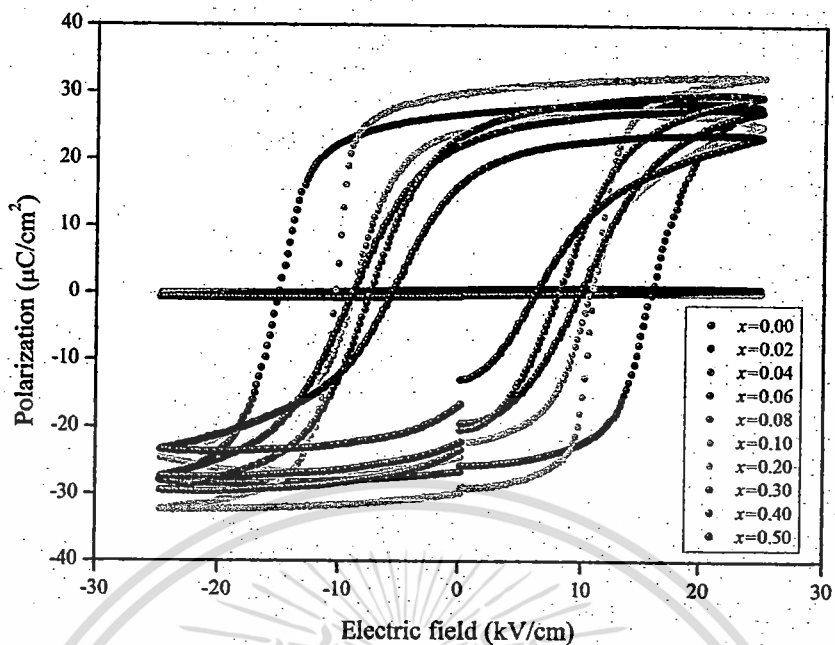
จากรูปที่ 4.9 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในเซรามิกระบบ  $(1-x)PZ-xPNN$  มีการเปลี่ยนแปลงจากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ( $x = 0.00$  ถึง 0.06) ไปเป็นสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

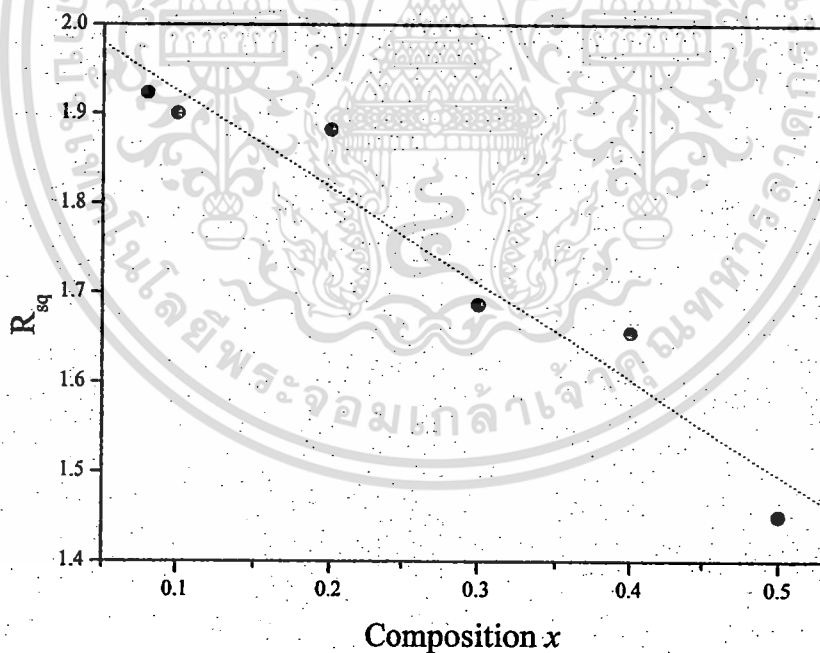


**รูปที่ 4.8** แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอริซิสของเซรามิก PZ-PNN แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ ความเข้มข้น โดยทำการตรวจสอบพร้อมกับเปลี่ยนแปลงที่ศักย์ไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 แสดงการเปลี่ยนแปลงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสเซรามิก PZ-PNN เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เปลี่ยนแปลง



รูปที่ 4.10 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิส ( $R_{sq}$ ) กับสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Jin และคณะ [56] หาความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว และค่าโพลาริเซชันปราศจากสนามไฟฟ้าบังคับ ได้ดังสมการ 4.5

$$R_{sq} = \frac{P_r}{P_s} + \frac{P_{1.1E_c}}{P_r} \quad (4.5)$$

โดยที่  $R_{sq}$  คือ ลักษณะความเป็นสี่เหลี่ยมของวงวนฮิสเทอเรซิส

(Squareness of hysteresis loop)

$P_r$  คือ ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (Remanent polarization)

$P_s$  คือ ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (Saturation polarization)

$P_{1.1E_c}$  คือ ค่าโพลาริเซชันที่สนามไฟฟ้าเท่ากับ 1.1

(Polarization at an electric field equal to 1.1 time the coercive field)

ลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสในอุดมคติจะมีค่า  $R_{sq}$  เท่ากับ 2 ในรูปที่ 4.10 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิส ( $R_{sq}$ ) กับสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN

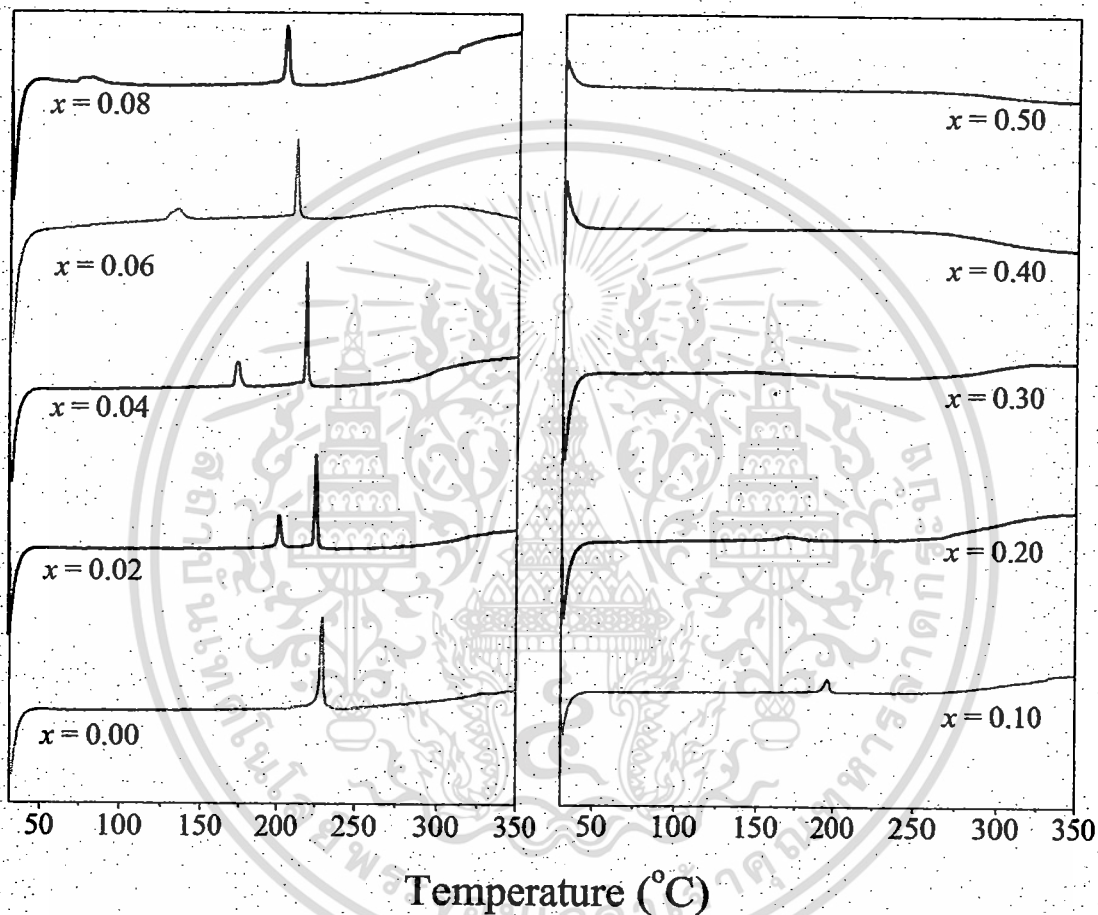
จากรูปที่ 4.10 พบว่าลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิส ( $R_{sq}$ ) ลดลงอย่างมีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งมีความหมายตรงกับลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสในรูปที่ 4.9 คือวงวนฮิสเทอเรซิสจะมีลักษณะแคบลงเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้น เหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากการเพิ่มสัดส่วนองค์ประกอบ PNN ที่มีสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ส่งผลให้ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ มีแนวโน้มลดลงดังแสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันกับสัดส่วนองค์ประกอบ PNN

ส่วนประกอบ	$P_s$ ( $\mu\text{C cm}^{-2}$ )	$P_r$ ( $\mu\text{C cm}^{-2}$ )	$E_c$ ( $\text{kV cm}^{-1}$ )	$R_{sq}$
0.08	27.8	26.6	15.8	1.92
0.10	32.3	29.9	10.6	1.90
0.20	25.1	24.0	9.7	1.88
0.30	27.2	22.0	9.3	1.69
0.40	29.4	23.3	7.7	1.66
0.50	23.4	16.2	5.8	1.45

#### 4.5 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) เพื่อเป็นการยืนยันอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ดังแสดงในรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Heat Flow กับอุณหภูมิ ของเซรามิก (1-x)PZ-xPNN

จากรูปที่ 4.11 พบว่าเซรามิก (1-x)PZ-xPNN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  ถึง 0.08 มีพิกัดจุดพลังงานความร้อนเกิดขึ้น 2 พิก โดยที่อุณหภูมิต่ำเป็นอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และที่อุณหภูมิสูงคืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก ซึ่งในผลึกเชิงเดี่ยว PZ แสดงพิกัดพลังงานความร้อน 2 พิก ที่ 230 และ 215°ซ ซึ่งเป็นอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติแอน

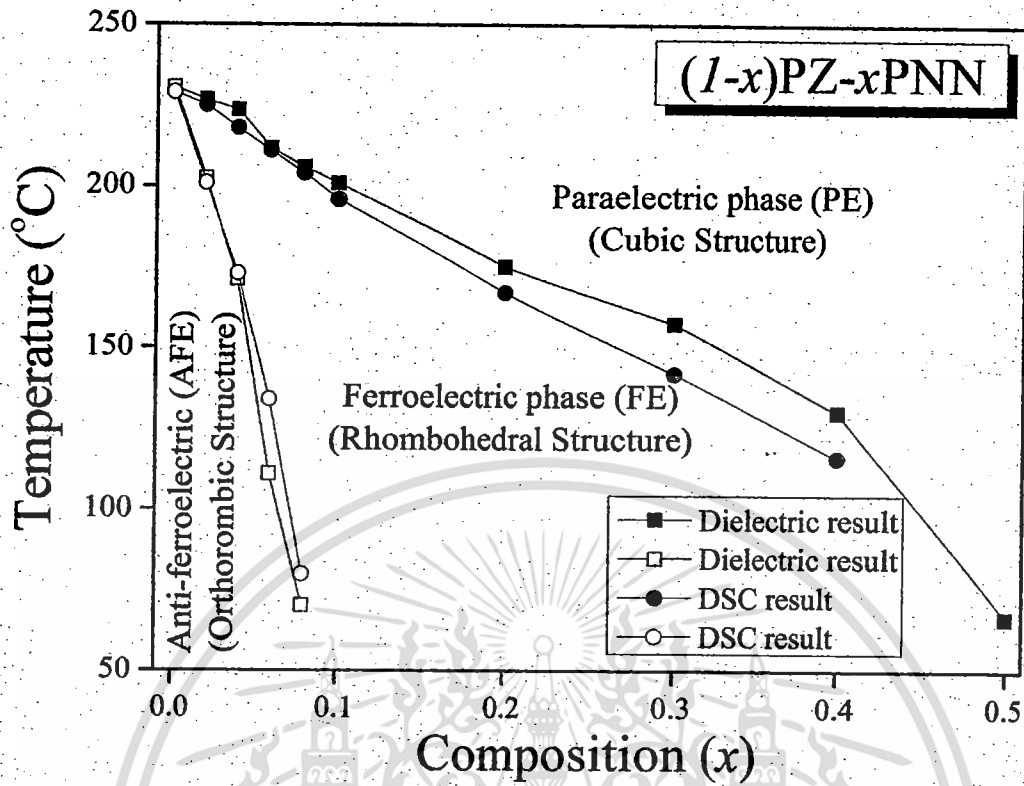
ดิเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก ตามลำดับ [56, 57]

นอกจากนี้ยังพบอีกว่าพื้นที่ใต้กราฟของพิกัดพลังงานความร้อนทั้ง 2 ของเซรามิก  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  ถึง  $0.08$  ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งปริมาณพื้นที่ใต้กราฟบ่งบอกถึงพลังงานการเปลี่ยนแปลงเฟส เหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากปริมาณสัดส่วนองค์ประกอบ PNN ที่เพิ่มขึ้นนั้น ส่งผลให้เสถียรภาพของโครงสร้างออร์โทโรมบิกในเซรามิก  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ลดลง การแทนเซอร์โคเนียมไอออน ( $\text{Zr}^{4+}$ ) ด้วยนิกเกิลในไอเบตไอออน  $(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$  ส่งผลถึงแรงยึดเหนี่ยวภายในโครงผลึกเพอโรฟสไกต์ของเลดไอออน ( $\text{Pb}^{2+}$ ) กับเซอร์โคเนียมไอออน ( $\text{Zr}^{4+}$ ) และนิกเกิลในไอเบตไอออน  $(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$  จึงเป็นการรบกวนระบบโครงสร้างทำให้สมมาตรมีการเปลี่ยนแปลง [58] ผลจากการรบกวนนี้เองทำให้เกิดรอมโบอีครอลเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟสขึ้น เมื่อปริมาณสัดส่วนองค์ประกอบ PNN เพิ่มมากกว่าร้อยละ 8 Gotor และคณะ [59] ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแบเรียมไทเทเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ; BT) กับเอนทัลปี (Enthalpy) ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) พบว่าความเป็นเทอร์โกนอลของแบเรียมไทเทเนต (BT) ลดลงเมื่อเอนทัลปี (Enthalpy) ลดลง อย่างไรก็ตามการลดลงของเอนทัลปี (Enthalpy) ในงานวิจัยนี้ยังบ่งบอกถึงอัตราส่วนของเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก และพาราอิเล็กทริก ในเซรามิก  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  อีกด้วย

#### 4.6 แผนภาพวิภูภาค (Phase diagram) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$

จากผลการทดสอบโครงผลึกของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และผลของการตรวจสอบพฤติกรรมเปลี่ยนเฟส ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) สามารถสร้างแผนภาพวิภูภาค (Phase diagram) ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ได้ดังรูปที่ 4.12

จากรูปที่ 4.12 พบว่าโครงผลึกของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากออร์โทโรมบิก เป็นรอมโบอีครอล และเป็นคิวบิกเสมือน เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ PNN เพิ่มสูงขึ้น ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบ PNN กับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) นั้นมีความสัมพันธ์เชิงเส้น กล่าวคือ เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มสูงขึ้น อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จะลดลงตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก จากเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริก และเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  จะมีช่วงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกกว้างมากขึ้น เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มสูงขึ้น



รูปที่ 4.31 แสดงแผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ของเซรามิกในระบบ  
(1-x) PZ-xPNN

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

# สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการทดลอง

1. สามารถเตรียมเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) และกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering) ได้

2. เมื่อนำมาตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  (PZ-PNN) แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารระบบ  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  (PZ-PNN) แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เปลี่ยนแปลงจาก PZ จนมีลักษณะคล้ายรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ PNN ซึ่งพบว่าโครงสร้างจะเปลี่ยนจากออร์โทโรมบิก เป็นรอมโบอีดรอล และเป็นคิวบิกเสมือนตามลำดับ เมื่อเพิ่มช่วงสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN

3. จากข้อมูลทางความร้อน และสมบัติไดอิเล็กทริก พบว่าเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริก โดยที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสลดต่ำลงเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้น

4. เมื่อตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง พบว่าเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ และเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ในที่สุด

### 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. การคำนวณหาค่าความหนาแน่นตามกฎของอาร์คีมีดีสอาจจะไม่เหมาะสมกับงานวิจัยนี้ เนื่องจากการหาค่าความหนาแน่นตามกฎของอาร์คีมีดีสจะต้องแม่นยำถ้าเซรามิกไม่มีรูพรุนแบบปิด แต่ในงานวิจัยนี้เซรามิกบางสัดส่วนพบรูพรุนแบบปิด (ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด)

2. ควรตรวจสอบสมบัติอื่นๆด้วย เช่น สมบัติพิโซอิเล็กทริก และอิเล็กโตรสตริกทีฟของ  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  เซรามิก (PZ-PNN) เพื่อเป็นประโยชน์ต่อการหาแนวทางในการศึกษาและสร้างความเข้าใจในวัสดุระบบนี้ให้มากขึ้น

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Yi-Cheng Liou, Ko-Hao Tseng. "Stoichiometric  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  perovskite ceramics produced by reaction-sintering process" **Materials Research Bulletin.**, vol. 38, 2003. Pp. 1351-1357
- [2] Yi-Cheng Liou. "Stoichiometric PMN-PT perovskite ceramics produced by reaction-sintering process" **Materials Science and Engineering B.**, vol. 103, 2003, Pp. 281-284
- [3] Yi-Cheng Liou, Chung-Yu Shih, Chun-Hung Yu. "Stoichiometric  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  perovskite ceramics produced by reaction-sintering process" **Materials Letters.**, vol. 57, 2003. Pp.1977-1981
- [4] Yi-Cheng Liou. "Effect of heating rate on properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics produced by the reaction-sintering process" **Materials Letters.**, vol. 58, 2004. Pp. 944-947
- [5] Jen-Hsien Chen, Yi-Cheng Liou. " $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.1\text{PbTiO}_3$  relaxor ferroelectric ceramics produced by a simplified columbite route and a reaction-sintering process" **Ceramics International.**, vol. 30, 2004. Pp. 157-162
- [6] Yi-Cheng Liou, Cheng-Jung Chuang, Yi-Che Shih. "Low-firing PZN-PFN-PFW relaxor ferroelectric ceramics produced by a reaction-sintering process" **Materials Chemistry and Physics.**, vol. 93, 2005. Pp. 26-30
- [7] Yi-Cheng Liou, Chi-Ting Wu, Ko-Hao Tseng, Tzu-Chin Chung. "synthesis of  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  ceramics by reaction-sintering process" **Materials Research Bulletin.**, vol. 40, 2005. Pp. 1483-1489
- [8] Yi-Cheng Liou, Min-Hang Weng, Chao-Yang Shiue. " $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  ceramics prepared by a reaction-sintering process" **Materials Science and Engineering B.**, vol. 133, 2006. Pp. 14-19
- [9] Yi-Cheng Liou, Wen-Hau Shiu, Chung-Yu Shih. "Microwave ceramics  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  and  $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  prepared by a reaction-sintering process" **Materials Science and Engineering B.**, vol. 131, 2006. Pp. 142-146

- [10] Yi-Cheng Liou, Jen-Hsien Chen, Hong-Wen Wang, Chi-Yang Liu. "Synthesis of  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics by reaction-sintering process and microstructure" **Materials Research Bulletin.**, vol. 41, 2006. Pp. 455-460
- [11] Yi-Cheng Liou, Ko-Hao Tseng, Tzu-Chin Chung. "Effect of dopants on synthesis of  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  and  $\text{Ba}_2\text{Ti}_3\text{O}_{20}$  ceramics prepared by reaction-sintering process" **Journal of the European Ceramic Society.**, vol. 27, 2007. Pp. 3027-3032
- [12] Yi-Cheng Liou, Chi-Ting Wu. "Synthesis and diffused phase transition of  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$  ceramics by a reaction-sintering process" **Ceramics International.**, vol. 34, 2008. Pp. 517-522
- [13] Yi-Cheng Liou, Chung-Yu Shih, Wen-Hau Shiu. " $(5-x)\text{BaO}-x\text{MgO}-2\text{Nb}_2\text{O}_5$  ceramics prepared by a reaction-sintering process" **Materials Research Bulletin.**, vol. 42, 2007. Pp. 1104-1110
- [14] Yi-Cheng Liou, Chi-Yang Liu, Kuan-Zong Fung. "Synthesis and properties of  $\text{Ba}_2\text{La}_3\text{Ti}_3\text{NbO}_{15}$  ceramics by reaction-sintering process" **Ceramics International.**, vol. In Press, 2007. Corrected Proof.
- [15] Yi-Cheng Liou, Yueh-Lun Sung. "Preparation of columbite  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  and  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$  ceramics by reaction-sintering process" **Ceramics International.**, vol. 34, 2008. Pp. 371-377
- [16] Yi-Cheng Liou, Uang-Ru Lee. "Non-calcining process for  $\text{CuAlO}_2$  and  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$  ceramics" **Journal of Alloys and Compounds.**, vol. In Press, 2008. Corrected Proof.
- [17] Yi-Cheng Liou, Yow-Renn Chen. "Synthesis and microstructure of  $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$  and  $(\text{LaSr})\text{FeO}_3$  ceramics by a reaction-sintering process" **Ceramics International.**, vol. 34, 2008. Pp. 273-278
- [18] Yi-Cheng Liou, Song-Ling Yang. "Calcium-doped  $\text{MgTiO}_3$ - $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  ceramics prepared using a reaction-sintering process" **Materials Science and Engineering B.**, vol. 142, 2007. Pp. 116-120
- [19] Safari, A., Panda, R. K., Janas, V. F., "Ferroelectric: Materials, Characteristics & Applications" **Key Engineering Materials.**, 1996. Pp. 122-124
- [20] Francis Salasso, "Structure Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds" **Pergamon Press Inc.**, 1969. Pp.35-70

- [21] G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, 1999. Pp. 797-818
- [22] Bongkarn, T. "Phase transformation in lead barium zirconate ceramics" Ph.D Thesis of Chiang mai University. 2005
- [23] Gene H. Haertling. "Ferroelectric ceramics: History and Technology" *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 4, Pp. 797-818
- [24] Bhalla, A. S., Guo, R., and Roy, R. "The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology" *Mat Res Innovat.*, vol. 4, 2000. Pp. 3-26
- [25] Sawaguchi, E., Shirane, G., and Hoshino, S. "Antiferroelectric Structure of Lead Zirconate" *Phy Rev.*, vol. 83, 1951. Pp. 1078
- [26] Jaffe, B., Cook, W. R., and Jaffe, H. *Piezoelectric ceramics*. Academic Press Limited, 1971.
- [27] Smolenskii, G. A., and Agranovskaya, A. L. "Dielectric polarization of and losses of some complex compounds" *Sov Phys-Tech Phys.*, 1958b. Pp. 1380
- [28] Smolenskii, G. A., and Agranovskaya, A. I. "Dielectric polarization of a number of complex compounds" *Sov Phys-Solid State.*, 1958a. Pp. 1429
- [29] Veich, L. C. "Processing lead nickel niobate and its dielectric properties" Ph.D Thesis of The Pennsylvania State University, 1983
- [30] Sasaki, Y., Sati, R., and Choudhary, R. N. P. "Mechanism of PNN based perovskite ceramic formation" *NIST Spec Publ*, vol. 9, 1991. Pp. 8049
- [31] Lu, C.-H., and Hwang, W.-J. "Phase and microstructural developments for  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  prepared by columbite precursor method" *Ceram Int*, vol. 22, 1996. Pp. 373
- [32] Lu, C.-H., and Wu, J.-F. "Barium titanate-added lead nickel niobate ferroelectrics: accelerated perovskite formation and dielectric properties" *J Mater Res.*, vol. 11, 1996. Pp. 3064
- [33] Lu, C.-H., and Hwang, W.-J. "Hydrothermal synthesis and dielectric properties of lead nickel niobate ceramics" *Jpn J Appl Phys.*, vol. 38, 1999a. Pp. 54 78
- [34] Alberta, E. F., and Bhalla, A. S. "Piezoelectric and dielectric properties of transparent  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$  ceramics prepared by hot isostatic pressing" *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 3, 2001. Pp. 987-995

- [35] PARK, S. B., and CHOO, W. K. "Structure and Dielectric Studies of the Phase Transitions in  $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  Ceramics" *Jpn J Appl Phys*, vol. 39, 2000. Pp. 5560-5564
- [36] Kim, H., Hwang, T. H., and J.-H. Kim, W. K. C. "the dielectric properties and phase transitions of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3\text{-xPbZrO}_3$ ." *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, 2004. Pp. 1501-1504
- [37] Singh, G., Tiwari, V. S., and Wadhawan, V. K. "Crossover from relaxor to normal ferroelectric behaviour in  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-xPbZrO}_3$  ceramic near  $x = 0.5$ ." *Solid State Communications*, vol. 118, 2001. Pp. 407-411
- [38] Kondo, M., Hida, M., Tsukada, M., Kurihara, K., Kutami, M., Kamehara, N. "Phase Transform and Piezoelectric Properties of  $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  Ceramics in the Vicinity of MPB" *Key Engineering Materials*, vol. 41-44, 1999. Pp. 169-170
- [39] Robert, G., Maeder, M. D., Damjanovic, G., and Setter, N. "Synthesis of Lead Nickel Niobate-Lead Zirconate Titanate Solid Solutions by a B-site Precursor Method" *J Am Ceram Soc.*, vol. 84, 2001. Pp. 2869-2872
- [40] Vittayakorn, N., Rujijanagul, G., Tan, X., Marquardt, M. A., and Cann, D. P. "The morphotropic phase boundary and dielectric properties of  $x\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-}(1-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  perovskite solid solution" *Journal of applied Physics*, vol. 96, 2004.
- [41] Hayashi, T., Tomizawa, J., Hasegawa, T., and Akiyama, Y. "Low-temperature fabrication of  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  ceramics with  $\text{LiBiO}_2$  as a sintering aid" *Journal of European Ceramic Society*, vol. 24, 2004. Pp. 1037-1039
- [42] M. Lejeune, J.P. Boilot. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 64, no. 4, 1985. Pp. 679
- [43] Y.-C. Liou, L. Wu, S.S. Liou. *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 9B, 1994. Pp. 1320
- [44] H.C. Wang, W.A. Schulze. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 4, 1990. Pp. 825
- [45] Jaffe, B., Cook, W. R., and Jaffe, H. "Piezoelectric ceramics" Academic Press Limited. 1971
- [46] Xuea, L., Lia, Q., Zhangb, Y., Liua, R., and Zhena, X. "Synthesis, sintering and characterization of PLZST perovskite prepared by a lactate precursor route" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, 2006. Pp. 323-329

- [47] Costa, A. L., Galassi, C., Fabbri, G., Roncari, E., and Capiani, C. "Pyrochlore phase and microstructure development in lead magnesium niobate materials" **Journal of the European Ceramics Society**, vol. 21, 2000. Pp. 1165-1170
- [48] J. F. Scotta, Matthew Dawber. "Oxygen-vacancy ordering as a fatigue mechanism in perovskite ferroelectrics" **APPLIED PHYSICS LETTERS**, vol. 76, no. 25, 2000. Pp.3801-3803
- [49] Bhadra Prasad Pokharel, Dhananjai Pandey. "Irreversibility of the antiferroelectric to ferroelectric phase transition in  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$  ceramics" **J. Appl. Phys.**, vol. 86, no. 6, 1999. Pp. 3327-3332
- [50] Suryanaryana, C., and Norton, M. G. "X-Ray Diffraction A Practical Approach" 1998
- [51] Shannon, R. D. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides" **Acta Cryst A32**, 1976. Pp.751.
- [52] S. Wirunchit, and N. Vittayakorn. "Structural transformation in antiferroelectric  $\text{PbZrO}_3$ -relaxor ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  solid solution system" **J. Appl. Phys.**, vol.104, 2008. Pp.024103.
- [53] Lu, C.-H., and Hwang, W.-J. "Phase evolution and dielectric characterization of lead nickel niobate-lead zirconate ceramics prepared from the hydrothermally derived precursors" **J Mater Res.**, vol. 14, 1999b. Pp. 1364
- [54] Wongsanmai, S. "Effect of compositional ratio and poling condition on hysteresis properties of lead magnesium niobate-lead zirconate titanate ceramics" Ph.D Thesis of Chiang Mai university. 2005
- [55] A. Gopeyenko et al. **Solid state physics.**, vol.10, no.4, 2007. Pp.7-16.
- [56] Jim B M, Kim J and Kim S C, (1997). **Appl. Phys. A**, vol.65, 1997. Pp.53-56.
- [57] R. W. Whatmore and A. M. Glazer, (1979). **J. Phys. C**, vol.12, 1979. Pp.1505.
- [58] A. M. Glazer. **Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Teor. Gen. Crystallogr.** A31, 1975. Pp.756
- [59] F. J. Gotor, C. Real, M. J. Dianez, J. M. Criado. **J. Solid State Chem.**, vol.123, 1997. Pp.301



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

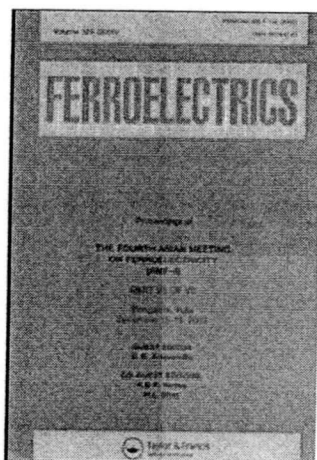
This article was downloaded by: [Vittayakorn, Naratip]

On: 9 June 2009

Access details: Access Details: [subscription number 912246977]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:  
<http://www.informaworld.com/smpp/title-content=t713617887>

### Preparation of Lead Zirconate-Lead Nickel Niobate Ceramics by the Reaction Sintering Process

Supamas Wirunchit <sup>a</sup>; Rangson Muanghlua <sup>b</sup>; Surasak Niemcharoen <sup>b</sup>; Wanwilai C. Vittayakorn <sup>c</sup>; Pitak Laoratanakul <sup>d</sup>; Naratip Vittayakorn <sup>ae</sup>

<sup>a</sup> Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand <sup>b</sup> Department of Electronics, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand <sup>c</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand <sup>d</sup> National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Pathumthani, Thailand <sup>e</sup> College of KMITL Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology, Bangkok, Thailand

Online Publication Date: 01 January 2009

**To cite this Article** Wirunchit, Supamas, Muanghlua, Rangson, Niemcharoen, Surasak, Vittayakorn, Wanwilai C., Laoratanakul, Pitak and Vittayakorn, Naratip(2009)'Preparation of Lead Zirconate-Lead Nickel Niobate Ceramics by the Reaction Sintering Process',*Ferroelectrics*,380:1,14 — 19

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00150190902869996

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00150190902869996>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Preparation of Lead Zirconate-Lead Nickel Niobate Ceramics by the Reaction Sintering Process

SUPAMAS WIRUNCHIT,<sup>1</sup> RANGSON MUANGHLUA,<sup>2</sup>  
SURASAK NIEMCHAROEN,<sup>2</sup> WANWILAI C.  
VITTAYAKORN,<sup>3</sup> PITAK LAORATANAKUL,<sup>4</sup>  
AND NARATIP VITTAYAKORN<sup>1,5,\*</sup>

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

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

<sup>3</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

<sup>4</sup>National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Pathumthani 12120, Thailand

<sup>5</sup>College of KMITL Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

*The perovskite structure of lead zirconate–lead nickel niobate ceramics,  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ – PNN) at  $x$  between 0.00–0.50, has been prepared by the reaction-sintering process. The specimens were prepared directly from a mixture of their constituent oxide without any calcination step. The PZ – PNN ceramics could be obtained after 6 h sintering at 1,100–1,250°C. Crystal structure and phase transition of PZ-PNN were investigated by x-ray diffraction (XRD). XRD indicated that the structure of PZ-PNN ceramics is orthorhombic for a composition where  $x = 0.00$ , rhombohedral for compositions where  $x = 0.10 \leq x \leq 0.40$  and pseudo-cubic for a composition where  $x = 0.50$ . The dielectric properties of the ceramics were measured as functions of both temperature and frequency. The results indicated that the transition temperature decreases with increasing PNN concentration. Furthermore, morphology and grain size evolution have been determined via a scanning electron microscope (SEM)*

**Keywords** Reaction-Sintering process; Materials preparation; Lead Zirconate and Lead Nickel Niobate

**PACS:** 64.70.K-, 77.22.Ch, 81.05.Je, 85.80.-n and 77.84.Dy

### Introduction

Lead zirconate [ $\text{PbZrO}_3$ ;PZ] is an antiferroelectric ceramic, which has an orthorhombic structure and a Curie temperature of about 230°C [1, 2]. PZ is a parent compound of  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT) solid solutions, which are of high scientific and technological interest

Received August 3, 2008; in final form December 31, 2008.

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

for their ferroelectricity and piezoelectricity that have been observed over a wide range of compositions [3]. Lead nickel niobate ( $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ; PNN) is a perovskite structure and has typical relaxor ferroelectric properties. It exhibits a diffuse phase transition of around  $-120^\circ\text{C}$ , with a much lower peak permittivity of about 4,000 [4]. The crystal structure of PNN at room temperature is cubic ( $Pm\bar{3}m$ ) [5]. Thus, mixing PNN with PZ is expected to decrease the sintering temperature of PZ-based ceramics, which is desirable towards lower-cost electrodes [6]. In our previous work [7, 8], we studied synthesis of the solid solution of PZ-PNN ceramics via the columbite precursor method. This method consists of two calcination processes. Columbite is formed first, followed by the formation of perovskite. Two calcination and pulverization stages were carried out before sintering PZ-PNN ceramics. The crystal structure of the solid solution  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$ , where  $x = 0.00-0.50$ , successively transforms from orthorhombic through rhombohedral to pseudo-cubic symmetry with increase of the PNN concentration [9].

The reaction-sintering process is a simple and effective route in synthesizing ceramics. The calcination step is skipped and the raw material mixture is pressed into pellets and sintered into ceramics directly. The purpose of this study was to investigate the sintering behavior of  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ( $x = 0.00-0.50$ ) ceramics prepared by the reaction-sintering process. The phase transition, morphology and dielectric properties are presented and analyzed.

### Experimental Procedure

The ceramics of lead zirconate – lead nickel niobate ceramics,  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PNN), have been prepared by the reaction-sintering process via the columbite precursor method. Firstly, the columbite structure ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ) was synthesized. Stoichiometric amounts of the precursor ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) were mixed and milled in ethyl alcohol for 18 h. The mixture was dried and calcined at  $1,100^\circ\text{C}$  for 4 h. Then,  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  and  $\text{ZrO}_2$  were mixed with  $\text{PbO}$ , according to the composition of  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PNN),  $0 \leq x \leq 0.50$ , with an excessive content of 2 mol%  $\text{PbO}$ . After re-milling and drying, the milled powders were directly pressed into 15 mm diameter pellets using 5% PVA and without calcination. The binder was burnt out by slowly heating up to  $500^\circ\text{C}$  for 2 h. The samples were sintered at  $1,100-1,250^\circ\text{C}$  for 6 h. Phase formation and phase transition of PZ-PNN were investigated by x-ray diffraction (XRD). Dielectric properties measured the ceramics by using an HP-4284A LCR meter. Ceramic morphologies were imaged, using scanning electron microscopy (SEM; JEOL JSM-840A).

### Results and Discussion

The formation of the perovskite phases in the  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ( $x = 0.0-0.5$ ) specimens, produced by the reaction-sintering process, were studied and analyzed by XRD. The XRD patterns from this system are shown in Fig. 1. It can be seen that a complete crystalline solution of perovskite structure is formed throughout all of the composition ranges without the presence of pyrochlore or unwanted phases. From the patterns, PZ ceramic is identified as a single-phase material with a perovskite structure having orthorhombic symmetry, which could be matched with international center for diffraction data (ICDD) file no. 75-1607. The XRD patterns of the PZ-PNN compositions show a combination between both PZ and PNN patterns, indicating a perovskite structure having a symmetry that varies from orthorhombic to pseudo-cubic types. A better comparison is the ICDD file no. 34-0103 for PNN, with a cubic structural symmetry. The  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  is orthorhombic for a

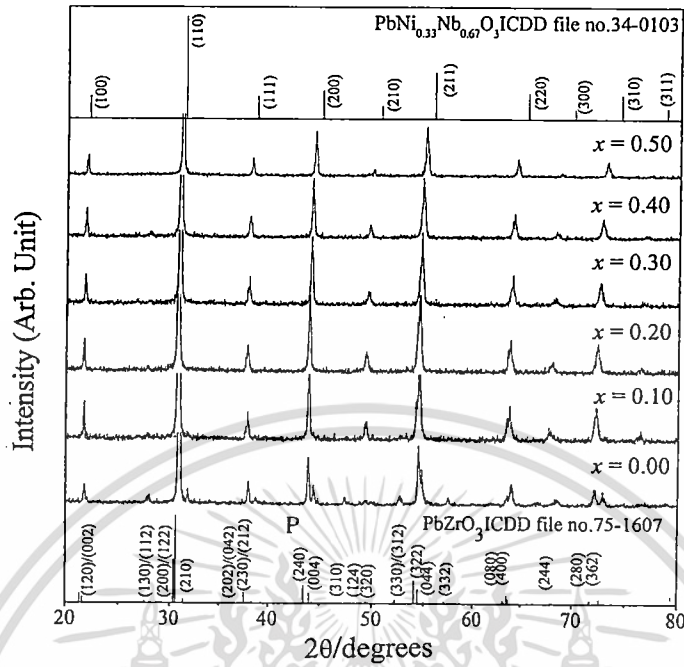


Figure 1. XRD patterns of  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics.

composition where  $x = 0.00$ , rhombohedral for compositions where  $x = 0.10 \leq x \leq 0.40$  and pseudo-cubic for a composition where  $x = 0.50$ . It increases from 10.08 to 12.22%, 11.63 to 13.57 and 13.18 to 14.73 for  $x = 0.10, 0.20$  and  $0.50$ , respectively. The shrinkage percentages of PZ-PNN ceramics are shown in Fig. 2.

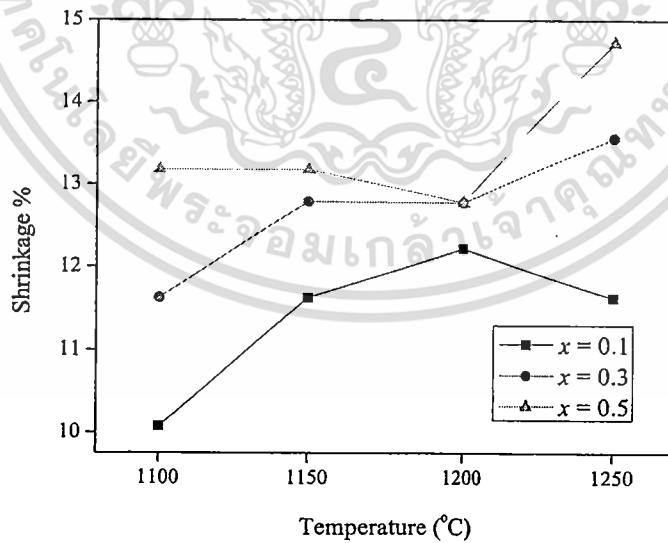
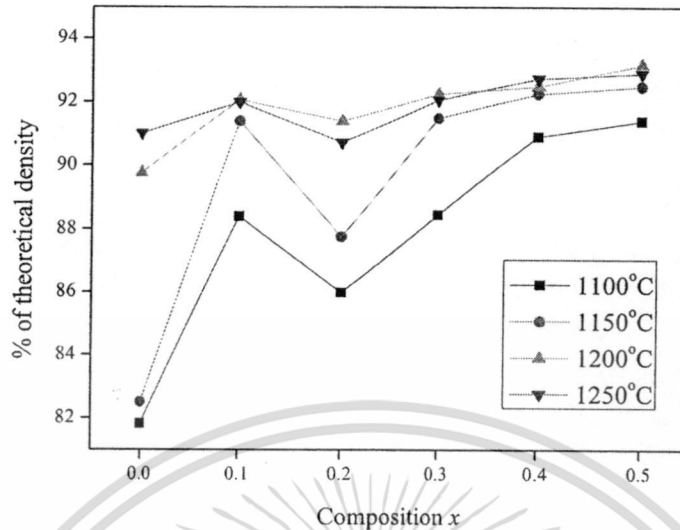


Figure 2. Shrinkage percentage of  $(1-x)\text{PZ-PNN}$  ceramics. (See Color Plate I)

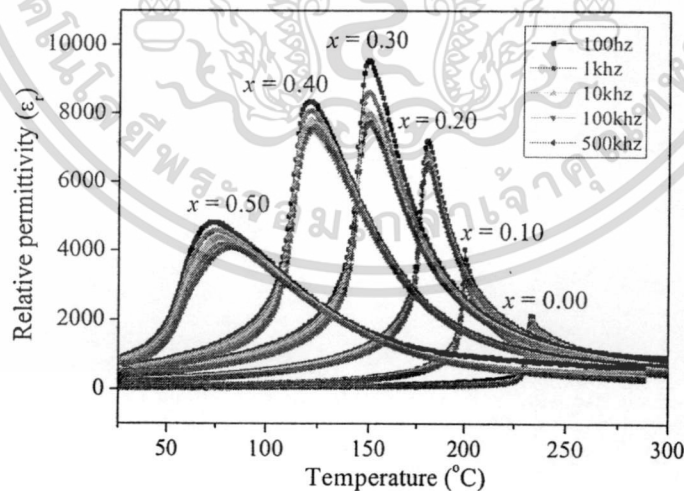
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**Figure 3.** Variation of the density percentage with sintering temperature of  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ceramics. (See Color Plate II)

Figure 3 shows the density percentage of PZ-PNN ceramics as a function of composition  $x$ . The density percentage increases with increasing sintering temperature and reaches 93.17% at 1,200°C. For composition  $x = 0.20, 0.30$  and  $0.50$  at 1,250 °C, density percentages are lower than the 1,200°C sintering temperature.

The compositional dependence of the dielectric response characteristics for PZ-PNN ceramics, where the normal and relaxor ferroelectric behavior crosses over, is shown in Fig. 4 for the composition  $x = 0.00-0.50$  taken at measurement frequencies of 0.1, 1, 10 and 100 kHz. For composition  $x = 0.0$ , the relative permittivity increased slowly until

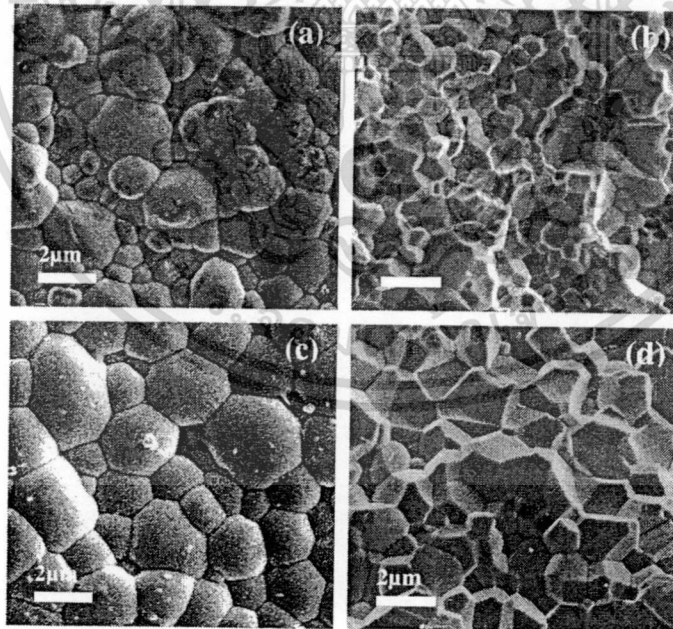


**Figure 4.** Temperature dependence of relative permittivity  $\epsilon_r$  for  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$ ;  $x = 0.0-0.5$  ceramics. (See Color Plate III)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

the temperature approached 230°C. At around 235°C, the relative permittivity increased greatly, passing through a maximum at about 236°C. With further heating, the relative permittivity decreased in accordance with the Curie-Weiss law,  $\epsilon_r = C/(T-T_0)$ , where  $\epsilon_r$  is the relative permittivity,  $T$  is the temperature and  $C$  and  $T_0$  are constants that, in this study, were  $1.04 \times 10^5$  and 460.70 K, respectively. With increasing PNN concentration to  $x = 0.3$ , the relaxor-like dielectric dispersion became increasingly more pronounced by existing over a broader temperature range near  $T_{\max}$ . The first-order dielectric features of the spontaneous transformation became decreasingly distinct when  $x \geq 0.4$ . These results clearly show that a spontaneous crossover between relaxor and normal state exists over a relatively wide PNN content range of between  $x = 0.3$  and 0.4. Upon increasing the PNN concentration to  $x = 0.5$ , the ceramic exhibits a broad maximum of relative permittivity with strong frequency dispersion, which is reminiscent of the relaxor ferroelectric behavior of PNN crystal. The maximum value of relative permittivity decreases with increasing frequency. The dielectric dispersion below transition temperature reflects typical relaxor ferroelectric behavior arising from the responses of polar micro-domains with a spectrum of relaxation time [10, 11].

Figure 5(a)–(d) show the scanning electron microscopy images of the fracture surfaces of  $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics. No plate-like grains were observed in any sample, indicating the absence of pyrochlore formation. Other compositions of the system also exhibited high density and irregular grain size and shape. By applying the linear intercept methods to these SEM micrographs, the average grain size was calculated to be between 0.91–1.74  $\mu\text{m}$  for all of the samples.



**Figure 5.** SEM photographs of four  $(1-x)\text{PZ} - x\text{PNN}$  ceramics; (a) and (b)  $x = 0.20$ , (c) and (d)  $x = 0.50$ .

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Conclusions

The perovskite  $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PNN) ceramics could be obtained successfully by the reaction-sintering process. The structure of PZ-PNN is orthorhombic for a composition where  $x = 0.00$ , rhombohedral for compositions where  $x = 0.10 \leq x \leq 0.40$  and pseudo-cubic for a composition where  $x = 0.50$ . Density of PZ-PNN ceramics higher than 85% of theoretical density was obtained. The density percentage increases with increasing sintering temperature. The dielectric constant of  $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  was found to increase with increased PNN concentration. The transition from the normal FE to relaxor FE state was clearly observed as the mole fraction of the PNN increase.

## Acknowledgments

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST) National Research Council of Thailand (NRCT), and the National Nanotechnology Center (NANOTEC) NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand through its program of Center of Excellence Network.

## References

1. E. Sawaguchi, G. Shirane, and S. Hoshino, Antiferroelectric structure of lead zirconate. *Phys. Rev.* **83**, 1078 (1951).
2. F. Jona, G. Shirane, F. Mazzi, and R. Pepinsky, X-Ray and neutron diffraction study of antiferroelectric lead zirconate,  $\text{PbZrO}_3$ . *Phys. Rev.* **105**, 849–856 (1957).
3. G. H. Haertling, Ferroelectric ceramics: history and technology. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797–818 (1999).
4. G. A. Smolenskii and A. L. Agranovskaya, Dielectric polarization of and loss of some complex compounds. *Sov. Phys.-Tech. Phys.* 1380 (1958).
5. S. Sharma, R. Sati, and R. N. P. Choudhary, Relaxation behaviour of PNN ceramics. *Can. J. Phys.* **71**, 322 (1993).
6. Y. Xu, Ferroelectric materials and their application: elsevier science publishers B.V, 1991.
7. S. Wirunchit, P. Laoratanakul, and N. Vittayakorn, Physical properties and phase transitions in perovskite  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 125406 (2008).
8. N. Vittayakorn and S. Wirunchit, Perovskite formation, dielectric and ferroelectric properties of  $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics via a columbite precursor synthetic route. *Smart Mater. Struct.* **16**, 851–857 (2007).
9. S. Wirunchit and N. Vittayakorn, Structural transformation in antiferroelectric  $\text{PbZrO}_3$ -relaxor ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  solid solution system. *J. Appl. Phys.* **104**, 024103–6 (2008).
10. X. H. Zhao, W. G. Qu, H. He, N. Vittayakorn, and X. L. Tan, Influence of cation order on the electric field-induced phase transition in  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -based relaxor ferroelectrics. *Journal of the American Ceramic Society.* **89**, 202–209 (2006).
11. N. Vittayakorn, S. Uttiya, G. Rujjanagul, and D. P. Cann, Dielectric and ferroelectric characteristics of 0.7PZT–0.3PZN ceramics substituted with Sr. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 2942–2946 (2005).

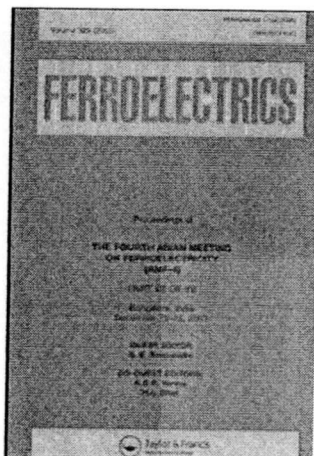
This article was downloaded by: [Vittayakorn, Naratip]

On: 10 June 2009

Access details: Access Details: [subscription number 912316548]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:  
<http://www.informaworld.com/smpptitle-content=t713617887>

### Crossover from Antiferroelectric to Normal Ferroelectric Behavior in Lead Zirconate—Lead Nickel Niobate Ceramics Prepared by the Reaction Sintering Process

Supamas Wirunchit<sup>a</sup>; Naratip Vittayakorn<sup>ab</sup>

<sup>a</sup> Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand <sup>b</sup> College of KMITL Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

Online Publication Date: 01 January 2009

**To cite this Article** Wirunchit, Supamas and Vittayakorn, Naratip(2009)'Crossover from Antiferroelectric to Normal Ferroelectric Behavior in Lead Zirconate—Lead Nickel Niobate Ceramics Prepared by the Reaction Sintering Process',*Ferroelectrics*,382:1,135 — 140

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00150190902870069

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00150190902870069>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# Crossover from Antiferroelectric to Normal Ferroelectric Behavior in Lead Zirconate—Lead Nickel Niobate Ceramics Prepared by the Reaction Sintering Process

SUPAMAS WIRUNCHIT<sup>1</sup> AND NARATIP VITTAYAKORN<sup>1,2,\*</sup>

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

<sup>2</sup>College of KMITL Nanotechnology King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand

*The lead zirconate—lead nickel niobate ceramics,  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PNN) with  $x = 0.00-0.10$ , have been prepared by reaction sintering. Without any calcination involved, the mixture of raw materials was pressed and sintered directly. The PZ-PNN ceramics could be obtained after 6 h sintering at 1,100–1,250°C. The crystal structure data obtained from XRD indicate that the PZ-PNN, where  $x = 0.00-0.10$ , successively transforms from orthorhombic to rhombohedral symmetry with an increase in the PNN concentration around  $x = 0.08$ . The antiferroelectric phase (AFE) → ferroelectric phase (FE) transition occurs in compositions of  $0.0 \leq x \leq 0.08$ . The AFE → FE phase transition shifts to lower temperatures with higher compositions of  $x$ . The FE phase temperature range width increases with increased PNN.*

**Keywords** Reaction-Sintering process; Materials preparation, Lead Zirconate and Lead Nickel Niobate

**PACS:** 64.70.K-; 77.22.Ch; 81.05.Je; 85.80.-n and 77.84.Dy

## Introduction

Lead zirconate,  $\text{PbZrO}_3$  (PZ), is considered to be an excellent candidate as a key material of antiferroelectric ceramics [1–2]. At room temperature, PZ has an orthorhombic structure [3], and an antiferroelectric (AFE) phase. It undergoes the AFE to a paraelectric (PE) phase and transforms from an orthorhombic structure to a cubic structure at 236°C [3]. It is reported that a ferroelectric (FE) phase exists over a very narrow temperature range (230–233°C) [4–7]. Lead nickel niobate ( $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ; PNN) has a perovskite structure and typical relaxor ferroelectric properties. It exhibits a diffuse phase transition at around  $-120^\circ\text{C}$ , with a much lower peak permittivity of about 4000 [8]. The crystal structure of PNN at room temperature is cubic ( $Pm\bar{3}m$ ), with a lattice parameter of 4.03 Å [8]. New piezoelectric ceramics for high-frequency ultrasonic transducer application using modified

Received August 3, 2008; in final form December 31, 2008.

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

[593]/135

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PbZrO<sub>3</sub> ceramic compositions in the  $(1-x-y)\text{PbZrO}_3 + x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + y\text{PbTiO}_3$  system, with an ferroelectric (FE) rhombohedral phase near the antiferroelectric (AFE) orthorhombic phase ( $0.0 < x \leq 0.1$  and  $0.0 < y \leq 0.2$ ), have been reported by Takeuchi et al. [9]. The anisotropy of electromechanical coupling factors ( $k_t/k_p$  ratio) was 24 for  $x = 0.05$  and  $y = 0.00$ , which is a boundary composition between the AFE orthorhombic phase and the FE rhombohedral phase [9]. The solid solution of PZ-PNN ceramics was synthesized via the columbite precursor method, which was studied by Wirunchit et al. [10]. The columbite precursor method consists of two calcinations. The columbite precursor is formed first, followed by the formation of perovskite. Two calcinations and pulverization stages were carried out before sintering PZ-PNN ceramics. The crystal structure of the solid solution  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$ , where  $x = 0.00-0.50$ , successively transforms from orthorhombic to rhombohedral to pseudo-cubic symmetry with an increase in the PNN concentration [10].

The reaction-sintering process is a simple and effective route in synthesizing ceramics. The calcination step is bypassed and the raw material mixture is pressed into pellets and sintered into ceramics directly [11]. In the present investigation, the phase transition of  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ( $x = 0.00-0.10$ ) ceramics is prepared by the reaction-sintering process.

### Experimental Procedure

The perovskite structure of lead zirconate – lead nickel niobate ceramic,  $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  [ $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$ ;  $x = 0.0-0.1$ ], was prepared by the reaction-sintering process via the columbite precursor method. Firstly, the columbite structure ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ) was synthesized. Stoichiometric amounts of the precursor ( $\text{NiO}$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) were mixed and milled in ethyl alcohol for 18 h. The mixture was dried and calcined at  $1,100^\circ\text{C}$  for 4 h. The calcined powder was pulverized and the appropriate amounts of  $\text{PbO}$  and  $\text{ZrO}_2$  were then added, according to the composition of  $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PNN),  $0 \leq x \leq 0.10$ , with an excessive content of 2 mol%  $\text{PbO}$ . After re-milling and drying, the pulverized mixtures of  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{PbO}$  and  $\text{ZrO}_2$  were pressed into pellets. Pellets of 15 mm in diameter were pressed using 5% PVA. The binder was burnt out by slowly heating to  $500^\circ\text{C}$  over 2 h. The samples were sintered at  $1,100-1,150^\circ\text{C}$  for 6 h. Phase formation and phase transition of PZ-PNN were investigated by X-ray diffraction (XRD) and a differential scanning calorimeter (DSC).

### Results and Discussion

The XRD patterns of  $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , ( $0.00 \leq x \leq 0.10$ ) ceramics, sintered at  $1,150^\circ\text{C}$ , are shown in Fig. 1. From the patterns, PZ powder was identified as a single-phase material with a perovskite structure having orthorhombic symmetry, which could be matched with ICDD file no. 75-1607. The XRD patterns of the PZ-PNN compositions showed a combination between PZ and PNN patterns, which indicated a perovskite structure having a symmetry that varied from orthorhombic to pseudo-cubic types. The ICDD file no. 34-0103 for PNN, with a cubic structural symmetry, showed a better comparison. The  $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  was orthorhombic and rhombohedral for compositions where  $x = 0.00 \leq x < 0.10$  and  $x = 0.10$ , respectively. Figure 2 shows the density percentage of PZ-PNN ceramics as a function of composition  $x$ . The density percentage increases with an increase of sintering temperature and reaches 97.48% at  $1,200^\circ\text{C}$ . For sintering at a temperature of  $1,250^\circ\text{C}$ , the density percentage is lower at  $1,200^\circ\text{C}$ . The DSC was used to investigate the phase transition in the  $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  system. AFE-FE phase transition temperatures, enthalpy and paraelectric (PE) transitions are

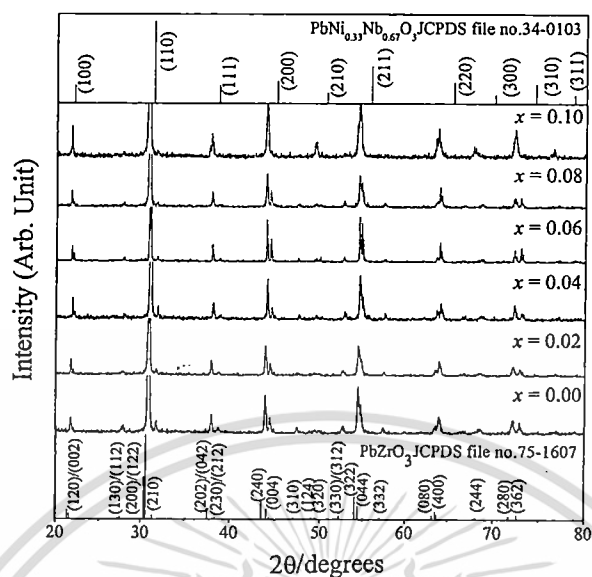


Figure 1. XRD patterns of  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ;  $x = 0.0-0.1$  ceramics.

summarized in Table 1. Figure 3 shows results of the DSC analysis of the PZ-PNN ceramics. Two distinct endothermic peaks were observed for  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  samples with  $0.00 < x < 0.08$ . The lower temperature corresponds to the transition temperature of the AFE  $\rightarrow$  FE phase transition, while the higher temperature corresponds to the FE  $\rightarrow$  PE phase transition. It is noteworthy that the areas under two endothermic peaks in Fig. 3 decreased with an increasing amount of PNN. Since those areas represent a free-energy difference between the two phases, this result indicated that the addition of

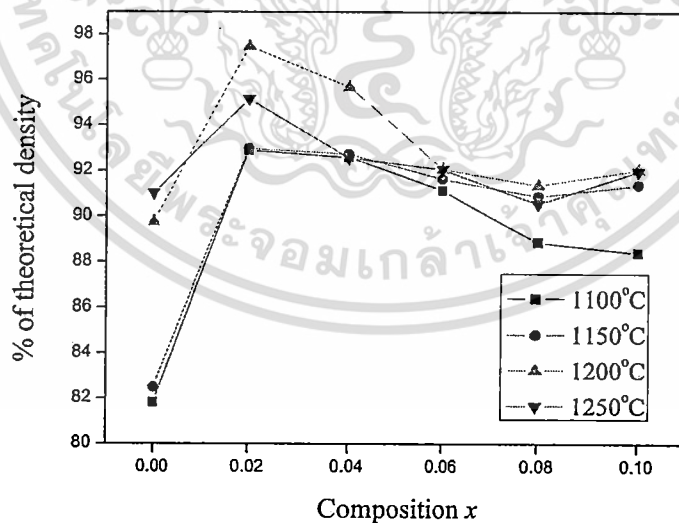


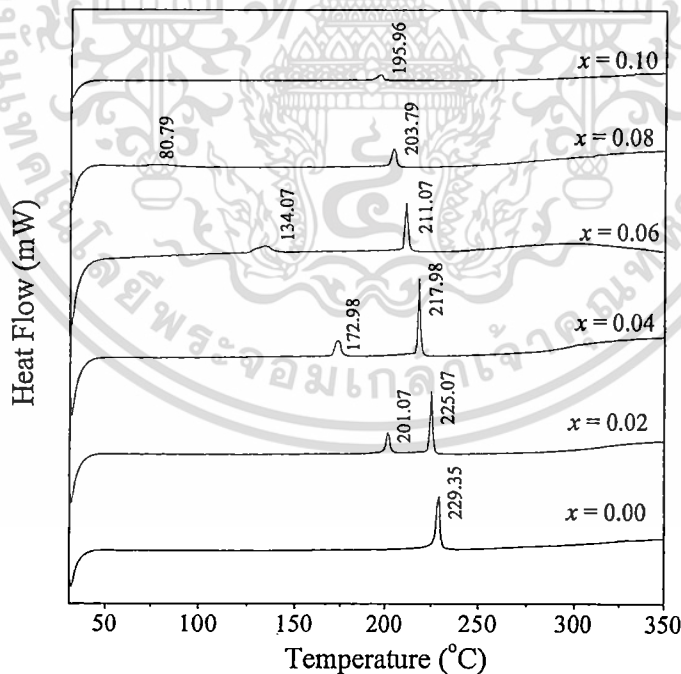
Figure 2. Variation of the density percentage with the sintering temperature of  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ;  $x = 0.0-0.1$  ceramics. (See Color Plate XXXV)

**Table 1**  
Phase transition temperatures of  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ;  $x = 0.0-0.1$  ceramics (R, Rhombohedral; O, Orthorhombic)

Composition (x)	Crystal Structure	Phase transition Temperature (°C)		Enthalpy (J/g)	
		AFE→FE	FE→PE	AFE→FE	FE→PE
0.00	O		229.5	4.55	
0.02	O	203.1	226.2	1.34	2.29
0.04	O	175.8	218.0	1.17	2.20
0.06	O	134.1	210.9	0.87	1.89
0.08	O	80.8	204.3	0.19	1.76
0.10	R	—	196.4	—	1.34

PNN decreases stability of the orthorhombic phase. It is apparent that the replacement of the  $\text{Zr}^{4+}$  ion by  $\text{Ni}^{2+}/\text{Nb}^{5+}$  ions would decrease the driving force for the antiparallel shift of  $\text{Pb}^{2+}$  ions because they interrupt the translational symmetry. This interruption caused the appearance of a rhombohedral ferroelectric phase when the amount of PNN was more than 10 mol%.

Figure 4 illustrates the  $P-E$  curves of sample with  $x = 0.00-0.10$  measured at 25 kV/cm. For the composition  $0.0 \leq x < 0.08$  ceramic, only a linear curve was observed, which is perhaps due to the extremely high coercive field, indicating that this composition belongs to the AFE phase. For the composition  $x \leq 0.08$ , a rectangular loop characteristic



**Figure 3.** DSC thermographs of  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ;  $x = 0.0-0.1$  ceramics.

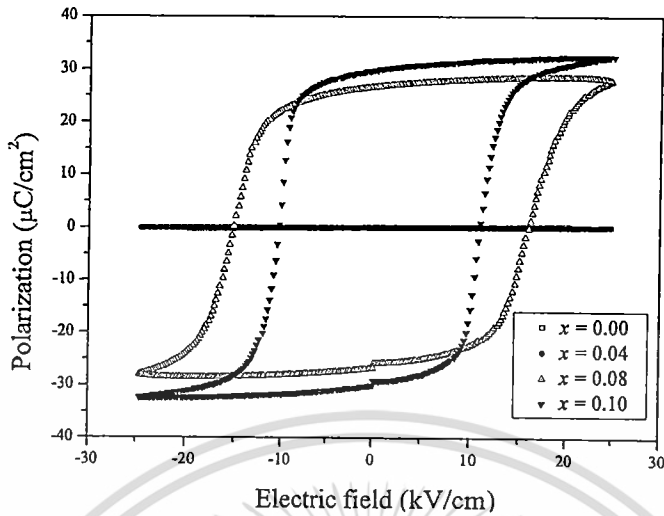


Figure 4. Hysteresis loops of the  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics with  $x = 0.0-0.1$  measured at 25 kV/cm.

of ferroelectricity was clearly evident. The maximum value of remanent polarization ( $P_r$ ) =  $31 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  was observed in the composition  $x = 0.1$ . The  $P$ - $E$  hysteresis loop measurement demonstrated that the ferroelectric properties of the ceramics in the  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  system shift gradually from antiferroelectric behavior to normal ferroelectric behavior.

Based on the results of XRD, and DSC data, the ferroelectric phase diagram for the  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  binary system has been established, as shown in Fig. 5. The transition temperature decreases at approximate linearity with  $x$ . The phase

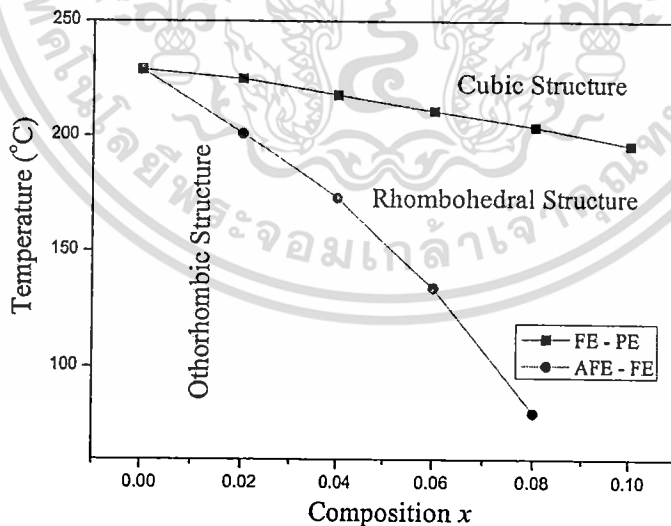


Figure 5. Ferroelectric phase diagram of the  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ;  $x = 0.0-0.1$  binary system.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

diagram consists of three distinct crystallographic phases in this system; high temperature paraelectric cubic ( $Pm3m$ ), rhombohedral ( $R3m$ ), and ferroelectric orthorhombic [ $P2cb$  (no. 32)]. At low concentrations of PNN  $x \leq 0.08$ , the symmetry can be defined as orthorhombic. The orthorhombic symmetry transforms into rhombohedral at a composition near  $x = 0.08$ .

### Conclusions

The perovskite  $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PNN) ceramics could be obtained successfully by the reaction-sintering process. The Structure of PZ-PNN is orthorhombic for a composition where  $x = 0.00 \leq x \leq 0.08$  and rhombohedral for compositions where  $x = 0.10$ . Highly dense PZ-PNN ceramics with a density higher than 97.48% of theoretical density could be obtained. The AFE $\rightarrow$ FE phase transition shifts to lower temperatures with higher compositions of  $x$ . The temperature range width of FE phase increases with an increasing amount of PNN. It is apparent that replacement of the  $\text{Zr}^{4+}$  ion by  $\text{Ni}^{2+}/\text{Nb}^{5+}$  ions would decrease the driving force for the antiparallel shift of  $\text{Pb}^{2+}$  ions because they interrupt the translational symmetry. This interruption caused the appearance of a rhombohedral ferroelectric phase when the amount of PNN was more than 10 mol%.

### Acknowledgments

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST), National Research Council of Thailand (NRCT), and the National Nanotechnology Center (NANOTEC) NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand through its program of Center of Excellence Network.

### References

1. E. Sawaguchi, G. Shirane, and S. Hosshino, *Phys. Rev.* **83**, 1078 (1951).
2. E. Sawaguchi, G. Shirane, and Y. Takagi, *J. Phys. Jpn. Soc.* **6**, 333 (1951).
3. S. Roberts, *J. Am. Ceram. Soc.* **33**, 63 (1953).
4. L. Goulpeau, *Sov. Phys. Solid State* **8**, 1967 (1970).
5. V. J. Tennery, *J. Am. Ceram. Soc.* **49**, 483 (1966).
6. B. A. Scott and G. Burns, *J. Am. Ceram. Soc.* **55**, 331 (1972).
7. R. W. Whatmore and A. M. Glazer, Structural phase transitions in lead zirconate. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 1505 (1979).
8. V. A. Bokov and I. E. Myl'nikova, *Sov. Phys. Solid State* **3**, 631 (1961).
9. H. Takeuchi, S. Jyomura, and C. Nakaya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 36–40 (1985).
10. S. Wirunchit, P. Laoratanakul, and N. Vittayakorn, Physical properties and phase transitions in perovskite  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 125406 (2008).
11. Y. C. Liou and C. T. Wu, Synthesis and diffused phase transition of  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$  ceramics by a reaction-sintering process. *Ceramics International*, **34**, 517–522 (2008).