



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

เรื่อง

ผลของรัศมีไอออน ณ บริเวณรอยต่อเฟสของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มี
PZT เป็นองค์ประกอบหลัก

Effects of cation ordering in binary morphotropic phase
boundaries in PZT-based ferroelectric systems

จัดทำโดย

รศ. ดร. ศักดา ไตรศักดิ์

ดร. นราธิป วิทยากร

ดร. สามารท คงทวีเลิศ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....
วันเดือนปี..... 11 ก.ย. 2551

๓๑๘๑๖๙๔

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณอย่างสูงต่อสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ที่ให้ทุนอุดหนุนงานวิจัยในโครงการนี้ ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในการอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ และ สถานที่ในการทำวิจัย ขอขอบคุณ นักวิจัย อาจารย์ และเจ้าหน้าที่ ภาควิชาเคมี ทุกท่านที่ให้ความร่วมมือเป็นอย่างดีในทุกด้านของการดำเนินงานของโครงการ

รศ. ดร. ศักดา ไตรศักดิ์

ดร. นราธิป วิทยากร

ดร. สามารถ คงทวีเลิศ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษา การเกิดสารละลายของแข็งของเซรามิกในระบบ $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ (PZ-PT) กับ รีแลกเซอร์หลากหลายชนิดเช่น $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$;PZN, $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$;PNN, $Pb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$;PZnTa และ $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$;PCoN โดยมุ่งเน้นศึกษา โครงสร้างผลึกของเซรามิก แนวรอยต่อเฟสของเซรามิก ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของเซรามิก และ อิทธิพลของรัศมีไอออน ณ บริเวณแนวรอยต่อเฟส โดยงานวิจัยเริ่มจากการศึกษา การสังเคราะห์ผงบริสุทธิ์ และ เตรียมเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูง จากนั้นทำการวัดสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกคั่งถ้าว และ หาค่าความสัมพันธ์ของโครงสร้างของเซรามิก กับ สมบัติของเซรามิก โดยทำการสังเคราะห์ผง และเตรียมเซรามิกในระบบ PZT-PZN PZT-PNN PZT-PZnTa PZ-PNN และ PZ-PCoN และจากผลการทดลองพบว่า สามารถสังเคราะห์ผง และ เตรียม เซรามิก PZT-PZN ให้มีความบริสุทธิ์สูง และ พบแนวรอยต่อเฟสของเซรามิกในระบบ PZT-PZN อยู่ 2 บริเวณ คือ ที่สัดส่วน 0.7PZT-0.3PZN และ 0.5PZT-0.5PZN โดยเซรามิกในสัดส่วน MPB I (0.7PZT-0.3PZN) ให้ค่า สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก สูง ถึง 690 pC/N และ แสดงสัมประสิทธิ์คู่ควบ สูง ถึง 0.7 และเซรามิกในสัดส่วน MPB II (0.5PZT-0.5PZN) ให้ค่าให้ค่า สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก และ สัมประสิทธิ์คู่ควบ = 600 pC/N และ 0.67 ความดำดึบ

ในเซรามิก PZT-PNN งานวิจัยได้ทำการสังเคราะห์และประดิษฐ์ เซรามิก PZT-PNN ที่มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูง โดยสังเคราะห์ผงผลึกด้วยวิธี Columbite-(wolframite) พบว่า สามารถสังเคราะห์ผงผลึก PZT-PNN ให้มีความบริสุทธิ์สูงถึง 100 % (เทียบกับข้อจำกัดของเครื่องมือวัด) ได้ทุกสัดส่วนที่ศึกษา และ โครงผลึกของเซรามิกที่สัดส่วนที่มีปริมาณ PZT สูงนั้น แสดงโครงผลึกแบบ เทตระโกนอด และ โครงผลึกเกิดการเปลี่ยนเป็น รอยโบฮีตรอน เมื่อสัดส่วนของ PNN เพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มสัดส่วนของ PNN สูงถึง 0.5 โครงผลึกของเซรามิกเปลี่ยนโครงสร้างเป็น คิวบิกเสมือน โดยจากการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกเซรามิกในระบบ PZT-PNN แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง 40000 ณ สัดส่วน 0.8PZT-0.2PNN โดยการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบการอยู่ร่วมกันของโครงสร้าง เทตระโกนอดและ รอยโบฮีตรอน ซึ่งจากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า สัดส่วนนี้เป็นแนวรอยต่อของเซรามิก PZT-PNN

ในเซรามิก PZT-PZnTa งานวิจัยได้ทำการสังเคราะห์และประดิษฐ์ เซรามิก PZT-PZnTa ที่มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูง โดยสังเคราะห์ผงผลึกด้วยวิธี Columbite-(wolframite) พบว่า สามารถสังเคราะห์ผงผลึก PZT-PZnTa ให้มีความบริสุทธิ์ 100 % (เทียบกับข้อจำกัดของเครื่องมือวัด) ได้ในสัดส่วน 0.9PZT-0.1PZnTa และ 0.8PZT-0.2PZnTa เท่านั้น เมื่อเพิ่มสัดส่วนของ PZnTa สูงขึ้นพบการเกิด ไพโรคลอที่มีองค์ประกอบ $Pb_{1.83}Zn_{1.71}Ta_{0.29}O_{6.39}$ ปะปนอยู่ด้วย และมีปริมาณ

เพิ่มสูงขึ้นเมื่อสัดส่วน PZnTa เพิ่มขึ้น และ โครงผลึกของเซรามิกในสัดส่วนที่มีปริมาณ PZT สูง นั้นแสดงโครงผลึกแบบ เทตระโกนอล และ โครงผลึกเกิดการเปลี่ยนเป็น รอบโบฮีตรอน เมื่อ สัดส่วนของ PZnTa เพิ่มขึ้น งานวิจัยพบอีกว่า ปริมาณไพโรคลอ มีอิทธิพลต่อสมบัติทางไฟฟ้า ของเซรามิก PZT-PZnTa อย่างมีนัยสำคัญ โดยเมื่อปริมาณไพโรคลอเพิ่มสูงขึ้น เซรามิก PZT-PZnTa แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกตกลง

ในเซรามิก PZT-PCoN งานวิจัยได้ทำการสังเคราะห์และประดิษฐ์ เซรามิก PZT-PCoN ที่มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูง โดยสังเคราะห์ผงผลึกด้วยวิธี Columbite-(wolframite) โดย พบว่าสามารถเตรียมเซรามิกดังกล่าวให้มีความบริสุทธิ์สูง ได้ ในสัดส่วน 0.9PZT-0.1PCoN 0.8PZT-0.2PCoN 0.7PZT- 0.3PCoN และ 0.4PZT-0.6PCoN โดยในสัดส่วน 0.5PZT-0.5PCoN พบปริมาณ เฟส ไพโรคลอ ที่มีองค์ประกอบ $Pb_{1.83}Co_{1.71}Nb_{0.29}O_{6.39}$ ปะปนอยู่ โดยเซรามิกในระบบ นี้แสดงแนวรอยต่อเฟส (MPB) ที่สัดส่วน 0.7PZT-0.3PCoN โดยแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงถึง 40000 และจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก พบการอยู่ร่วมกันของโครงสร้าง เทตระโกนอล และ รอบโบฮีตรอนอยู่ในสัดส่วนดังกล่าว ส่งผลให้เซรามิกดังกล่าวแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น ซึ่ง เชื่อว่าเป็นสัดส่วนของแนวรอยต่อเฟสของเซรามิกในระบบ PZT-PCoN และงานวิจัยยังพบอีกว่า เซรามิกในระบบ PZT-PCoN นั้นสามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าได้เมื่อผ่านกระบวนการอบอ่อน



Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุน

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติจำนวนทั้งสิ้น 5 เรื่อง

1. Naratip Vittayakorn, Supamas Wirunchit, Sakda Traisak, Rattikorn Yimnirun and Gobwut Rujijanagul "Development of Perovskite and Phase Transition in Lead Cobalt Niobate Modified Lead Zirconate Titanate System" *Current Applied Physics*, Volume 8, Issue 2, March 2008, Pages 128-133, Impact Factor 2006 = 1.184
2. Naratip Vittayakorn and Tawee Tunkasiri "Phase Transition and Dielectric Properties of Polycrystalline Lead Zirconate Titanate-Lead Cobalt Niobate" *Phys. Scr.* T129 199-204 doi:10.1088/0031-8949/2007/T129/045 Impact Factor 2006 = 1.161
3. Naratip Vittayakorn, Supamas Wirunchit Sakda Trisak, RangSan Muanglua and Susasak Niemcharoem "Perovskite phase formation, Phase transformations and electrical properties of lead nickel niobate-lead zirconate ceramics" *Ferroelectrics*, Volume 358, November 2007 , pages 42 – 48 Impact factor 0.459
4. Naratip Vittayakorn and Theerachai Bongkarn "Influence of Strontium Doping on the Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Lead Zinc Niobate-Lead Zirconate Titanate Ceramics" *Ferroelectrics*, Volume 358, November 2007 , pages 54 – 59 Impact factor 0.459
5. Wanwimon Banlue, Naratip Vittayakorn , Chien-Chih Huang and David P. Cann "Dielectric properties of $\text{Pb}[(1-x)(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})-x(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})]\text{O}_3$ ceramics prepared by columbite and wolframite methods" *Journal of Materials Science*, Volume 43, Number 12 / June, 2008, page 4220-4225 Impact factor = 0.99

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ	ข
บทคัดย่อ	ค
Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุน	จ
บทนำ	1
ทฤษฎีและหลักการ	5
วิธีการทดลอง	31
ผลการทดลอง	44
เซรามิกในระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	44
เซรามิกในระบบ $x\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	65
เซรามิกในระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	89
เซรามิกในระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	133
สรุปผลการทดลอง	142
เอกสารอ้างอิง	144

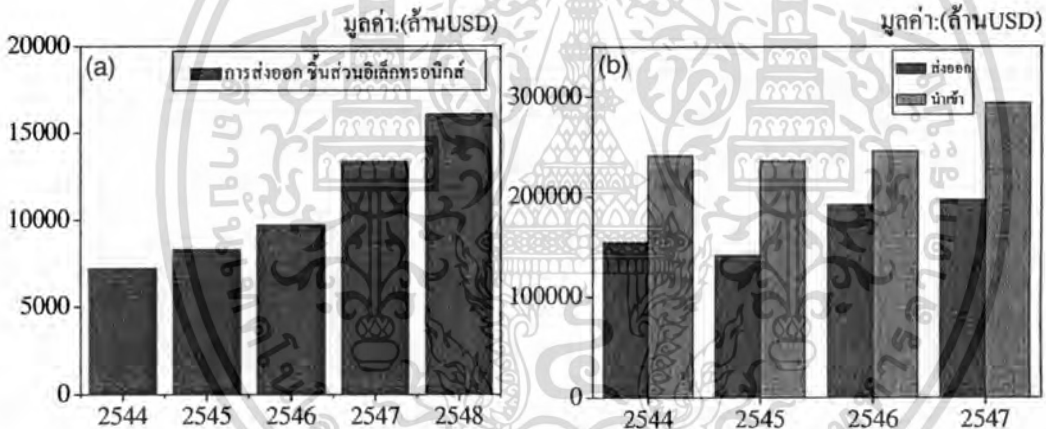
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย

ในปัจจุบันอุตสาหกรรมทางด้านอิเล็กทรอนิกส์มีการเติบโตและแข่งขันกันอย่างสูง มีเม็ดเงินหมุนเวียนอยู่ในธุรกิจนี้หลายแสนล้านบาท ดังนั้นแต่ละประเทศจึงพยายามพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ให้มีขนาดเล็ก ใช้งานได้หลากหลายและทรงประสิทธิภาพ ราคาถูก ประเทศไทยเล็งเห็นความสำคัญของอุตสาหกรรมนี้จึงเปิดโอกาสให้ต่างชาติเข้ามาลงทุนในอุตสาหกรรมนี้อย่างต่อเนื่อง ประเทศไทยก็เป็นหนึ่งในประเทศที่ส่งออกอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในอันดับต้นๆ โดยการส่งออกสินค้าอิเล็กทรอนิกส์ ในช่วง 7 เดือนแรก (ม.ค.-ก.ค.) ของปี 2548 มีมูลค่า 11,928 ล้านดอลลาร์สหรัฐ ดังกราฟรูปที่ 1(a) คิดเป็นสัดส่วนของมูลค่าส่งออกทั้งประเทศได้ร้อยละ 19.4 ซึ่งมีอัตราการขยายตัวเพิ่มขึ้นร้อยละ 9.8 เมื่อเทียบกับปี 2547 ในช่วงเดียวกัน



รูปที่ 1(a) แสดง แผนภูมิแสดงมูลค่าการส่งออก ชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ตั้งแต่ปี 2544-2548

1(b) แสดง แผนภูมิแสดงมูลค่าการส่งออกและนำเข้าแผงวงจรอิเล็กทรอนิกส์ตั้งแต่ปี 2544-2547

(ที่มาของข้อมูล สำนักบริการส่งออก กรมส่งเสริมการส่งออก กระทรวงพาณิชย์)

เนื่องจากประเทศไทยเป็นฐานการผลิตและประกอบเพื่อส่งออกให้กับบริษัทต่างชาติซึ่งส่วนใหญ่มีบริษัทแม่อยู่ในประเทศสหรัฐอเมริกา และญี่ปุ่น ได้เข้ามาลงทุนทำการผลิตชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ เช่น เซมิคอนดักเตอร์ แผงวงจร ไฟฟ้า และ Hard Disk Drive (HDD) ในประเทศไทย และส่งออก กลับไปยังประเทศต่าง ๆ ในชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ และ แผงวงจร ไฟฟ้าและ ชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ ส่วนใหญ่ มี ตัวเก็บประจุ (Capacitor) และ ตัวแปลงไฟฟ้าแรงดัน (piezoelectric

transducer) เป็นส่วนประกอบที่สำคัญ แม้มีบริษัทข้ามชาติเข้ามาลงทุนทำอุตสาหกรรมด้านนี้มากมาย แต่ไม่เกิดการถ่ายทอดเทคโนโลยี เนื่องจากเทคโนโลยีที่ใช้เป็นความลับและส่วนใหญ่จะมาจากประเทศแม่เท่านั้น โดยโรงงานในเมืองไทยส่วนใหญ่จะเป็นโรงงานที่รับชิ้นส่วนมาประกอบ โดยเทคโนโลยีที่ใช้ในการสังเคราะห์อุปกรณ์เหล่านี้จะถูกผลิตจากบริษัทแม่และส่งมายังประเทศไทยเพื่อทำการประกอบ โดยประเทศไทยจึงเป็นเพียงประเทศที่ขายแรงงานถูกเท่านั้น เมื่อค่าแรงเพิ่มสูงขึ้น การย้ายฐานการผลิตไปยังประเทศที่มีค่าแรงถูกจึงเกิดขึ้น แม้ว่ามูลค่าการส่งออกชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์และแผงวงจรไฟฟ้าของประเทศไทยจะสูงแต่ประเทศไทยก็นำเข้าวัตถุดิบในการผลิตที่สูงเช่นเดียวกัน และเมื่อพิจารณาการนำเข้าและการส่งออก แผงวงจรไฟฟ้าดังแสดงรูปที่ 1(b) พบว่า ประเทศไทยมีการนำเข้าสูงกว่าการส่งออก ปัญหาเหล่านี้ส่งผลให้ความสามารถในการแข่งขันกับต่างประเทศด้อยลง และเมื่อค่าแรงในประเทศเพิ่มสูงขึ้น บริษัทข้ามชาติเกิดการย้ายฐานการผลิต ประเทศไทยจะไม่มียกยภาพในการแข่งขันเนื่องจากไม่มีเทคโนโลยีเป็นของตนเอง และไม่ได้รับการถ่ายทอดเทคโนโลยีจากบริษัทที่เข้ามาลงทุนเลย ดังนั้นทางผู้วิจัยเห็นความสำคัญในการพัฒนาเทคโนโลยีในการผลิตเซรามิกสำหรับตัวเก็บประจุและ เซรามิกสำหรับตัวแปลงไฟฟ้าแรงดัน ซึ่งเป็นเทคโนโลยีขั้นสูงที่เป็นความลับของบริษัทต่างๆ และไม่ถูกถ่ายทอดมายังผู้ผลิตในประเทศ โดยจะศึกษาเทคนิคและกระบวนการในการสังเคราะห์สารตั้งต้น ที่จะต้องใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆดังที่ได้กล่าวมา รวมถึงจะทำการทดสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมี ของสารที่เตรียมได้ เพื่อยืนยันว่าสามารถนำไปสู่กระบวนการผลิตได้จริงดังวัตถุประสงค์ของโครงการวิจัยที่จะได้กล่าวต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาและพัฒนาองค์ความรู้และกระบวนการเตรียมสารเฟอร์ไรต์อิเล็กทรอนิกส์ทั้งผงและเซรามิกในระบบ $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3-Pb(Zn_{1/3}-Nb_{2/3})O_3$;PZT-PZN $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3-Pb(Ni_{1/3}-Nb_{2/3})O_3$;PZT-PNN $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3-Pb(Zn_{1/3}-Ta_{2/3})O_3$;PZT-PTa และ $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3-Pb(Co_{1/3}-Nb_{2/3})O_3$;PZT-PCoN โดยให้มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูงเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรม ชิ้นส่วน อิเล็กทรอนิกส์ ลดการนำเข้าจากต่างประเทศ
- 1.2.2 เพื่อศึกษาหาอัตราส่วนที่เหมาะสมเพื่อหาแนวรอยต่อเฟส (MPB) ของระบบ $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3-Pb(Zn_{1/3}-Nb_{2/3})O_3$;PZT-PZN $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3-Pb(Ni_{1/3}-Nb_{2/3})O_3$;PZT-PNN $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3-Pb(Zn_{1/3}-Ta_{2/3})O_3$;PZT-PTa และ $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3-Pb(Co_{1/3}-Nb_{2/3})O_3$;PZT-PCoN และความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนต่อสมบัติทางไดอิเล็กทริกและ พิโซอิเล็กทริก ของเซรามิกที่เตรียมได้

- 1.2.3 นักวิจัยจะเข้าใจวิทยาศาสตร์ของการเกิดเฟสของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและสามารถพัฒนาสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสภาพยอมสัมพัทธ์ และสมบัติโพซิอิเล็กทริกสูงจากเงื่อนไขที่ได้
- 1.2.4 เพื่อเข้าใจและอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีอะตอมของธาตุที่อยู่ในตำแหน่ง B' ต่อสมบัติทางไดอิเล็กทริกและ โพซิอิเล็กทริก และสร้างองค์ความรู้ใหม่ของการเปลี่ยนขนาดของเฟอร์โรอิเล็กทริก โดเมนจาก ไมโครเมตร สู่นาโนเมตร
- 1.2.5 เผยแพร่ข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยแก่เอกชนที่สนใจและเสนอผลงานแก่นักวิชาการทั้งในและต่างประเทศ
- 1.2.6 นำผลการวิจัยที่ได้ไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาหาวิธีการเตรียมผง และทำการเตรียมผง $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{;PZT-PZN}$ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{;PZT-PNN}$ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{-Ta}_{2/3})\text{O}_3\text{;PZT-PTa}$ และ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{;PZT-PCoN}$
- 1.3.2 ศึกษาปัจจัยการเตรียมที่มีผลต่อการเกิด เฟสบริสุทธิ์
- 1.3.3 ทำการเตรียมเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{;PZT-PZN}$ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{;PZT-PNN}$ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{-Ta}_{2/3})\text{O}_3\text{;PZT-PTa}$ และ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{;PZT-PCoN}$ ด้วยวิธีการเผาซินเตอร์ พร้อมทั้งศึกษาผลของอุณหภูมิซินเตอร์ต่อ เซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{;PZT-PZN}$ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{;PZT-PNN}$ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{-Ta}_{2/3})\text{O}_3\text{;PZT-PTa}$ และ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{;PZT-PCoN}$
- 1.3.4 ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{;PZT-PZN}$ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{;PZT-PNN}$ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{-Ta}_{2/3})\text{O}_3\text{;PZT-PTa}$ และ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{;PZT-PCoN}$ เพื่อหา MPB
- 1.3.5 ศึกษาเข้าใจ คุณสมบัติทางไฟฟ้าของ เซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{;PZT-PZN}$ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{;PZT-PNN}$ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{-Ta}_{2/3})\text{O}_3\text{;PZT-PTa}$ และ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{;PZT-PCoN}$ กับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป เช่น ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้า
- 1.3.6 หาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วน และ โครงสร้าง และ คุณสมบัติทางไฟฟ้า

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ และ หน่วยงานที่นำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- 1.4.1 ความเข้าใจและองค์ความรู้ใหม่ในการเตรียมเซรามิกในระบบ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ -
 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3$;PZT-PZN $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3$;PZT-PNN
 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{-Ta}_{2/3})\text{O}_3$;PZT-PTa และ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3$;PZT-PCoN ตลอดจนอิทธิพลของสัดส่วนของสารประกอบ และอุณหภูมิเผา
 ซินเตอร์ที่มีต่อลักษณะทางกายภาพ และจุลภาคของสารเซรามิกดังกล่าวข้างต้นซึ่งคาด
 ว่าจะมีบทบาทสำคัญในการเข้าใจการเตรียมสารเซรามิกที่มีคุณภาพสูง
- 1.4.2 ได้เพิ่มพูนความรู้ ความเข้าใจ อิทธิพลของลักษณะทางกายภาพ และจุลภาคของสาร
 เซรามิกในระบบที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติพิโซอิเล็กทริก อีกทั้งการศึกษา
 ความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีอะตอมของไอออนบวกในโครงสร้างเพอร์รอบสไกต์ซึ่งยัง
 ไม่มีองค์ความรู้ทางด้านนี้ไม่มากนักในสารเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3$;PZT-PZN $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3$;PZT-PNN $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ -
 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{-Ta}_{2/3})\text{O}_3$;PZT-PTa และ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3$;PZT-PCoN ดังนั้น
 งานวิจัยนี้จึงน่าจะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการเสนอผลงานวิจัยเพื่อการตีพิมพ์
- 1.4.3 ถ่ายทอดเทคโนโลยีโดยเฉพาะอย่างยิ่งเทคโนโลยีการสังเคราะห์เซรามิกที่มีค่าไดอิ
 เล็กทริกสูงแก่ผู้ประกอบการไทย โรงงานขนาดกลางและขนาดย่อย (SME) เพื่อให้
 คุณภาพของสินค้าสามารถแข่งขันได้ และลดต้นทุนการนำเข้าวัตถุดิบจากต่างประเทศ
 และต้นทุนที่เกิดจากการสูญเสียในขั้นตอนการผลิต
- 1.4.4 สามารถผลิตบุคลากรระดับปริญญาโท ด้านสาขาวิชาเคมี ที่มีความรู้ในการสังเคราะห์
 เซรามิก

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

ในปัจจุบันอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทั้งหลายไม่ว่าจะเป็นไมโครโฟน(microphone) ทรานสดิวเซอร์ (transducer) ลำโพง (load speaker) ตัวแปลงไฟฟ้าแรงดัน (piezoelectric transducer) หัวจุดแก๊ส (gas igniters) ตัวเก็บประจุ (capacitor) เครื่องตรวจจับ (sensors) เทอร์มิสเตอร์แบบ พีทีซี (PTC thermistor) ตัวแปลงไฟฟ้าแรงดันขับเคลื่อน (piezo-mechanical actuators) มอเตอร์ไฟฟ้าแรงดัน (piezo-mechanical motor) และ ระบบนาโนอิเล็กทรอนิกส์ (Nanoelectromechanical systems, NEMS) [1] ประกอบด้วยเซรามิกไพโซอิเล็กทริกที่แสดงสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกแทบทั้งสิ้น เช่น เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) แบเรียมไทเทเนต (BT) เลดไทเทเนต (PT) เลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) และ เลดซิงค์ไนโอเบต (PZN) เนื่องจากเซรามิกเหล่านี้มีคุณสมบัติที่สามารถเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้า และ เปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าไปเป็นพลังงานกลได้ดี มีสภาพยอมสัมพัทธ์สูง และ ยังมีการสูญเสียความร้อนระหว่างการใช้งานที่ต่ำมาก ซึ่งประสิทธิภาพของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เหล่านี้ส่วนหนึ่งจึงขึ้นกับ ประสิทธิภาพของวัสดุไพโซอิเล็กทริก ดังนั้นการค้นคว้า สังเคราะห์ พัฒนา ปรับปรุง วัสดุไพโซอิเล็กทริกที่ให้คุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีกว่าวัสดุไพโซอิเล็กทริกตัวเดิมนั้น จึงเป็นสิ่งสำคัญและมีประโยชน์ต่อการพัฒนาประสิทธิภาพของอุปกรณ์[1-3]

2.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure)

สารประกอบในระบบไตรภาค (ternary) จำนวนมากที่มีสูตรโมเลกุลเป็น ABO_3 โดยมีไอออนบวกชนิด A และ B ที่มีขนาดแตกต่างกันมากและมักจะเกิดเป็นผลึกที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ซึ่งเป็นชื่อที่เรียกตามชื่อของแร่แคลเซียมไทเทเนต ($CaTiO_3$) ถึงแม้ว่าโครงสร้างชนิดนี้จะไม่มีแม้แต่เพียงแลตทิซ (lattice) ย่อยใดๆเลยที่มีการบรรจุชิดสุดอย่างแท้จริงก็ตาม แต่ยังสามารถที่จะทำการพิจารณาโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ว่าเป็นอนุพันธ์ของโครงสร้างที่พัฒนามาจากโครงสร้างพื้นฐานแบบ FCC หรือที่เรียกว่า FCC-derivative structure ได้ โดยไอออนบวกที่มีขนาดโตกว่า (A) จะยึดเกาะอยู่กับอะตอมของออกซิเจนจนก่อรูปขึ้นมาเป็นแลตทิซแบบ FCC ส่วนไอออนบวกที่มีขนาดเล็กกว่า (B) จะเข้าไปอาศัยอยู่ภายในช่องว่างทรงแปดหน้าที่เกิดขึ้นมาจากการจัดเรียงกันแบบ FCC ภายในโครงสร้างดังกล่าว โดยมีเพียงอะตอมของออกซิเจนเท่านั้นที่เป็นอะตอมข้างเคียงที่ล้อมรอบอยู่ใกล้ที่สุด สารประกอบที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์นั้นจะรวมไปถึงพวกสารประกอบในกลุ่มไทเทเนต (titanates) หลาย ๆ ชนิด ที่นิยมนำไปประยุกต์ใช้ในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก (electroceramic) อย่างเช่น $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ และ $PbTiO_3$ สารประกอบในกลุ่มเซอร์โคเนต (zirconates) อย่างเช่น $PbZrO_3$ และ $BaZrO_3$ และสารประกอบในกลุ่มอื่น ๆ เช่น $LaGaO_3$, $LaAlO_3$ และ $KNbO_3$ เป็นต้น นอกจากนี้โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ก็ยังจัดเป็น

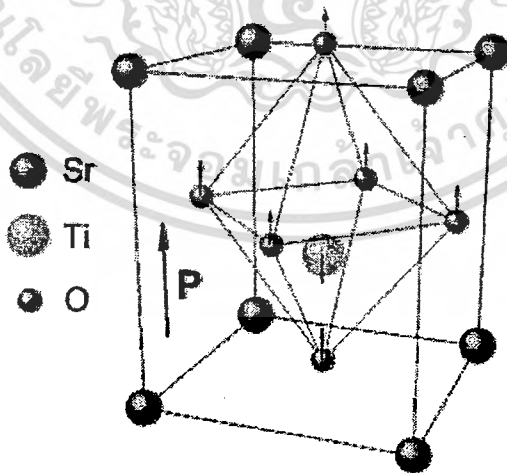
ส่วนประกอบย่อยของหน่วยโครงสร้างที่อยู่ภายในโครงสร้างที่มีความสลับซับซ้อนมาๆบางประเภท อย่างเช่น ในพวกสารตัวนำยวดยิ่ง (superconductors) อีกด้วยโครงสร้างเพอโรฟสไกต์สามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มได้ดังนี้

2.1.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติ (ideal perovskite)

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



ไอออนลบและไอออนบวกใน โครงสร้างเพอโรฟสไกต์สามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนอื่นได้โดยที่ประจุยังคงเป็นกลาง โดยสามารถจัดกลุ่มไอออนบวกและไอออนลบได้เป็นกลุ่มหลัก ๆ 3 กลุ่มคือ กลุ่ม $A^+B^{5+}O_3$ ตัวอย่างเช่น โพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) กลุ่ม $A^{2+}B^{4+}O_3$ ซึ่งประกอบด้วย เลดไทเทเนต (PbTiO_3) และ แบเรียมไทเทเนต สุดท้ายคือ กลุ่ม $A^{3+}B^{3+}O_3$ ประกอบด้วย BiFeO_3 และ BiScO_3



รูป 2.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติ SrTiO_3



รูป 2.2 โครงสร้างสี่เหลี่ยมลูกบาศก์แบบซิกกันของ SrTiO₃

2.1.2 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบเชิงซ้อน (complex perovskite)

รูปแบบของเพอโรฟสไกต์แบบเชิงซ้อนเป็นผลมาจากการแทนที่ด้วยไอออนหลายตัว วัสดุหลายตัวในกลุ่มเพอโรฟสไกต์แบบเชิงซ้อนนั้นแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ (relaxor ferroelectric) โดยมีสูตรโครงสร้างเป็น

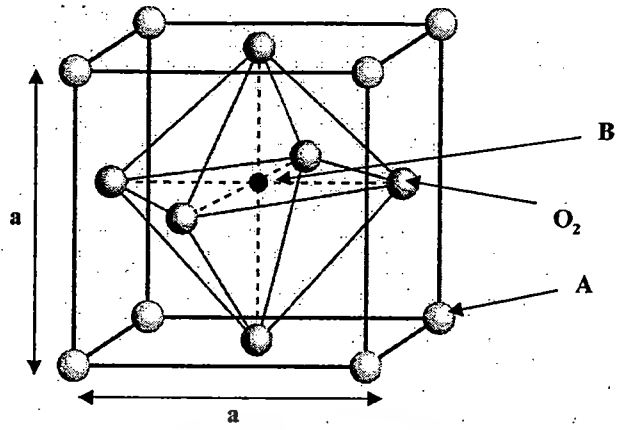


ที่ตำแหน่ง A คือ ไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดใหญ่ เช่น Pb²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Bi³⁺ หรือ La³⁺ ตำแหน่ง -X จะเป็นไอออนลบของออกซิเจน และตำแหน่ง B สามารถเป็นไอออนบวกได้หลากหลาย โดย B' จะเป็นไอออนบวกที่ประจุต่ำ เช่น Mg²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺ และ Sc³⁺ ส่วน B'' จะเป็นไอออนที่มีประจุสูง เช่น Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ และ W⁶⁺ ในที่นี้ขอกว่าเฉพาะการจัดเรียงตัวในตำแหน่ง B-site โดย A-site กำหนดเป็นไอออนเดี่ยวที่มีประจุ 2+ การแทนที่นำไปสู่กลุ่มย่อยของเพอโรฟสไกต์แบบเชิงซ้อน 3 กลุ่มหลัก ได้แก่ A²⁺(B_{1/2}³⁺B_{1/2}⁵⁺)O₃, A²⁺(B_{1/2}²⁺B_{1/2}⁶⁺)O₃ และ A²⁺(B_{1/3}²⁺B_{2/3}⁵⁺)O₃

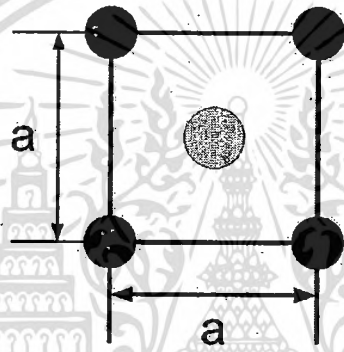
2.2 ความเสถียรของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์

2.2.1 ทอลาแรนซ์แฟกเตอร์ (tolerance factor)

Goldschmidt ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์เพอโรฟสไกต์ด้วยสัดส่วนที่ต่างกันในปี.ศ. 1924-26 [11] และได้พัฒนาทอลาแรนซ์แฟกเตอร์ เพื่อบรรยายถึงความเสถียรของโครงสร้างในเพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติ โดยสามารถหาได้ดังนี้

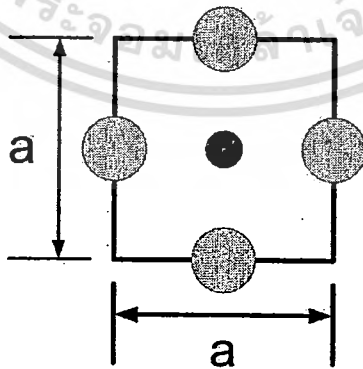


รูป 2.3 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์



จากรูปภาคตัดขวาง

$$\begin{aligned}
 a^2 + a^2 &= (2r_A + 2r_O)^2 \\
 2a^2 &= (2r_A + 2r_O)^2 \\
 \sqrt{2}a &= (2r_A + 2r_O) \\
 a &= \frac{(2r_A + 2r_O)}{\sqrt{2}} \quad [1]
 \end{aligned}$$



$$a = 2r_B + 2r_O \quad [2]$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการที่ 1 และ 2 สามารถหาค่า tolerance factor ได้ ดังนี้

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

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

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

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

ค่าทอลาเรนซ์แฟคเตอร์สามารถใช้เป็นตัววัดองศาของการบิดเบือนของโครงสร้างเปรียบเทียบกับโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ สำหรับโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่เสถียร ค่าทอลาเรนซ์แฟคเตอร์ ควรจะอยู่ในช่วงระหว่าง $0.8 < t < 1.05$ โดยปกติสำหรับเพอโรฟสไกต์ (tetragonal) จะมีค่าทอลาเรนซ์แฟคเตอร์ มากกว่า 0.98 และน้อยกว่า 0.97 สำหรับรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) [3]

2.2.2 ค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน (electronegativity)

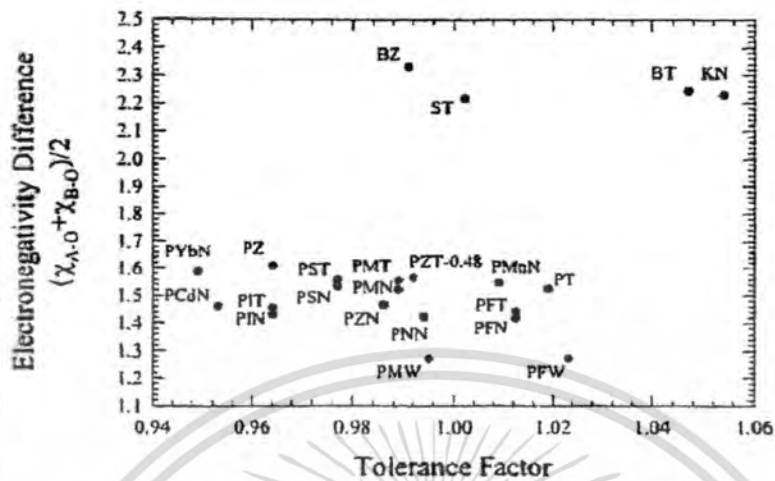
เนื่องจากเพอโรฟสไกต์ส่วนใหญ่จะประกอบด้วย เลด (lead) และแบเรียม (barium) จึงมีความโน้มเอียงที่พันธะระหว่าง A-O จะเป็นพันธะโคเวเลนต์ที่แรง ปัจจัยที่ควรคำนึงถึงในการพิจารณาความเสถียรของโครงสร้างคือความแตกต่างของค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน (electronegativity) ระหว่างไอออนบวกและไอออนลบ โดยค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน (ΔEN) หาได้จาก [3, 4]

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

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

รูป 2.4 แสดงแผนภาพความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนเฉลี่ยระหว่างไอออนบวกและทอลาเรนซ์แฟคเตอร์ แผนภาพทำให้ทราบว่าเหตุใดวัสดุ เช่น เลดแมกนีเซียมไนโอเบตจึงเกิดโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ได้ยากกว่าสทรอนเทียมไทเทเนต แม้ว่ามันจะมีค่าทอลาเรนซ์แฟคเตอร์ใกล้เคียงกัน แบเรียมไทเทเนตและโพแทสเซียมไนโอเบต มี

ทั้งค่าทอ-ลาเรนซ์แฟคเตอร์และค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนที่สูง ดังนั้นสารประกอบนี้สามารถเกิดเป็น โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่เสถียรได้



รูป 2.4 แผนภาพความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนเฉลี่ยระหว่างไอออนบวกและทอลาเรนซ์แฟคเตอร์ [4]

สำหรับ lead-based complex perovskite จะมีค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนต่ำ และในสารประกอบเชิงซ้อนส่วนใหญ่ ค่าทอลาเรนซ์แฟคเตอร์จะต่ำด้วย ดังนั้นสารประกอบเชิงซ้อนจึงมีความเสถียรน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับเพอโรฟสไกต์อื่น ๆ จากการทดลอง พบว่าความง่ายในการเตรียมเพอโรฟสไกต์ที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบเรียงได้ดังนี้[4]



2.3 เฟอโรอิเล็กทริก (ferroelectrics)

สมบัติเฟอโรอิเล็กทริกเป็นปรากฏการณ์ที่ถูกค้นพบในปี 1921 วัสดุเฟอโรอิเล็กทริกคือวัสดุที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เองแม้ว่าไม่อยู่ในสนามไฟฟ้าภายนอกและเมื่อวัสดุรับสนามไฟฟ้าจากภายนอก โพลาไรเซชันภายในวัสดุสามารถสลับทิศได้ตามสนามภายนอกที่ให้ ซึ่งตรวจสอบจากเฟอโรอิเล็กทริกฮิสเทอเรซิสลูป (Ferroelectric hysteresis loop) จากสมบัตินี้ส่งผลให้สารเฟอโรอิเล็กทริกได้รับความสนใจในทางอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งเป็นผลทำให้เกิดความสนใจในการค้นคว้าวัสดุเฟอโรอิเล็กทริกเพิ่มสูงขึ้น เป็นผลให้มีการค้นพบสารที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นเพิ่มขึ้นอีกมากมาย เช่น เลดไทเทเนต (PbTiO_3) เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไทเทเนต (PLZT) เลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เป็นต้น[5-7]

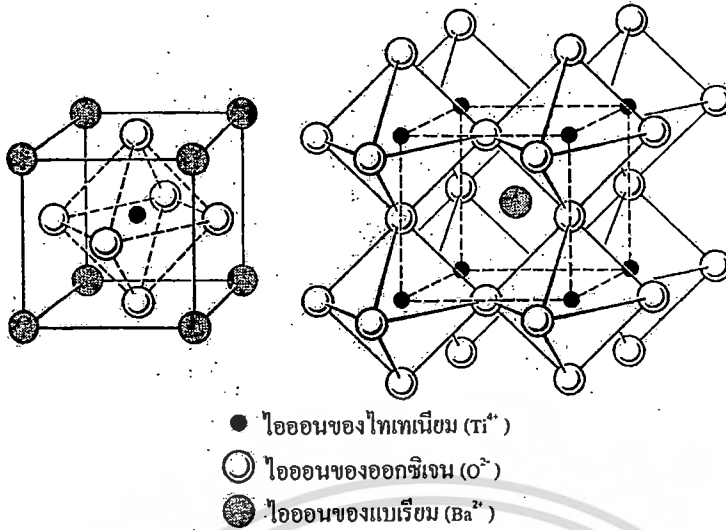
จากรูป 2.5 แสดงการจัดกลุ่มสารเฟอร์โรอิเล็กทริกตามสมมาตรของผลึก โดยหากพิจารณาสมมาตรของผลึกสามารถแบ่งผลึกออกได้เป็น 32 กลุ่ม และในสมมาตรของผลึกทั้ง 32 กลุ่มนี้สามารถแบ่งเป็น 2 กลุ่มคือ มี 11 กลุ่มที่มีสมมาตรผ่านศูนย์กลาง (centrosymmetry) และ 21 กลุ่มที่มีสมมาตรไม่ผ่านศูนย์กลาง (non-centrosymmetry) โดยมีเพียง 20 กลุ่มในกลุ่มสมมาตรไม่ผ่านศูนย์กลางที่เป็น ผลึกพิโซอิเล็กทริก และจาก 20 กลุ่มนี้มีเพียง 10 กลุ่มที่ โพลาริเซชันขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งให้นิยามกลุ่มนี้ว่า ผลึกไพโรอิเล็กทริก และในกลุ่มของผลึกไพโรอิเล็กทริกนี้ หากโพลาริเซชันในผลึกเกิดขึ้นได้เองโดยไม่มีสนามไฟฟ้าภายนอกเหนี่ยวนำ และ โพลาริเซชันนี้สามารถกลับขั้วสลับไปมาได้ตามสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้ เรียกกลุ่มนี้ว่า ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งจากรูป 2.5 ในกลุ่มของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนี้เองยังสามารถแบ่งย่อยได้ออกเป็นกลุ่มย่อยตามโครงสร้าง เช่น โครงสร้างแบบทังสเตนบรอนซ์ โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (ออกตะฮีดรอลของออกซิเจน) โครงสร้างชั้นของเพอโรฟสไกต์ เป็นต้น [1, 3]



รูป 2.5 การจัดแบ่งกลุ่มของวัสดุอิเล็กทริกหรือเซรามิกด้วยการใช้สมมาตรของวัสดุ [8]

2.4 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ

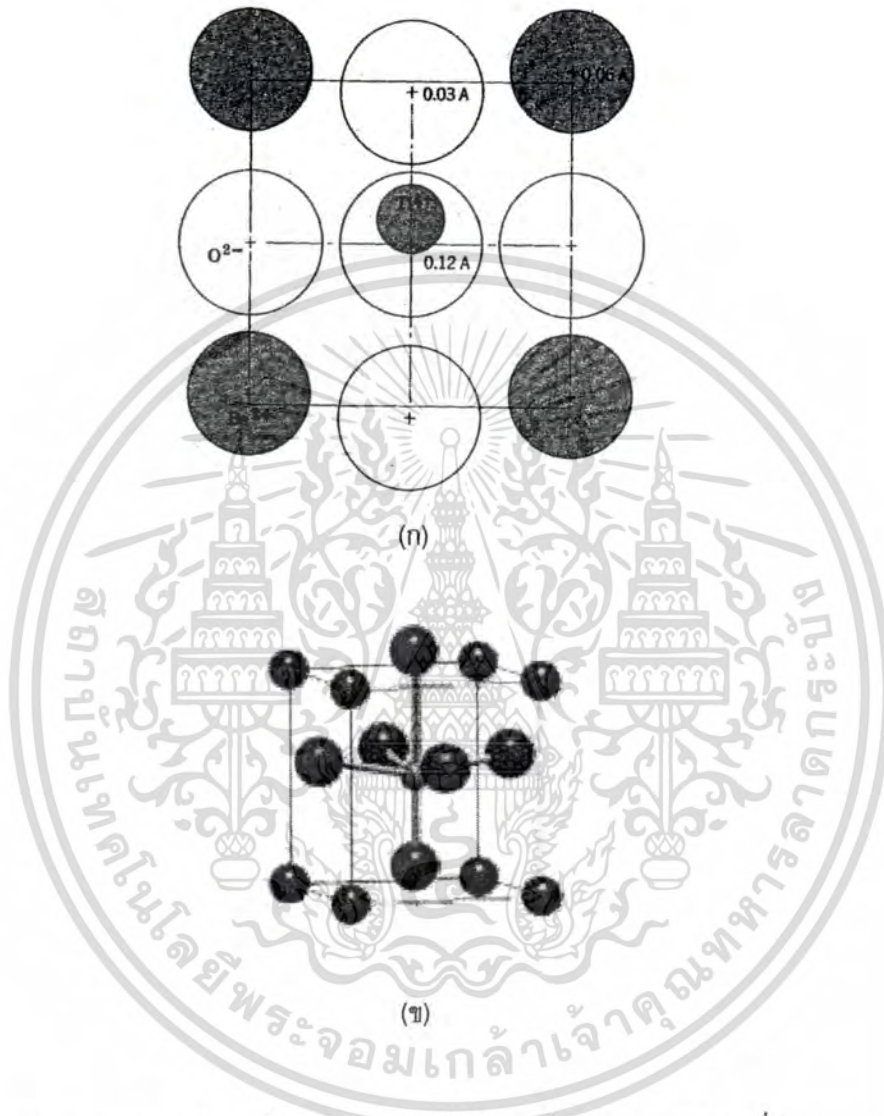
เมื่อพิจารณาโครงสร้างผลึกของสารแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) ที่อุณหภูมิสูงซึ่งมีหน่วยเซลล์เป็นคิวบิก (cubic) เพื่อเป็นตัวแทนของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ อัตราส่วนรัศมีของ Ba^{2+} ต่อ O^{2-} มีค่าสูงมาก โดยจะอยู่ในช่วงระหว่าง 0.96 ถึง 1.15 ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับเลขโคออร์ดิเนชัน (CN) ที่เลือกใช้ ถึงแม้ว่าอัตราส่วนเหล่านี้จะมีค่าสูงมากเกินกว่าที่ควรที่จะเกิดการยึดเกาะกันเป็นทรงแปดหน้าได้ แต่สารประกอบในระบบทวิภาคอย่าง BaO ก็สามารถที่จะก่อรูปเป็นโครงสร้างเกล็ดหินที่มีปริมาณสัมพันธ์ของค่าอัตราส่วนระหว่างจำนวนช่องว่างต่อจำนวนอะตอมเป็น 1:1 ได้อย่างไรก็ตาม การพิจารณาไอออน Ba^{2+} ที่อยู่ใน BaTiO_3 โดยการเลือกใช้เลขโคออร์ดิเนชันเป็น 12 (CN = 12) ก็ดูจะมีความเหมาะสมมากกว่า ซึ่งกรณีดังกล่าวนี้จะเกิดขึ้นได้ก็คือเมื่อหนึ่งไอออนของแบเรียมกับสามไอออนของออกซิเจน มีการจัดเรียงกันเป็นแลตทิซแบบ FCC โดยมีไอออนของแบเรียมเข้าไปยึดครองตำแหน่งที่อยู่ตรงมุมของโครงสร้างเอาไว้ทั้งหมด ในขณะที่ไอออนของ Ti^{4+} นั้นเข้าไปยึดครองช่องว่างทรงแปดหน้าที่อยู่ตรงตำแหน่งใจกลางของโครงสร้างเอาไว้ เพื่อให้ระบบเกิดมีสภาพความเป็นกลางทางไฟฟ้า รูป 2.6 ได้แสดงถึงหน่วยเซลล์แบบคิวบิกของสาร BaTiO_3 สังเกตว่าในการยึดเกาะกันแบบนี้ไอออนของ Ti และ Ba จะถูกคั่นจากกันและกันด้วยการใช้ไอออนของออกซิเจน โดยมีค่าความแข็งแรงพันธะของ Ba และ Ti เป็น $2/12$ และ $4/6$ ตามลำดับ แต่ละไอออนของออกซิเจน (ที่อยู่ตรงกลางผิวหน้าของหน่วยเซลล์) จะถูกล้อมรอบเอาไว้ด้วยสี่ไอออนของ Ba (ซึ่งอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์) และสองไอออนของ Ti ทำให้สามารถหาค่าผลรวมของพันธะได้เป็น $4(2/12)+2(4/6) = 2$ ซึ่งสอดคล้องกับกฎข้อสองของพอลิง โดยที่แต่ละทรงแปดหน้าที่เกิดจากการยึดเกาะกันของออกซิเจนและมีไทเทเนียมอยู่ข้างในโพรงนั้นจะมีการเชื่อมต่อกันไปโดยใช้มุมของทรงแปดหน้าเป็นจุดเชื่อมต่อกัน และก็จำเป็นต้องใช้ผิวหน้าของทรงแปดหน้าเป็นจุดเชื่อมต่อกับทรงสิบสองหน้า (dodecahedron) ของ Ba อย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ สารประกอบในกลุ่มเพอรอฟสไกต์นั้นจะมีปริมาณสัมพันธ์เป็นแบบ $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ เช่น BaTiO_3 และ PbZrO_3 หรือเป็นแบบ $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ เช่น LaGaO_3 และ LaAlO_3 ก็ได้ นอกจากนี้ยังมีกรณีของสารประกอบที่เกิดจากการผสมกันเป็นแบบ $\text{A}(\text{B}_{1/3}^{2+}\text{B}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$ หรือแบบ $\text{A}^{2+}(\text{B}_{1/2}^{3+}\text{B}_{1/2}^{5+})\text{O}_3$ ดังเช่นในกรณีของ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ เป็นต้น ซึ่งในกรณีของสารประกอบเหล่านี้แลตทิซไอออนที่อยู่ตรงตำแหน่ง A จะมีขนาดโตกว่าที่ตำแหน่ง B เสมอ



รูป 2.6 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของสาร $BaTiO_3$ [2]

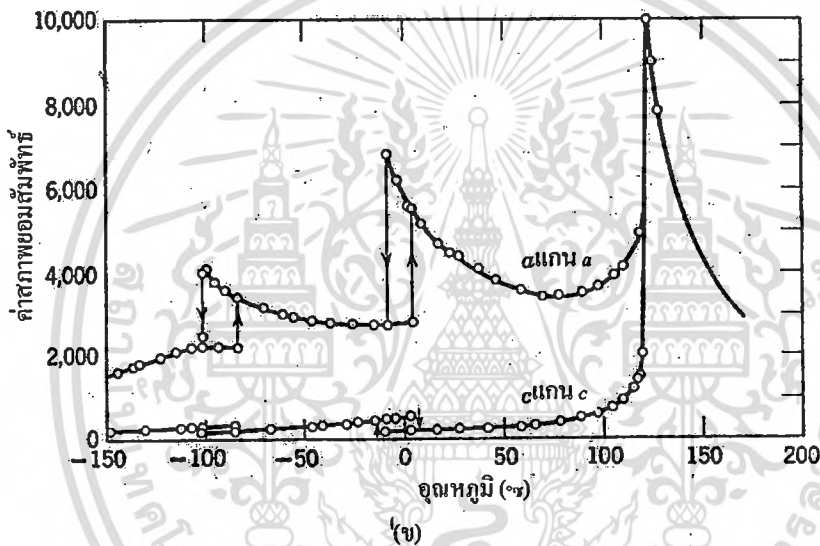
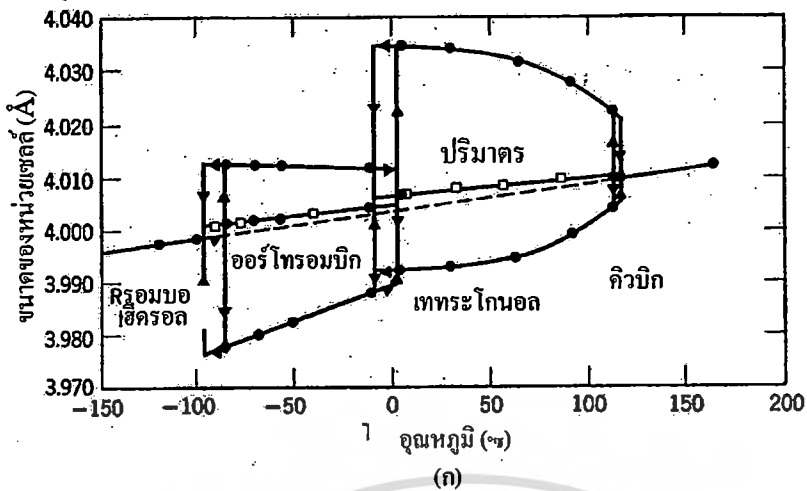
มีสารประกอบในกลุ่มเพอรอฟสไกต์อยู่หลายชนิดที่มีภาวะรูปร่างหลายแบบเช่นเดียวกับในกรณีของสาร ZrO_2 โดยที่การเปลี่ยนแปลงของสมมาตรผลึกในสารเพอรอฟสไกต์เหล่านี้ เกิดจากการเลื่อนตำแหน่งของไอออนภายในโครงสร้างแบบง่าย ซึ่งการเปลี่ยนรูปที่ถือได้ว่าเป็นความสำคัญมากที่สุดสำหรับกรณีของสาร $BaTiO_3$ ก็คือ การเปลี่ยนรูปของหน่วยเซลล์ระหว่างแบบที่เป็นคิวบิกกับเพระโกนอล โดยอะตอมของออกซิเจนที่มีการยึดเกาะกันเป็นทรงแปดหน้าล้อมรอบอะตอมของ Ti อยู่ นั้นจะมีช่องว่างที่มีขนาดโตกว่าขนาดของอะตอม Ti มากและช่องว่างดังกล่าวนี้ก็ยังถูกอะตอมของ Ba (ซึ่งมีขนาดใหญ่) ช่วยค้ำให้ขยายออกไปจากปกติอีก ทำให้ไอออนของ Ti ที่อยู่ในโพรงดังกล่าวนี้ขนาดเสถียรภาพตามที่กฎข้อแรกของพอลิงได้ทำนายไว้ และการที่ไอออนของ Ti มีการแกว่งไปแกว่งมาอยู่ภายใน โพรงดังกล่าวนี้เองที่ส่งผลทำให้อะตอมที่อยู่ตรงใจกลางของหน่วยเซลล์เกิดการเลื่อนตำแหน่งได้ และทำให้ระบบสมมาตรของผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ง่ายนั่นเอง ที่อุณหภูมิห้อง สาร $BaTiO_3$ มีสมมาตรของผลึกเป็นแบบเพระโกนอล โดยมีไอออนของ Ti^{4+} เข้าไปครอบครองตำแหน่งที่มีพลังงานต่ำสุด เลื่อนออกไปจากจุดศูนย์กลางของเซลล์ประมาณ 0.12 อังสตรอม โดยเลื่อนเข้าไปใกล้กับบริเวณหน้าใดหน้าหนึ่งของหน่วยเซลล์ และส่งผลทำให้โครงสร้างผลึกเกิดความไม่สมมาตรขึ้นตามรูป 2.7 ลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้เกิดขั้วคู่ (dipoles) ทางไฟฟ้าแบบถาวรขึ้น และเหนี่ยวนำให้บริเวณข้างเคียงเกิดการจัดเรียงตัวกันเป็นขั้วคู่ไฟฟ้าตามมา ส่งผลทำให้มีการเกิดขั้วหรือโพลาริเซชันที่แผ่ขยายอาณาเขตออกไปยังหน่วยเซลล์ข้างเคียงในผลึกอีกหลายๆเซลล์ โดยเรียกอุณหภูมิที่สาร $BaTiO_3$ เกิดมีการเปลี่ยนรูปร่างของหน่วยเซลล์จากคิวบิกไปเป็นเพระโกนอลว่า จุดคูรี (Curie point) ซึ่งจะมีค่าประมาณ

130 °ซ สำหรับกรณีของสาร BaTiO_3 ที่บริสุทธิ์ และนอกจากนี้ยังพบอีกว่าสาร BaTiO_3 นั้น จะมีการเปลี่ยนรูปของหน่วยเซลล์จากทรงแทงโกนอลไปเป็นออร์โธโรมบิก (orthorhombic) และเป็น ромโบฮีดรอล (rhombohedral) ตามลำดับ เมื่ออุณหภูมินั้นลดต่ำลงไปอีก ดังแสดงในรูป 2.8



รูป 2.7 แผนภาพแสดง (ก) ตำแหน่งของไอออนภายในโครงสร้างของสาร BaTiO_3 ที่มีหน่วยเซลล์เป็นแบบทรงแทงโกนอล และ (ข) ลักษณะการเกิดโพลาไรเซชันขึ้นมาในหน่วยเซลล์ดังกล่าว [2]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



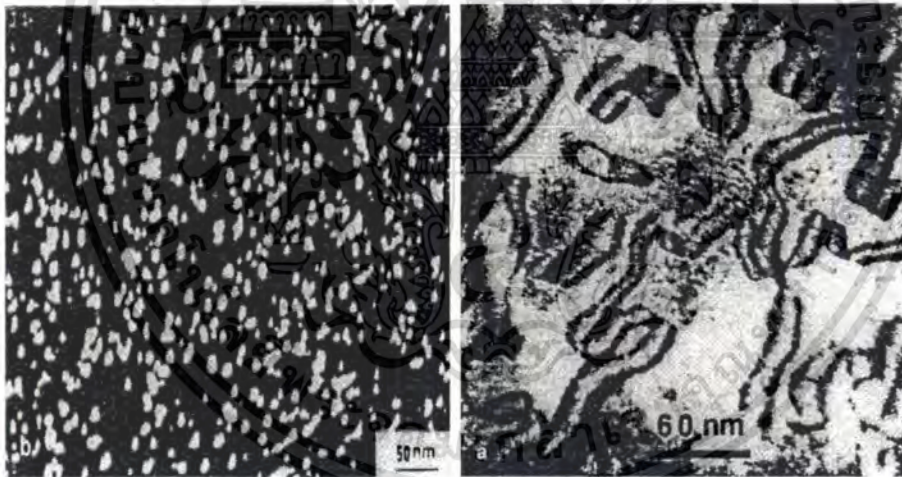
รูป 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ขนาดของหน่วยเซลล์และ (ข) ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสาร BaTiO_3 กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ [2]

ส่วนในกรณีของสารเลดไทเทเนต (PbTiO_3) ซึ่งมีไอออนของ Pb^{2+} ที่โตกว่าของ Ba^{2+} ในสาร BaTiO_3 , ไอออนของ Ti^{4+} ในสาร PbTiO_3 จึงมีความไม่เสถียรมากยิ่งขึ้นไปอีก ทำให้มีอุณหภูมิที่สารเกิดการเปลี่ยนรูประหว่างคิวบิกกับเทตระโกนอลสูงมากกว่า (490°C) กรณีของ BaTiO_3 และในทางกลับกันสาร SrTiO_3 ก็มีจุดคู่อุณหภูมิต่ำกว่าของสาร BaTiO_3 มาก (ประมาณ -55°C) เนื่องจากไอออนของ Sr^{2+} นั้นมีขนาดที่เล็กกว่า Ba^{2+} และ Pb^{2+} จึงทำให้โพรงของทรงแปดหน้าที่เกิดจากการบิดเกาะกันของออกซิเจนในโครงสร้างผลึกมีขนาดที่เล็กกว่า BaTiO_3 และ PbTiO_3 ตามไป

ด้วย ส่งผลทำให้ไอออนของ Ti^{4+} ที่อยู่ตรงใจกลางของหน่วยเซลล์นั้นมีเสถียรภาพมากกว่า ในทางปฏิบัติสามารถที่จะทำการปรับลดหรือเพิ่มจุดคูรีของสาร $BaTiO_3$ ได้อย่างต่อเนื่อง โดยอาศัยวิธีการทำให้อยู่ในรูปของสารละลายของแข็ง (solid solution) อย่างเช่น ถ้าทำการผสมสาร $BaTiO_3$ กับสาร $PbTiO_3$ ก็จะทำให้จุดคูรีของระบบเพิ่มสูงขึ้นไปเรื่อยๆ ตามปริมาณของสาร $PbTiO_3$ ที่เพิ่มเข้าไป แต่ถ้าทำการผสมสาร $BaTiO_3$ ด้วยการใช้ $SrTiO_3$ ก็จะสามารถจะทำให้จุดคูรีของระบบนั้นลดลงไปเรื่อยๆ ได้ตามปริมาณของสาร $SrTiO_3$ ที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน

2.5 โครงสร้างเฟอร์โรอิเล็กทริกในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์เป็นกลุ่มย่อยของเฟอร์โรอิเล็กทริกซึ่งมีลักษณะจะแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง (high dielectric constant) และลักษณะของรูปแบบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิจะเป็นรูประฆังคว่ำฐานกว้างมาก (broadens dielectric peak) แสดงให้เห็นถึงลักษณะของการเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะของเฟสที่แพร่กระจาย (diffused phase transition) ทำให้วัสดุนี้ประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุที่ดีได้ หลายกลุ่มวิจัยที่เชื่อว่าสาเหตุการเกิดเปลี่ยนแปลงสถานะของเฟสที่แพร่กระจายเนื่องจากการมีองค์ประกอบทางเคมีที่ไม่สม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันในระดับนาโน ดังแสดงรูป 2.9

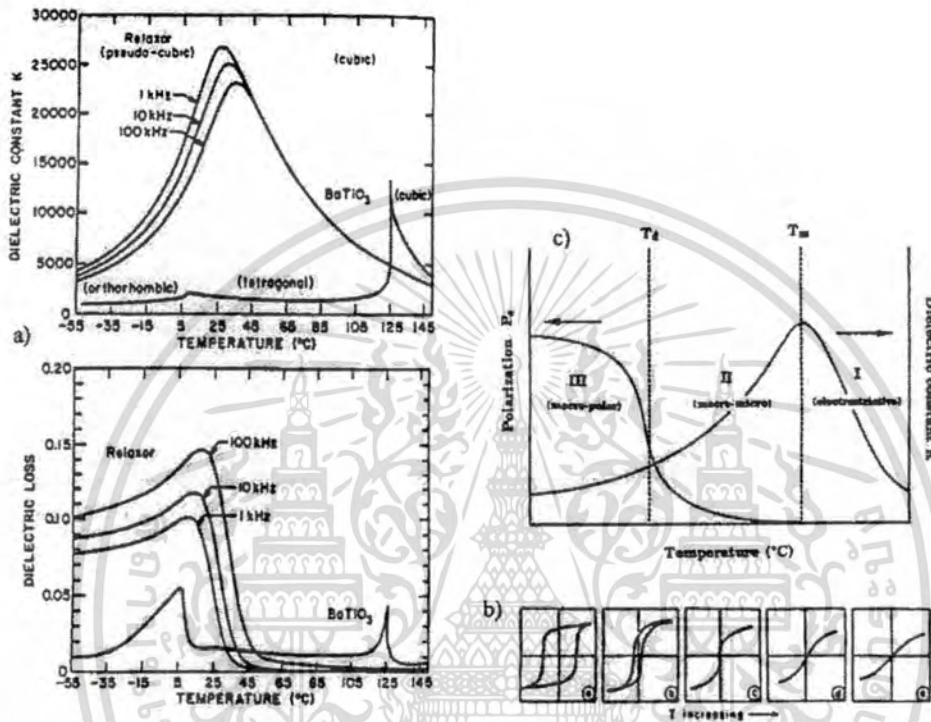


รูป 2.9 แสดงการเรียงองค์ประกอบทางเคมีในระดับนาโน (ก) $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ และ (ข)

$Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ [9]

ลักษณะเฉพาะของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์แสดงดังรูป 2.10 โดยการใช้สารรีแลกเซอร์ที่รู้จักกันดีคือ เลดแมกนีเซียมไนโอเบต ตาราง 2.1 แสดงความแตกต่างระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ กับ เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ รีแลกเซอร์แยกออกได้จาก

เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) ได้ เช่น ST และ BT โดยแสดงช่วงการเปลี่ยนเฟส (phase transition) ที่กว้าง ดังรูป 2.10a พิกัดค่าที่ไดอิเล็กทริกอยู่ที่ T_m แต่ค่าโพลาไรเซชัน (P_R) จะลดลงจนถึงศูนย์ด้วยการเพิ่มอุณหภูมิจนสูงกว่า T_m และสำคัญมากที่จะสนใจว่าอุณหภูมิของการลดโพลาไรเซชัน (temperature of depolarization ; T_d) มีค่าต่ำกว่า T_m ดังรูป 2.10c



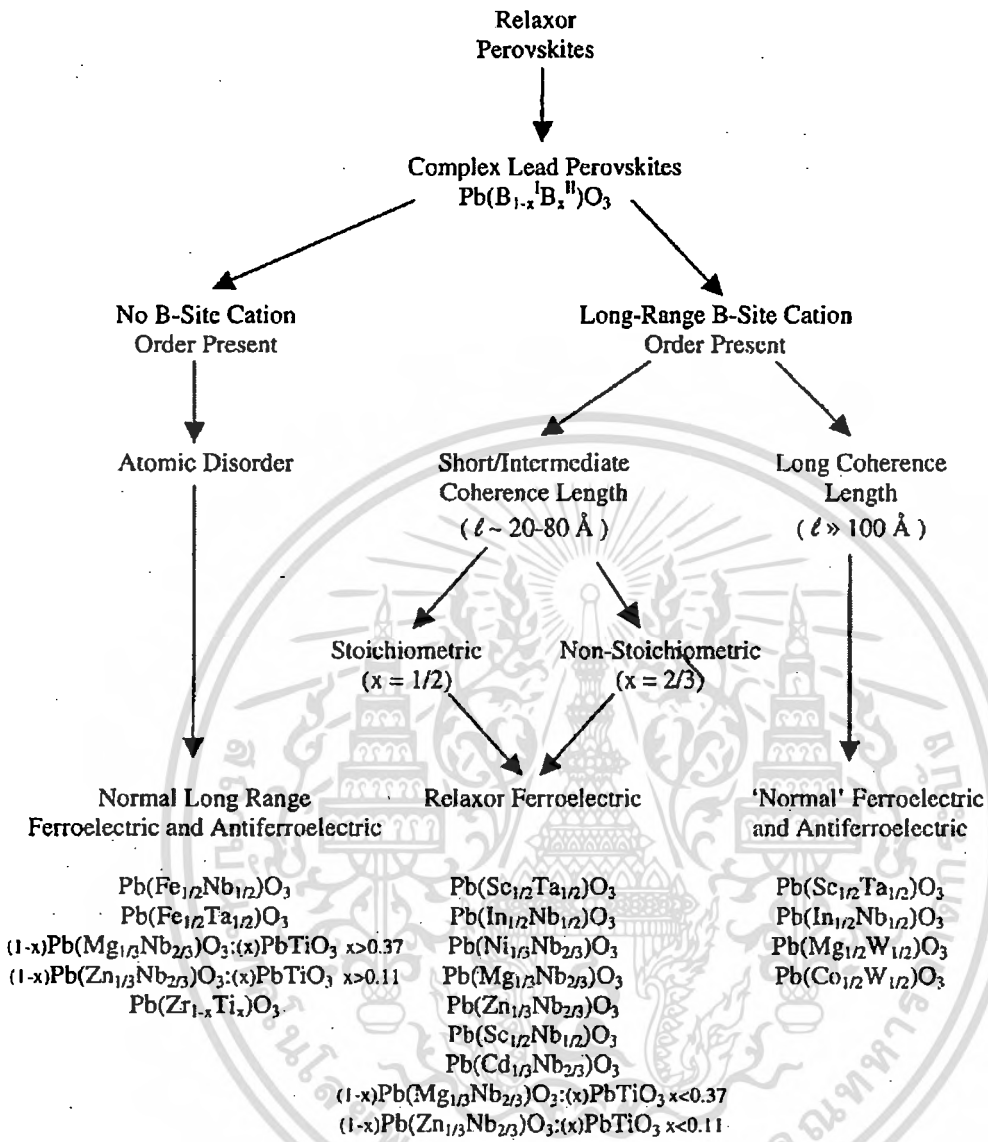
รูป 2.10 (a) พฤติกรรมไดอิเล็กทริกสำหรับเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดรีแลกเซอร์ (0.93PMN:0.07PT) ที่ 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz และเฟอร์โรอิเล็กทริกปกติ ($BaTiO_3$) ที่ 1 kHz [9, 10]
 (b) ฮิสเทอรีซิสใน PMN ที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ[10]
 (c) พฤติกรรมไดอิเล็กทริกและ โพลาริเซชันสำหรับ PMN ที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ [10]

83664

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง 2.1 ความแตกต่างระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบบริลแล็กเซอร์ [10]

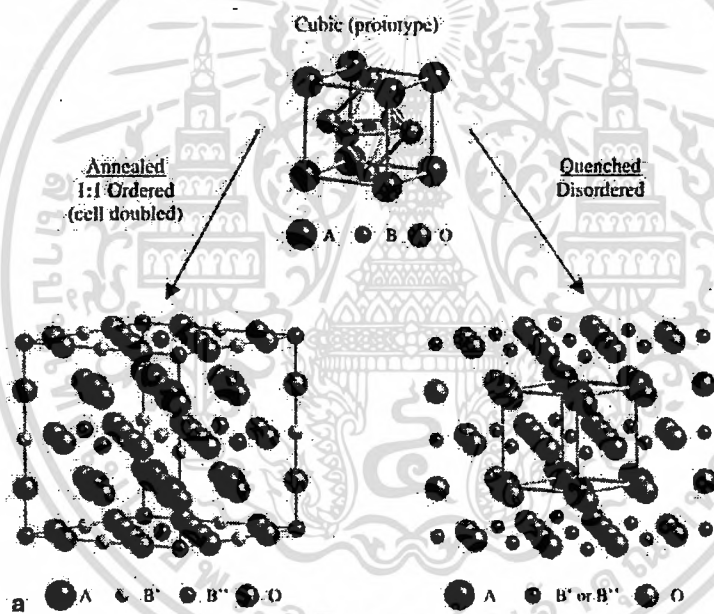
สมบัติของสาร เฟอร์โรอิเล็กทริก	ชนิดธรรมดา	ชนิดรีแลกเซอร์
ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับ อุณหภูมิ	มีพีคลำดับที่ 1 และที่ 2	มีพีคลักษณะฐานกว้างเกิดขึ้นที่ อุณหภูมิคูรี
ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับ ความถี่	ขึ้นกับความถี่เพียงเล็กน้อย	ขึ้นกับความถี่มาก
ความสามารถการเก็บประจุ ในช่วงสภาวะพาราอิเล็กทริก $T > T_c$	เป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์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



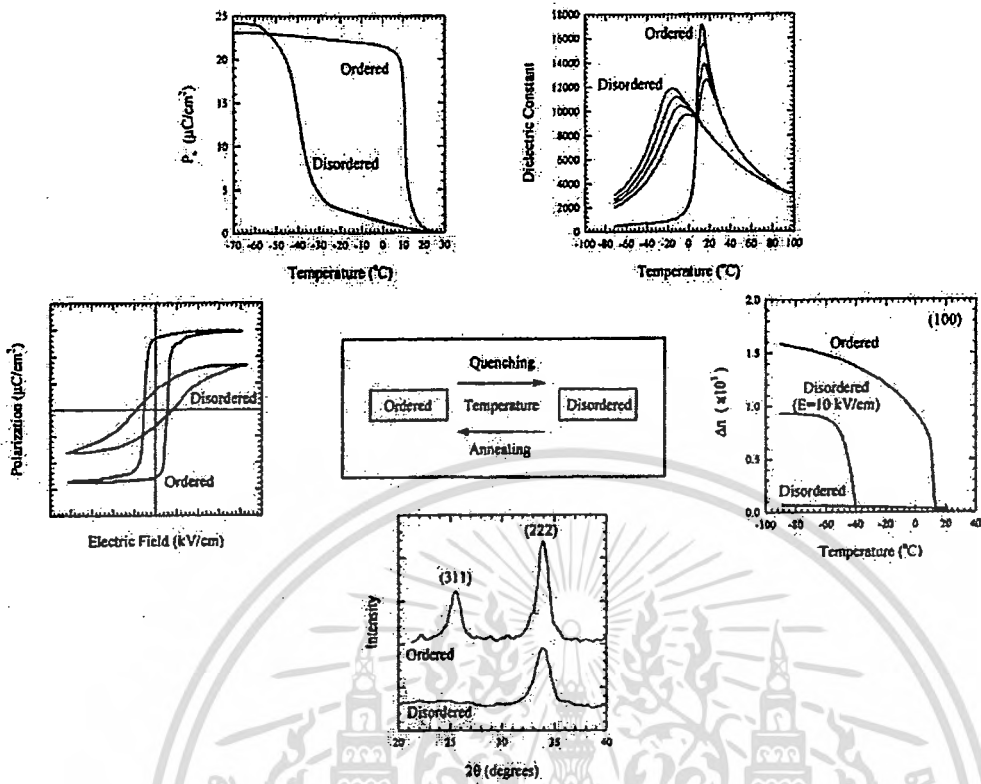
รูป 2.11 การแบ่งกลุ่มของเพอโรฟสไกต์แบบรีแลกเซอร์ [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หากพิจารณาโครงสร้างของเพอร์รอฟสไกต์ที่แสดงสมบัติรีเล็กเซอร์ส่วนใหญ่พบว่าอยู่ในกลุ่มของสารประกอบที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น $PbA'B'O_3$, $PbB'B''O_3$ และ $PbA'B'B''O_3$ โดยที่ A' คือ La^{3+} B' คือ Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , In^{3+} , Sc^{3+} และ B'' คือ Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} ซึ่งการเรียงตัวของไอออนในโครงสร้างระดับนาโนส่งผลต่อสมบัติความเป็นรีเล็กเซอร์ รูป 2.11 แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์สามารถรับการแทนที่ด้วยไอออนิกได้หลากหลายเพื่อสร้างสารประกอบใหม่ จากรูป 2.12 จะเห็นว่าหากการเรียงตัวของไอออนในตำแหน่ง B มีความเป็นระเบียบแตกต่างกัน โครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แสดงสมบัติความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ต่างกันไป และ องศาของความเป็นระเบียบ (degree of ordering) ในวัสดุประเภทนี้บางตัวสามารถปรับได้ โดยกระบวนการเตรียมและการแอนนีย์ล (annealing) ดังแสดงดังรูป 2.12 และ 2.13 แต่ทว่าในวัสดุส่วนใหญ่ โครงสร้างจะยังคงอยู่ในสถานะไม่เป็นระเบียบสูง (disordered state) วัสดุประเภทนี้มีลักษณะเฉพาะบางลักษณะที่เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติไม่มี ดังตารางที่ 2.1



รูป 2.12 การเรียงตัวขององค์ประกอบในตำแหน่ง B ของโครงสร้าง เพอร์รอฟสไกต์ [3]

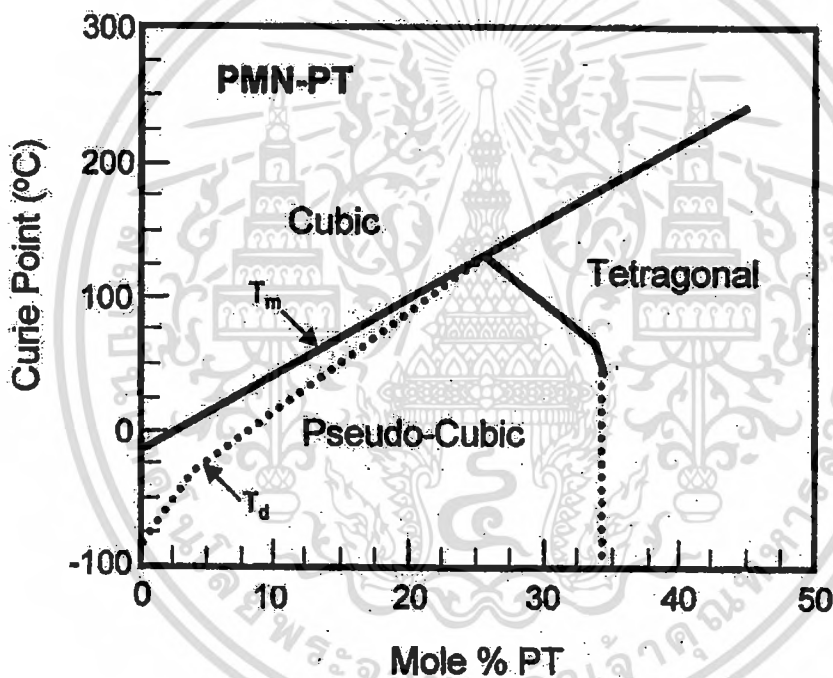


รูป 2.13 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่แตกต่างกันของโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ที่จัดเรียงไอออนตำแหน่ง B ที่แตกต่างกัน [3, 10]

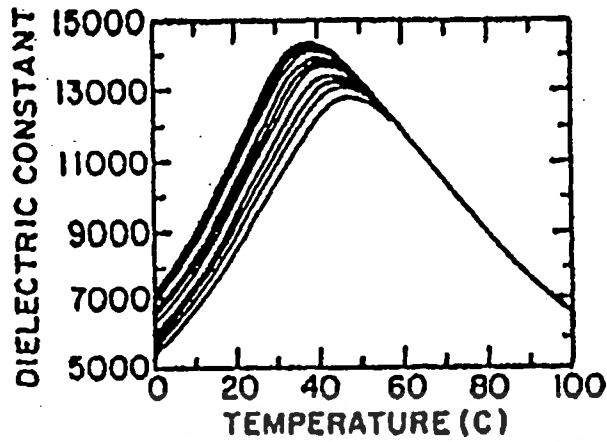
2.6 มอร์โฟทรอปิกเฟสวาวเดรี (Morphotropic phase boundary ; MPB)

สารประกอบเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ โดยมีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน มาผสมเข้าด้วยกันเป็นสารละลายของแข็งส่วนใหญ่พบว่า โครงสร้างผลึกจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนขององค์ประกอบของเฟสที่นำมาผสมกัน พบว่าเมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนที่เหมาะสม สารประกอบที่ได้สามารถเกิดโครงสร้างผลึกได้มากกว่า 1 โครงสร้างผลึก ตัวอย่างเช่น เมื่อนำ PZ ซึ่ง ณ อุณหภูมิห้องมีโครงสร้างเป็น ออร์โทโรมบิก ผสมเข้ากับ โครงสร้าง เทตระโกนอล ของ PT เพื่อให้เกิดสารละลายของแข็ง PZT พบว่า เมื่ออัตราส่วน PZ:PT เท่ากับ 52:48 สารละลายของแข็ง PZT เกิดโครงสร้างผลึกที่สมดุลของ เทตระโกนอล และ โรบโบฮีทรอล สัดส่วนนี้สารละลายของแข็ง PZT แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมากกว่า สารละลายบริสุทธิ์ PZ และ PT จากการค้นพบดังกล่าวจึงนิยมเรียกอัตราส่วนดังกล่าวนี้ว่า มอร์โฟทรอปิกเฟสวาวเดรี (Morphotropic phase boundary; MPB) และจากสมบัตินี้เองส่งผลให้ PZT ได้รับความสนใจในเชิงอุตสาหกรรมจนกลายเป็นวัสดุตัวหลักที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน ในเวลาต่อมามีการค้นพบ MPB ใน

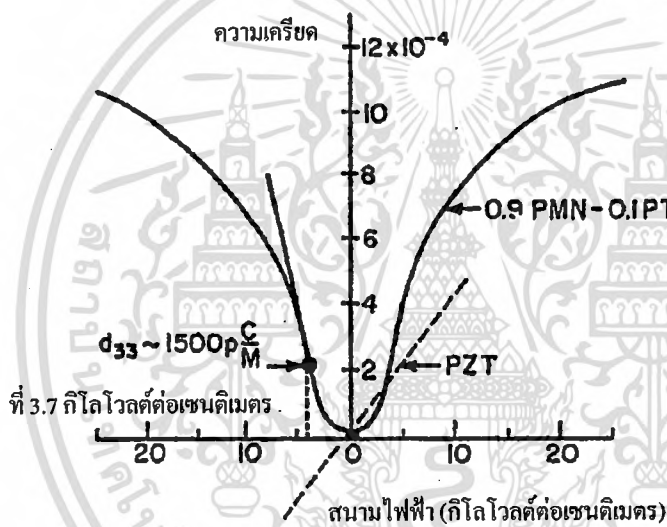
ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกอีกมากมาย เช่น ระบบสารละลายของแข็งของ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) ซึ่งแผนภูมิวิภาคของระบบนี้แสดงในรูป 2.14 การเพิ่ม PT (ซึ่งมีจุดคูรีที่ 490°C) เข้าไปในระบบมากขึ้นจะทำให้ T_c มีค่าสูงขึ้น และสมบัติทางไฟฟ้าของระบบดังกล่าวจะเปลี่ยนจากพฤติกรรมแบบรีแลกเซอร์ไปเป็นแบบพีโซอิเล็กทริกแบบอ่อน (soft piezoelectric) โดยที่ส่วนผสมที่ตำแหน่ง MPB (0.65PMN-0.35PT) นั้นจะมีสมบัติพีโซอิเล็กทริกซึ่งถูกนำมาใช้ประโยชน์ในทรานสดิวเซอร์พีโซอิเล็กทริก (piezoelectric transducers) ส่วนผสมที่ได้รับความสนใจมากที่สุดสำหรับระบบนี้คือ 0.9PMN-0.1PT ซึ่งมีจุดคูรีใกล้อุณหภูมิห้องทำให้มีสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) สูงมาก (รูป 2.15) และยังสามารถให้ความเครียดคิเล็กโตรสตริกทีฟ (electrostrictive strain) ถึง 0.1% (รูป 2.16) ทำให้ถูกนำไปใช้ในตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (multiplayer capacitors) และ ตัวขับเคลื่อน (actuators)



รูป 2.14 แผนภาพวิภาคของสารละลายของแข็งในระบบเซรามิก PMN-PT [7]

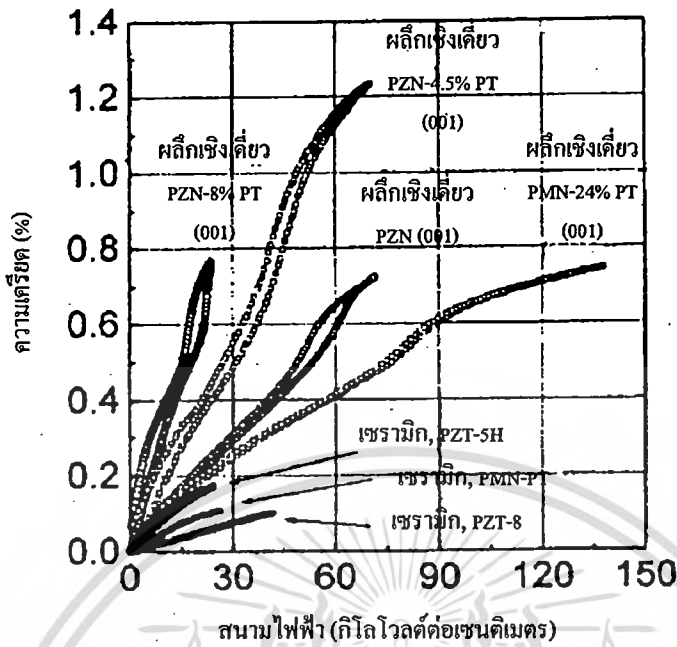


รูป 2.15 ผลของอุณหภูมิต่อสภาพยอมทางไฟฟ้าใน 0.9PMN-0.1PT [7]



รูป 2.16 การเปลี่ยนแปลงอเล็กทริกคอสตริกที่ x_3 เมื่อมีสนามในแนว E_3 ใน 0.9PMN-0.1PT [7]

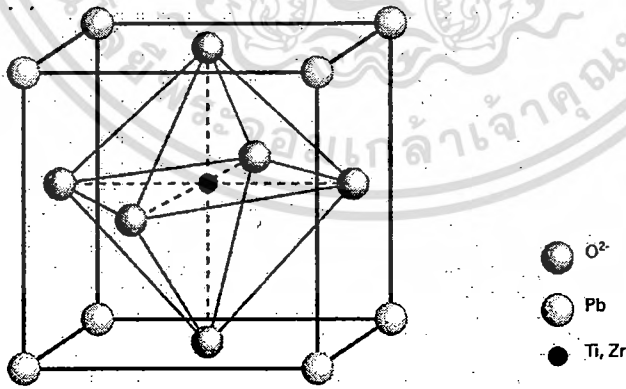
นอกจากนี้แล้วก็ยังได้มีการค้นพบว่าในผลึกเชิงเดี่ยวของวัสดุรีแลกเซอร์ที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ เช่น $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) และ $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZN-PT) นั้นสามารถแสดงสมบัติพิโซอิเล็กทริก (เช่น d_{33}) ที่สูงมากรวมถึงการมีความเครียด (strains) ที่สูงมากๆ เช่นกัน (ดังแสดงในรูป 2:17) ทำให้เกิดความตื่นตัวในการศึกษาผลึกเชิงเดี่ยวเหล่านี้เป็นอย่างมากในช่วงทศวรรษที่ผ่านมา โดยมีความหวังในการนำวัสดุเหล่านี้ไปใช้ประโยชน์เป็นทรานสดิวเซอร์ที่มีประสิทธิภาพสูงมาก



รูป 2.17 ความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดและสนามไฟฟ้าของวัสดุต่าง ๆ [7]

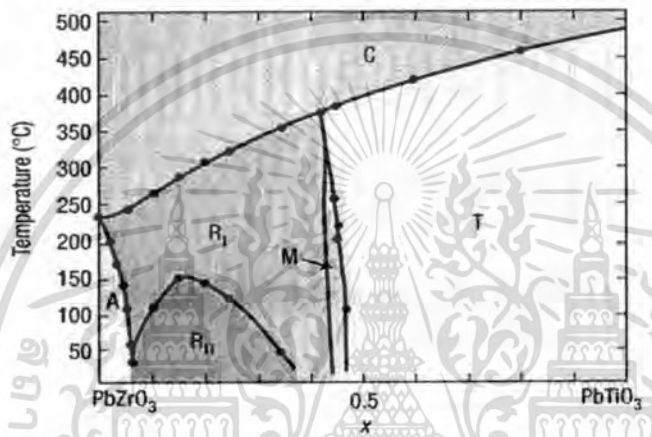
2.7 เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$) [7, 11, 12]

เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$; PZT) เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ ซึ่งถูกค้นพบโดย Jaffe และคณะ และจากที่กล่าวมาแล้วข้างต้น PZT จึงกลายเป็นเซรามิกที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรม PZT จะมีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ (ABO_3) โดยที่ไอออน Ti^{4+} และ Zr^{4+} บรรจุอยู่ในตำแหน่ง B โดยเรียงตัวกันแบบสุ่ม (Random) และมีไอออน Pb^{2+} อยู่ที่ตำแหน่ง A ของหน่วยเซลล์ ดังรูปที่ 2.18



รูป 2.18 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์สำหรับ PZT

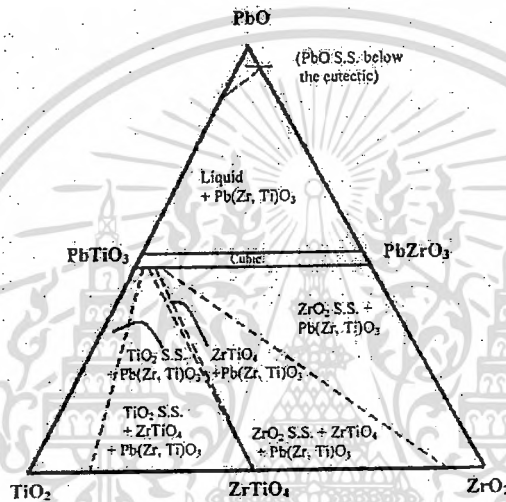
เนื่องจาก PZT เป็นเซรามิกที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่โคคเด่น สามารถเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูงและสามารถปรับปรุงให้สูงขึ้นอีกหากเลือกสารเจือที่เหมาะสม ยิ่งไปกว่านั้น PZT ยังมีอุณหภูมิคูรีที่สูง ขึ้นกับอัตราส่วน Zr:Ti ในที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี PZT จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ที่มีหน่วยเซลล์แบบลูกบาศก์ ซึ่งมีสมบัติเป็นพารา-อิเล็กทริก และเมื่อลดอุณหภูมิลงมาต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี ลักษณะหน่วยเซลล์จะเปลี่ยนไปเป็นแบบเทตระโกนอล หรือรอมโบฮีดรอลขึ้นกับอัตราส่วนของ Zr:Ti ซึ่งมีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยสมบัติทางด้านไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกมีความโคคเด่นมากใน PZT ที่มีองค์ประกอบอยู่ที่บริเวณที่เรียกว่า แนวรอยต่อเฟส (MPB) ดังรูปที่ 2.19



รูป 2.19 แผนภาพวิวัฒนาการของสารละลายของแข็งระหว่าง PZ กับ PT

จากรูปที่ 2.19 แสดงแผนภาพวิวัฒนาการของสารละลายของแข็งระหว่าง PZ กับ PT โดยจะเห็นว่าอุณหภูมิคูรีจะเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับอัตราส่วนของ PT โดยบริเวณที่มีอัตราส่วนของ PZ สูง โครงสร้างผลึกของ PZT ณ อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีจะมีโครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรอล และจะมีโครงสร้างเป็นเทตระโกนอลในบริเวณที่มีอัตราส่วนของ PT สูง และพบว่าบริเวณ MPB ของสารละลายของแข็ง PZT อยู่ ณ บริเวณอัตราส่วน Zr:Ti ; 52:48 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่โครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอลและเทตระโกนอลอยู่ร่วมกันอย่างสมดุล โดยที่ ณ สัดส่วนนี้เองที่ PZT แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โคคเด่น เนื่องจากความเป็นไปได้ของการเคลื่อนที่ของโดเมนในโครงสร้าง ซึ่งโครงสร้างรอมโบฮีดรอลมีความเป็นไปได้ของการเคลื่อนที่ของโดเมนเท่ากับ 8 ในขณะที่โครงสร้างเทตระโกนอลมีความเป็นไปได้เท่ากับ 6 ส่งผลให้ ณ สัดส่วน MPB ของ PZT มีความเป็นไปได้ของการเคลื่อนที่ของโดเมนเท่ากับ 14

นอกจากนี้ PZT ยังมีค่าสัมประสิทธิ์คูควบไฟฟ้าเชิงกลที่สูง ทำการจัดเรียงขั้วไฟฟ้าได้ง่าย มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงในช่วงที่กว้าง และง่ายต่อการเผาซินเตอร์ (sinter) เพราะใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนัก สำหรับการเตรียมเซรามิก PZT ให้มีความบริสุทธิ์สูงและความหนาแน่นสูงนั้นสามารถเตรียมได้ไม่ยุ่งยาก เหมาะสำหรับการใช้ในอุตสาหกรรม แต่มีข้อเสีย คือ มีการสูญเสียพลังงานค่อนข้างสูง มีสมบัติฮิสเทอรีซิส มีความถี่สูงทำให้อายุการใช้งานสั้น ซึ่งในอนาคตแล้ว สมบัติทางไฟฟ้าของ PZT ยังต้องถูกปรับปรุงและพัฒนาให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น จากแผนภาพวิภูภาคสำหรับ 3 องค์ประกอบของ $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ที่ 1100°C โดย Jaffe et al. ดังรูปที่ 2.20 สารละลายสถานะของแข็งของ PZT จะเกิดขึ้นระหว่าง 48 ถึง 51 เปอร์เซ็นต์โดยโมลของ PbO และที่สัดส่วน PbO สูง ๆ (> 51 เปอร์เซ็นต์โดยโมล) จะได้ PZT ร่วมกับของเหลว



รูป 2.20 แผนภาพวิภูภาคสำหรับ 3 องค์ประกอบของ $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ที่ 1100°C โดย Jaffe et al. [22]

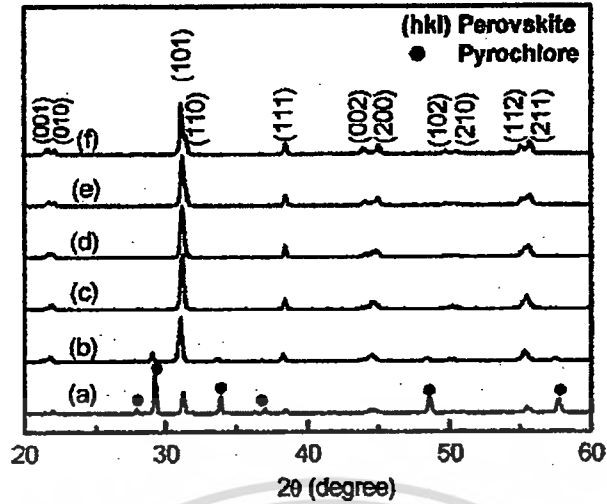
นับแต่มีผู้ค้นพบปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริก ได้มีกลุ่มนักวิจัยหลายกลุ่มพยายามศึกษาหาวิธีการเตรียมสาร PZT ที่มีคุณภาพสูง ที่สามารถแสดงสมบัติทางไพโซอิเล็กทริกได้ดีที่สุด โดยมีการพัฒนาและปรับปรุงมาเป็นลำดับ ดังนี้

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

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

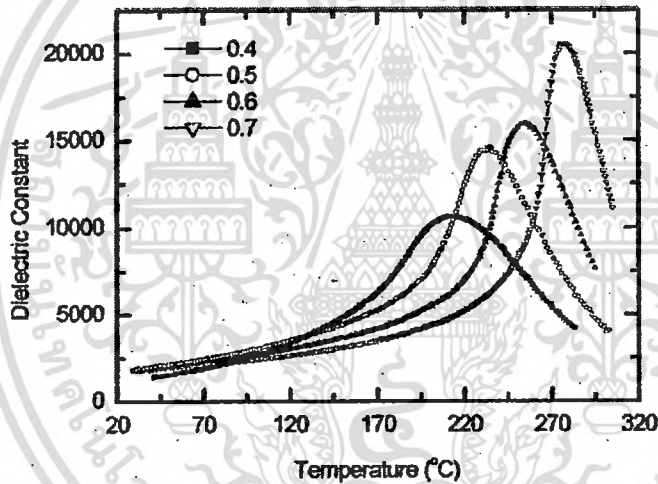
มีความพยายามที่จะพัฒนาสาร PZT ให้มีประสิทธิภาพสูงมากขึ้นเพื่อตอบสนองความต้องการในเชิงอุตสาหกรรม โดยการเจือ เช่น Mn_2O_3 และ Nb_2O_5 , $SrCO_3$ และอื่นๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการทำให้เป็นสารละลายของแข็งกับสารรีแลกเซอร์ เช่น เลดนิเกิลไนโอเบต ($Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$; PNN) เลดแมกนีเซียมไนโอเบต ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$; PMN) และเลดซิงค์ไนโอเบต ($Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$; PZN) โดยเริ่มจากนักวิทยาศาสตร์ของบริษัท Matsusita Electric ในประเทศญี่ปุ่น ได้ศึกษาเซรามิกที่เกิดการผสมกันระหว่าง PZT และ สารรีแลกเซอร์ PMN โดยได้ผลิตออกมาในชื่อทางการค้าว่า PCM [27] ในเวลาต่อมานักวิทยาศาสตร์ชาวจีน ได้ศึกษา PZT-PMS โดยใช้ชื่อทางการค้าว่า PMS และในทศวรรษที่ 70 สารรีแลกเซอร์ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนได้ถูกให้ความสนใจอย่างกว้างขวาง และถูกศึกษาโดยการผสมกับ PZT อย่างไรก็ดีตาม สัดส่วนและวิธีการเตรียมส่วนใหญ่จะถูกจดสิทธิบัตรและไม่ได้รับการเผยแพร่

ในปี ค.ศ. 2002 Fan และคณะซึ่งเป็นนักวิจัยชาวเกาหลี ได้ทำการศึกษาสารละลายของแข็งระหว่าง PZT และ PZN พบว่าสามารถเตรียมสารโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของสารละลายของแข็งนี้ให้มีความบริสุทธิ์สูง ดังแสดงในรูป 2.21 โดยอัตราส่วนที่ PZN เข้าไปละลายอยู่ในโครงสร้าง PZT ได้มากที่สุดที่ $x = 0.5$ และเป็นอัตราส่วนที่เซรามิกแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกสูงถึง 20,000 ดังรูป 2.22 นอกจากนี้ Fan ยังพบอีกว่าสารละลายของแข็งนี้สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าได้โดยการเผาอบอ่อน



รูป 2.21 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างเซรามิก $(1-x)$ PZN- x PZT ที่เผาซินเตอร์ที่ 1100°

ซ (a) $x = 0.2$ (b) $x = 0.3$ (c) $x = 0.4$ (d) $x = 0.5$ (e) $x = 0.6$ (f) $x = 0.7$ [28]

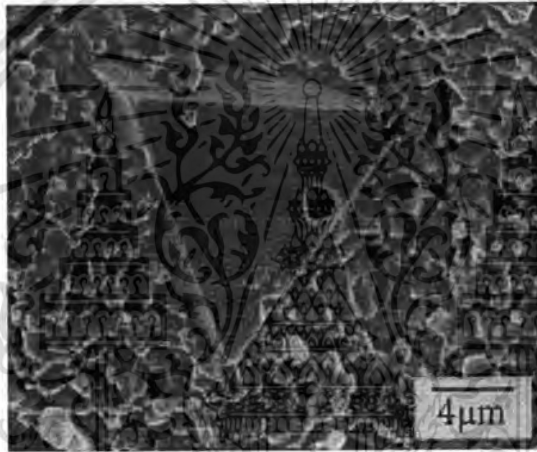


รูป 2.22 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)$ PZN- x PZT โดย $x = 0.4, 0.5, 0.6$ และ 0.7 [28]

นอกจากนั้นแล้ว ดร. รัตติกร จากมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ได้ทำการศึกษา สมบัติไดอิเล็กทริกของ เซรามิก PMN-PZT ที่มีผลต่อความถี่ โดยทำการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของ PZT พบว่า ค่าไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มสูงขึ้นในสัดส่วนของ PZT ที่สูง และมีค่าลดต่ำลงเมื่อสัดส่วนของ PMN สูง

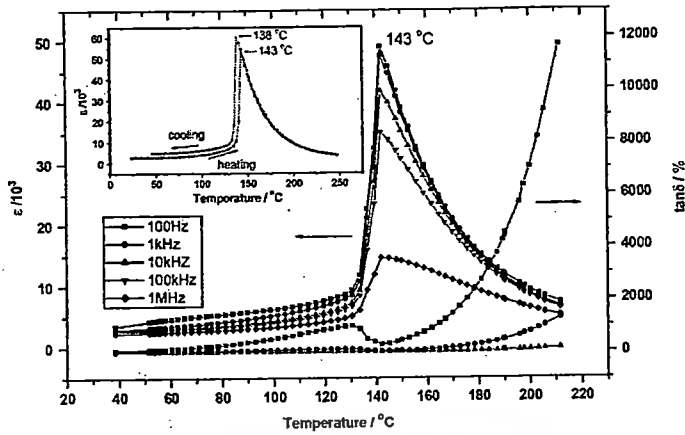
2.8 เลดโคลเบตไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$)

เลดโคลเบตไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PCoN) เป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ [32] และเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่แสดงสมบัติรีแลกเซอร์ โดยแสดงค่าขอมสัมพันธ์สูง และพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงของค่าสภาพขอมสัมพันธ์ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ (Diffuse phase transition) มากนัก ซึ่งเหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้ทำเป็นตัวเก็บประจุประกอบกับลักษณะ เฉพาะทางจุลภาคซึ่งส่งผลให้สาร PCoN มีการสูญเสียพลังงานต่ำ และไม่มีฮิสเทอรีซิส ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพการส่งถ่ายพลังงานสูง สำหรับข้อเสีย คือ การที่มีสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคู่ควบค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับสาร PZT ส่งผลให้การนำไปใช้ประโยชน์ในทางแอคทูเอเตอร์ และทรานสดิวเซอร์ไม่ประสบความสำเร็จได้อย่างเต็มที่ อย่างไรก็ตามการเตรียมสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ให้เป็นเฟสเดียว และความหนาแน่นสูงนั้น ค่อนข้างเตรียมได้ยาก เนื่องจากจะเกิดเฟสแปลกปลอมแทรกอยู่ในโครงสร้าง ดังรูป 2.23



รูป 2.23 เฟสแปลกปลอมที่แทรกอยู่ในโครงสร้าง [28]

อย่างไรก็ตาม มีความพยายามในการเตรียมและการศึกษาสมบัติของ PCoN เช่น ในปี ค.ศ. 1969 Toshiyuki Kudo และคณะ ได้ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและพิโซอิเล็กทริกของเซรามิก PCoN-PT-PZ ดังรูป 2.24 พบว่า ที่บริเวณใกล้เคียงแนวรอยต่อเฟสนั้นจะแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 75-1500 และในปี ค.ศ. 2005 Guisheng Xu ศึกษาการเตรียมผลึกและสมบัติทางไฟฟ้าของ PCoN-PT โดยวิธีบริดจแมน (Bridgman method) หลังจากการศึกษาระบบ PCNT64/36 นั้นพบว่า ที่บริเวณใกล้เคียงแนวรอยต่อเฟสจะได้อุณหภูมิคูรีอยู่ที่ 143°C ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีของเซรามิก PCNT62/38 และพบว่าผลึก PCNT64/36 ที่ได้มีการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกสูงและการตอบสนองทางพิโซอิเล็กทริกต่ำ



รูป 2.24 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ') และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) สำหรับผลึกเชิงเดี่ยวของ PCNT64/36 ที่ความถี่ต่างๆ ในระหว่างการให้ความร้อน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 สารเคมี

- 3.1.1 เลดออกไซด์ (lead oxide; PbO) ความบริสุทธิ์ร้อยละ ≥ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.2 เซอร์โคเนียมออกไซด์ (zirconium oxide; ZrO₂) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide; TiO₂) ความบริสุทธิ์ร้อยละ ≥ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.4 โคลบอลต์ออกไซด์ (cobalt oxide; CoO) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.5 ไนโอเบียมออกไซด์ (niobium oxide; Nb₂O₅) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.6 โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinylalcohol; PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.7 นิกเกิลออกไซด์ (Nickle oxide; NiO)
- 3.1.8 แทนทาลัมเพนตาออกไซด์ (tantatum pentaoxide; Ta₂O₅)
- 3.1.9 สตรอนเชียมออกไซด์ (strontium oxide; ZnO₂) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99
- 3.1.10 กาวเงิน (silver paste)
- 3.1.11 เอทานอล (ethanol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
- 3.1.12 ผงขัดอะลูมินาขนาดอนุภาค 1 ไมโครเมตร
- 3.1.13 น้ำกลั่น
- 3.1.14 อะลูมินา (Alumina; Al₂O₃)

3.2 อุปกรณ์

- 3.2.1 เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Sartorius
- 3.2.2 กระดาษฟอยล์
- 3.2.3 ซ้อนคัสสารทำด้วยสแตนเลส
- 3.2.4 ครอบป้องกันพลาสติกพร้อมฝาปิด ใช้สำหรับบดย่อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

3.3 การเตรียมผงสารตัวอย่าง

การเตรียมผงตัวอย่างของสารผสมระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติกับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกใน 4 ระบบ ดังนี้

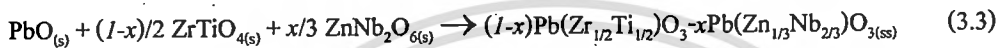
1. ระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZN}; x = 0.1-0.5$
2. ระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; $(1-x)\text{PZT}-x\text{PNN}; x = 0.1-0.5$
3. ระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}; x = 0.1-0.5$
4. ระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$; $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZnTa}; x = 0.1-0.5$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

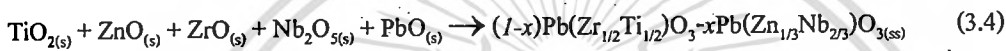
3.3.1 ชั่งสารตั้งต้นใส่กระดาษฟอยล์ในปริมาณที่เหมาะสม โดยใช้วิธีการเตรียม 2 วิธีคือ เทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) และ ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) ตามความสัมพันธ์ดังสมการที่ 3.1 - 3.12

1. ระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZN}$; $x = 0.1-0.5$

เทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor)

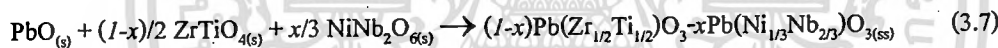


ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction)

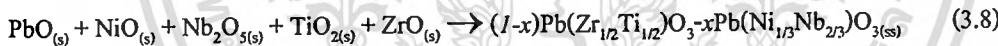


2. ระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; $(1-x)\text{PZT}-x\text{PNN}$; $x = 0.1-0.5$

เทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor)

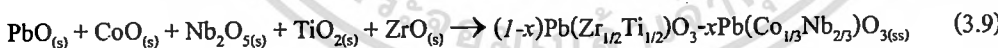


ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction)



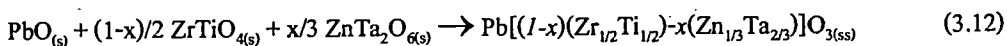
3. ระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$; $x = 0.1-0.5$

ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction)

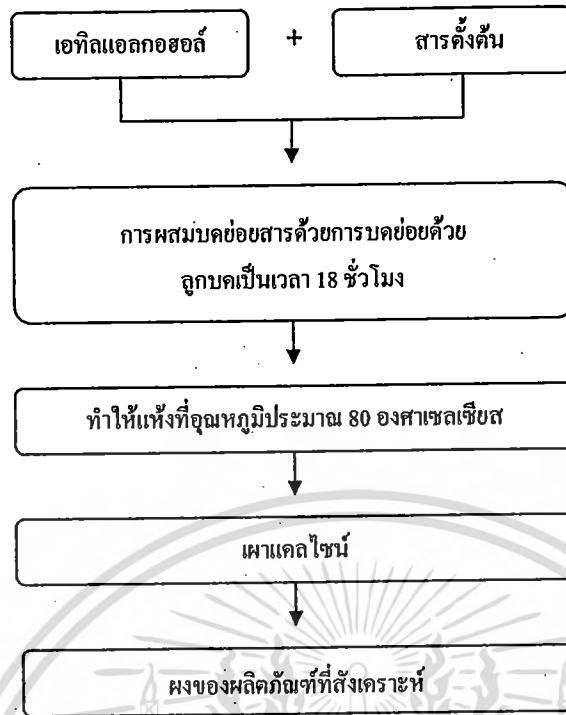


4. ระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$; $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZnTa}$; $x = 0.1-0.5$

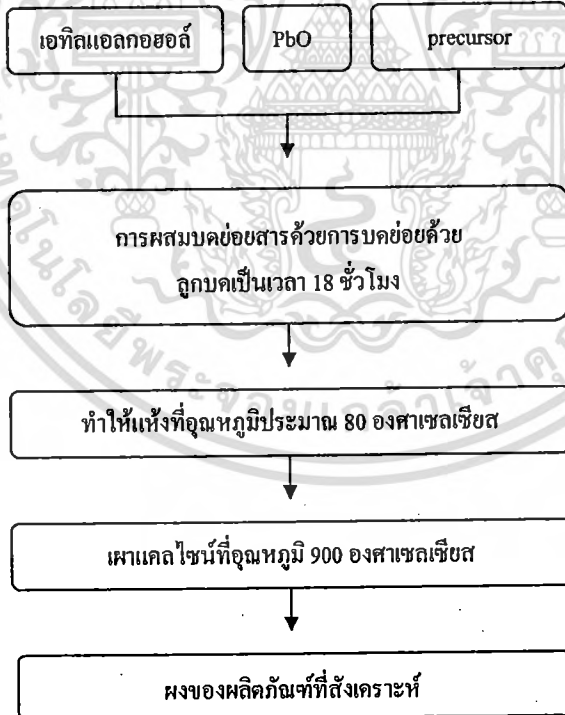
เทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor)



- 3.3.2 ผสมสารตั้งต้นที่ชั่งไว้เข้าด้วยกันในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนีย แล้วเติมเอทานอลลงไปจนท่วมลูกบด จากนั้นปิดฝาให้แน่นพร้อมกับพันเทปเพื่อป้องกันการรั่ว
- 3.3.3 นำไปทำการบดย่อยด้วยเครื่องบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง
- 3.3.4 แยกสารตั้งต้นที่ผ่านการบดย่อยแล้วออกจากลูกบดลงในบีกเกอร์ด้วยกระชอน แล้วล้างด้วยเอทานอล
- 3.3.5 นำสารตั้งต้นที่ได้ไประเหยเอทานอลออก โดยการให้ความร้อนด้วยเตาแผ่นความร้อนพร้อมกับการปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กตลอดเวลา ทิ้งไว้จนเอทานอลระเหยออกหมด แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง
- 3.3.6 นำสารที่อบแล้วมาบดด้วยครกบดสาร
- 3.3.7 แบ่งสารที่บดแล้วไปวิเคราะห์อุณหภูมิที่เหมาะสมแก่การเผาแคลไซน์ผงสารตัวอย่างด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิส (TG-DTA)
- 3.3.8 นำข้อมูล TG-DTA ที่ได้มาประกอบการออกแบบการทดลองในขั้นตอนการเผาแคลไซน์
- 3.3.9 นำสารจากข้อ 3.3.6 ใส่ลงในเข่งเผาพร้อมปิดฝาแล้วนำไปเผาแคลไซน์ ดังแสดงในรูปที่ 3.1 และ 3.2
- 3.3.10 แบ่งสารที่เผาแคลไซน์แล้วไปตรวจสอบความบริสุทธิ์ของผงสารตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และคำนวณหาความบริสุทธิ์ โดยจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป



รูปที่ 3.1 แผนผังการเตรียมผง โดยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม



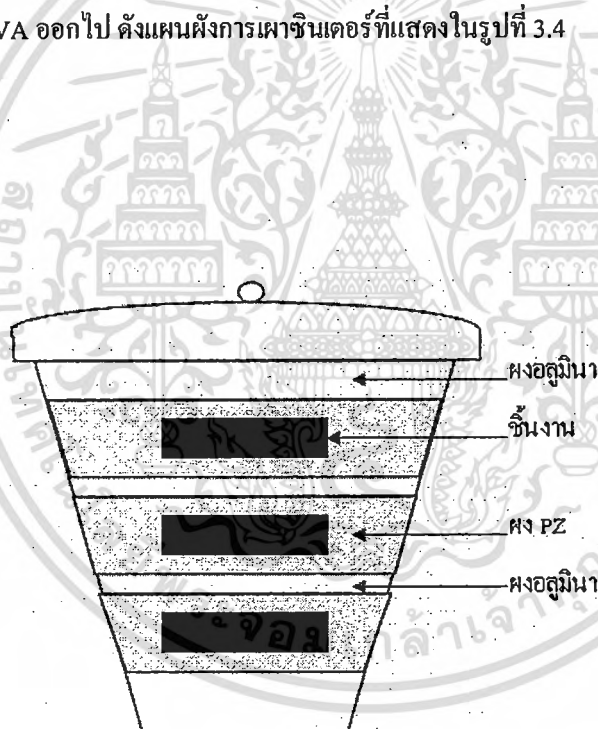
รูปที่ 3.2 แผนผังการเตรียมผง โดยวิธีโคลัมไบต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก

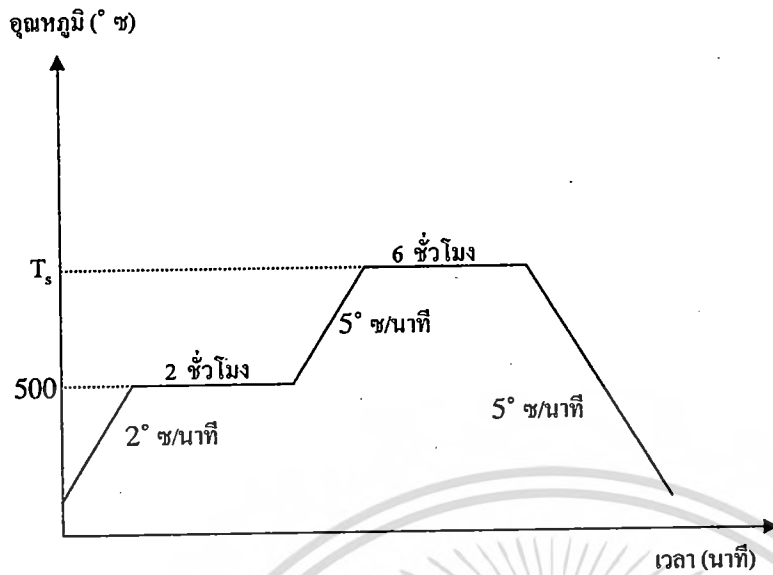
เมื่อได้ผงที่ผ่านการแคลไซน์และตรวจสอบความบริสุทธิ์แล้ว นำผงดังกล่าวมาขึ้นรูปเพื่อทำการเตรียมเป็นเซรามิก

- 3.4.1 ชั่งผงสารตัวอย่างประมาณ 1.5 กรัม ลงในกระดาษฟอยล์
- 3.4.2 นำผงสารที่ชั่งแล้วมาบดให้ละเอียดด้วยครกบดสาร แล้วหยอด PVA 5 เปอร์เซ็นต์ โดยโมลลงไปประมาณ 1 หยด เพื่อเป็นตัวช่วยประสาน จากนั้นบดให้เข้ากันแล้วเทลงในแม่พิมพ์โลหะ
- 3.4.3 นำสารตัวอย่างที่ผสมกับ PVA แล้วไปขึ้นรูปเป็นแผ่นกลม โดยใช้เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก ด้วยแรงดัน 3 ตัน
- 3.4.4 จัดเรียงชิ้นงานลงในเบ้าเผาตั้งรูปที่ 3.3 โดยรองพื้นด้วยอะลูมินาและกลบด้วย $PbZrO_3$ แล้วปิดฝา จากนั้นแบ่งไปทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ และจะต้องทำการเผาเซ็ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงก่อน เพื่อกำจัด PVA ออกไป ดังแผนผังการเผาซินเตอร์ที่แสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.3 การจัดเรียงชิ้นงานลงในครุชีเบิล

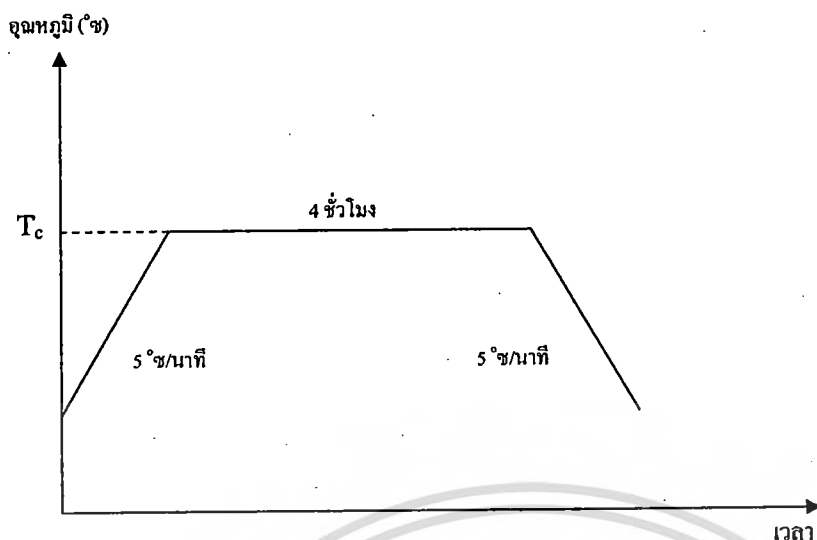
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.4 แผนผังการเผาซินเตอร์
(โดย T_s คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์)

3.5 การอบอ่อน (annealing)

- 3.1.1 นำชิ้นงานที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้ว มาจัดเรียงในถ้อยอุณหภูมิ ดังรูปที่ 3.2
- 3.1.2 ทำการเผาอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ดังแผนผังที่แสดงในรูปที่ 3.5
- 3.1.3 แบ่งชิ้นงานที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะตัวของผงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
- 3.1.4 นำชิ้นงานไปตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกเพื่อหาอุณหภูมิที่ทำให้ได้สมบัติที่ดีที่สุด



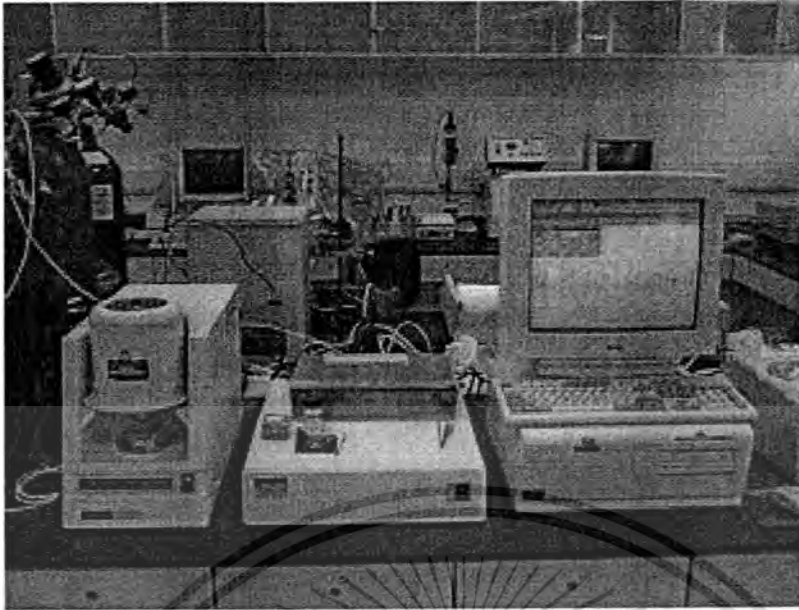
รูปที่ 3.5 แผนภูมิแสดงการอบอ่อน (โดย T_c คืออุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน)

3.6 การตรวจสอบผงสารตัวอย่าง

3.6.1 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน

การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของผงสารตัวอย่างนั้นสามารถทำได้โดยการใช้เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์โมอะนาลิซิส หรือ DTA ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สารจากการเปรียบเทียบความแตกต่างของอุณหภูมิของสารตัวอย่างกับสารอ้างอิง โดยที่สารอ้างอิงนี้ต้องมีความเชื่อต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิในย่านที่จะทำการศึกษา ในขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิโดยมีการควบคุมสารตัวอย่างและสารอ้างอิงให้อยู่ในสิ่งแวดล้อมเดียวกัน เช่น การเพิ่มอุณหภูมิของสารด้วยการใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่แน่นอนแล้วคอยตรวจสอบความแตกต่างของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นหรือลดลงของสารตัวอย่างเทียบกับสารอ้างอิงที่อาจเกิดขึ้นได้จากการเปลี่ยนแปลงพลังงานของสารตัวอย่าง โดยปรากฏออกมาในรูปของการดูดหรือคายความร้อนที่เป็นผลของการเปลี่ยนแปลงเฟสหรือการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี แต่อย่างไรก็ตาม การตรวจสอบด้วยวิธี DTA เพียงอย่างเดียวนั้น ไม่สามารถบอกถึงรายละเอียดได้ว่าการเปลี่ยนแปลงที่ปรากฏขึ้นนั้นเป็นการเปลี่ยนแปลงเนื่องมาจากสาเหตุใดอย่างชัดเจน

เครื่อง DTA (รูปที่ 3.6) จะแสดงผลดังกล่าวออกมาเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของอุณหภูมิกับช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา และอัตราการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา



รูปที่ 3.6 เครื่อง Perkin Elmer Differential Thermal Analyzer DTA 7 [13]

3.6.2 การตรวจสอบองค์ประกอบและโครงสร้างผลึก

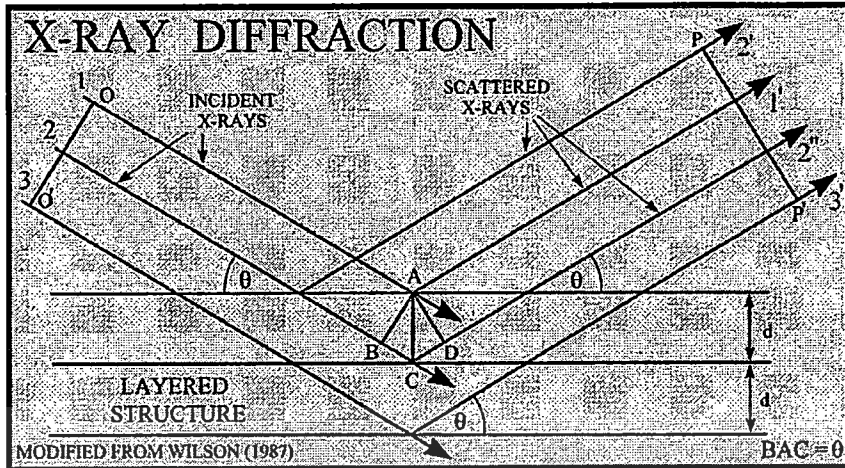
เมื่อทำการเผาแคลไซน์ผงสารตัวอย่างที่เงื่อนไขต่าง ๆ ดังที่ได้กล่าวมาแล้วนั้น นำผงที่ได้มาทำการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี และ โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) โดยแสดงผลออกมาเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD pattern)

โดยปกติผลึกจะมีลักษณะการเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้น ซึ่งลักษณะการเรียงตัวนี้จะแตกต่างกันไปในผลึกแต่ละชนิดซึ่งเป็นค่าเฉพาะตัว เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกจะทำให้เกิดการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์จากชุดระนาบเหล่านี้ (รูปที่ 3.7) โดยเป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ซึ่งจะสามารถหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ ดังแสดงในสมการที่ 3.13

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.13)$$

- เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (hkl)
 θ คือ มุมตกกระทบ
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ($\lambda=1.54\text{\AA}$)
 n คือ เลขใด ๆ $n = 1, 2, 3, \dots$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.7 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [14]

การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี และโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง สามารถทำได้ โดยการนำข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ไปเทียบกับข้อมูลในไฟล์ JCPDS ซึ่งเป็นฐานข้อมูล XRD โดยจะทำความเข้าใจเกี่ยวกับการเปรียบเทียบเชิงปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้นด้วยการใช้สมการที่ดัดแปลงมาจากสมการดั้งเดิมที่เสนอโดย Swartz และ Shroud ในการคำนวณหาปริมาณเฟสที่เกิดขึ้นในกรณีที่มีเฟสปรากฏไม่เกิน 2 เฟส ซึ่งจะทำให้ได้ความสัมพันธ์ของเงื่อนไขที่ใช้ในการแปลผล ไซน์กับพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างได้ โดยสมการดังกล่าว แสดงในสมการที่ 3.14

$$\text{เปอร์เซ็นต์เพอโรฟสไกต์ (\%)} = \frac{I_{\text{perov.}} \times 100}{I_{\text{perov.}} + I_{\text{pyro.}}} \quad (3.14)$$

เมื่อ $I_{\text{perov.}}$ คือ ความเข้มสูงสุดของพีครังสีเอ็กซ์ของเฟสเพอโรฟสไกต์
 $I_{\text{pyro.}}$ คือ ความเข้มสูงสุดของพีครังสีเอ็กซ์ของเฟสไพโรคลอไรต์



รูปที่ 3.8 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D8 Advance [15]

3.7 การตรวจสอบเซรามิก

3.7.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและ โครงสร้างผลึก

เมื่อทำการเผาซินเตอร์ผงสารตัวอย่างที่ทำการขึ้นรูปเป็นแผ่นกลมแล้วตามเงื่อนไขที่กำหนด นำเซรามิกที่ได้มาทำการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและ โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งมีหลักการเช่นเดียวกับข้อ 3.6.2 โดยทำการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้เช่นเดียวกัน จากนั้นจึงนำข้อมูลที่ได้มาทำการเปรียบเทียบกับข้อมูลในไฟล์ JCPDS และทำควบคู่ไปกับการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์เฟอโรฟสไกต์ด้วยสมการที่ 3.3 เช่นกัน

3.7.2 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ

3.7.2.1 การหาค่าความหนาแน่น (density)

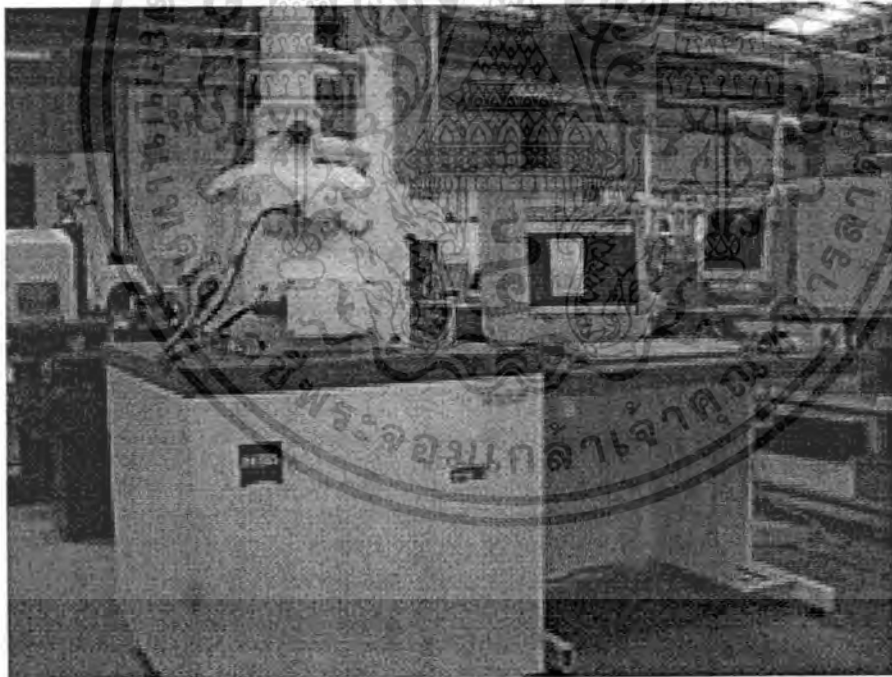
การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกนั้น อาศัยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส (Archimedes) ทำได้โดยการนำเซรามิกที่เตรียมได้มาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศแล้วจึงนำมาชั่ง โดยชั่งในน้ำและชั่งในอากาศขณะเปียก จากนั้นนำเซรามิกดังกล่าวไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงให้แห้ง ก่อนนำมาชั่งในอากาศอีกครั้งหนึ่ง คำนวณหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานจากสมการที่ 3.15

$$\rho_c = \frac{w_1}{(w_2 - w_3)} \times \rho_{H_2O} \quad (3.15)$$

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

3.7.3 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค

การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก ทำได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ข้อมูลที่ได้จะบอกถึงลักษณะรูปร่างและขนาดของเกรน (grain) ของเซรามิกได้ นอกจากนี้ยังสามารถบอกถึงขนาดและรูปร่างของสิ่งแปลกปลอมที่เกิดขึ้นได้ด้วย ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากสำหรับการศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะโครงสร้างจุลภาคกับเงื่อนไขในการเผาซินเตอร์ เช่น ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์กับขนาดของเกรนที่ปรากฏ เป็นต้น



รูปที่ 3.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ผลิตโดยบริษัท LEO รุ่น LEO 1455 VP [16]

3.7.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

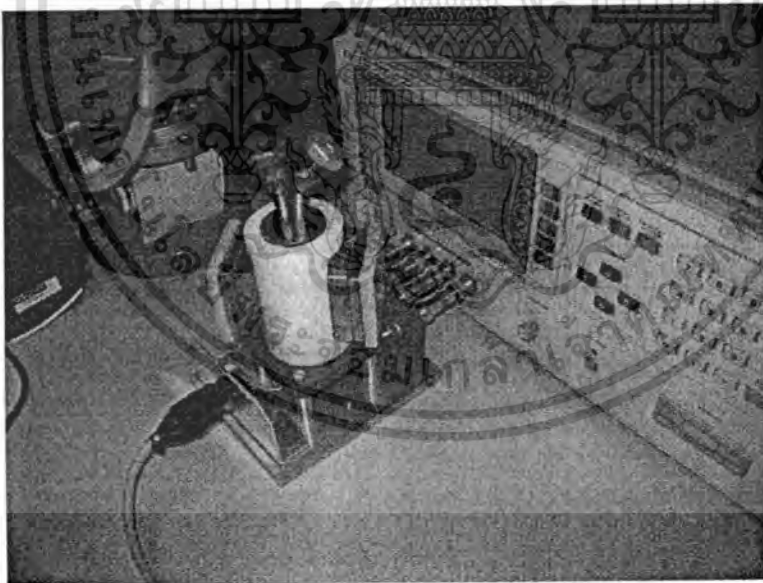
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.7.4.1 สมบัติไดอิเล็กทริก

ในการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ของสารตัวอย่าง ใช้วิธีการวัดค่าความสามารถในการเก็บกักประจุของเซรามิกแล้วคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ดังสมการ 3.16 โดยเริ่มการนำเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการขัดผิวของชิ้นงานให้เรียบขนานกันทั้งสองหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400 600 800 1000 และ 1200 ตามลำดับ แล้วทำการขัดด้วยผงลูมินาอีกครั้ง นำชิ้นงานที่ทำการขัดเสร็จแล้วไปอบในเตาอบเพื่อไล่น้ำออกจากชิ้นงานให้หมด จากนั้นนำเซรามิกมาทำขั้วไฟฟ้า โดยเคลือบด้วยทองคำด้วยเทคนิค sputtering แล้วจึงนำชิ้นงานไปตรวจวัดค่าความจุไฟฟ้าและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก

$$\epsilon_r = \frac{tC}{\epsilon_0 A} \quad (3.16)$$

- เมื่อ ϵ_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารตัวอย่าง
 ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ มีค่าประมาณ 8.854×10^{-12} F/mm
 t คือ ความหนาของสารตัวอย่าง
 C คือ ค่าที่ได้จากการวัดค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ของสารตัวอย่าง
 A คือ พื้นที่ขั้วไฟฟ้าบนผิวของสารตัวอย่าง



รูปที่ 3.10 เครื่อง LCR meter [17]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

ในบทนี้จะนำเสนอผลการทดลอง ซึ่งประกอบด้วย ผลการตรวจสอบการเกิดเฟส โครงสร้างผลึก ความบริสุทธิ์ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า ต่างๆ เช่น การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิ และ ความถี่ วงวนฮิสเทอรีซิส สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กตริก สมบัติทางกายภาพของเซรามิกที่เตรียมได้ สำนวนวิชา โดย แสดงผลการศึกษาเซรามิก 4 ระบบ ดังนี้

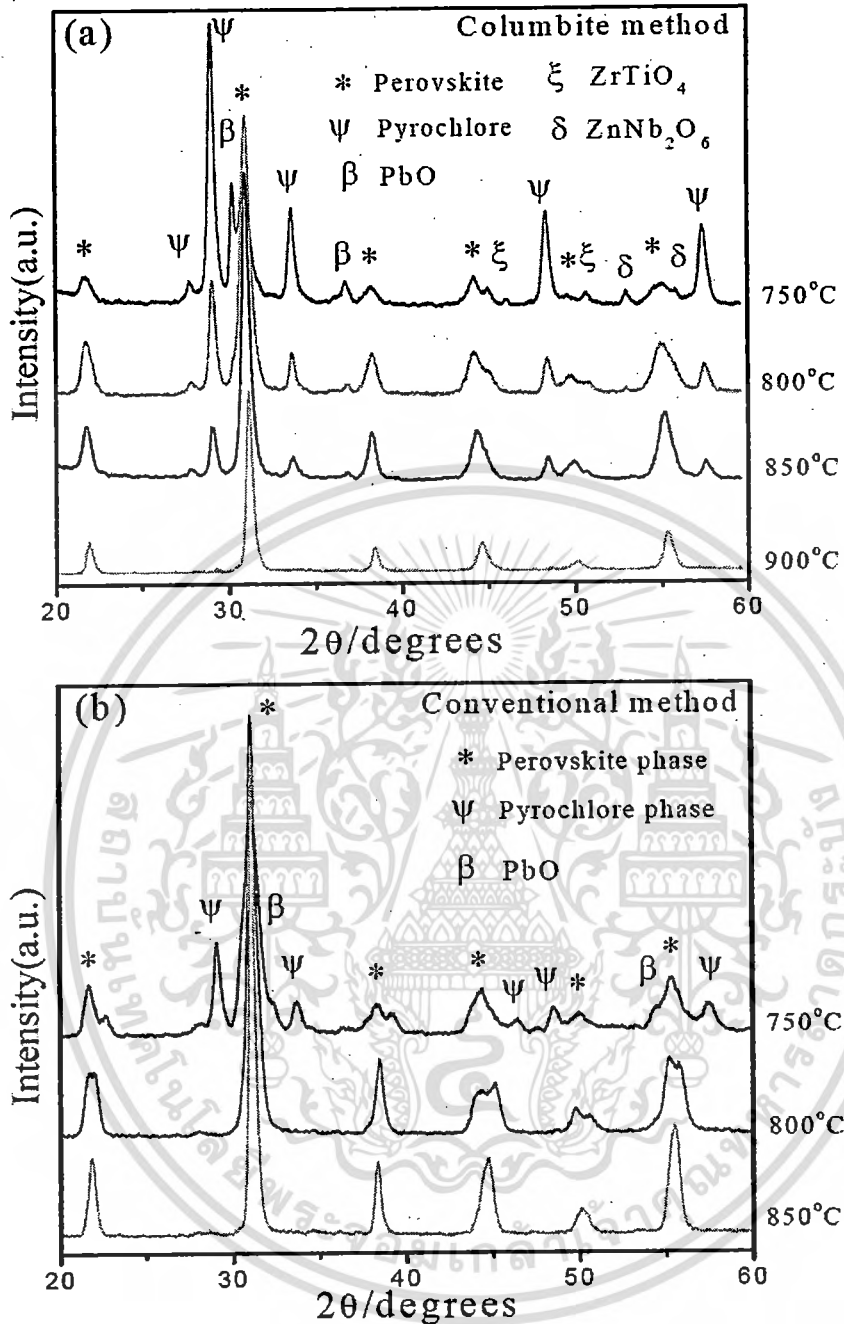
1. เซรามิกในระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZN}; x = 0.1-0.5$
2. เซรามิกในระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; $(1-x)\text{PZT}-x\text{PNN}; x = 0.1-0.5$
3. เซรามิกในระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}; x = 0.1-0.5$
4. เซรามิกในระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$; $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZnTa}; x = 0.1-0.5$

4.1 เซรามิกในระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

4.1.1 ผลการตรวจสอบผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

ในส่วนนี้จะนำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการศึกษาอิทธิพลของเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์ที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟสของสารผสมในระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZN}; x = 0.1-0.5$ โดยทำการเตรียมเซรามิกดังกล่าว 2 วิธี คือ ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) และ เทคนิคสารตั้งต้นแบบ โคลัมไบต์ (Columbite precursor) โดยทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 – 900 °ซ ใช้ระยะเวลาในการเผาเท่านั้น 4 ชั่วโมง และใช้อัตราในการขึ้นลงอุณหภูมิกึ่งที่ 20 °ซ / นาที โดยแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกดังรูปที่ 4.1.1

จากรูปที่ 4.1.1 พบว่า วิธีการเตรียมผลึกทั้ง 2 วิธี สามารถเตรียมผลึกที่มีโครงสร้างผลึกแบบ เพอร์อฟสไกต์ ได้ทั้ง 2 วิธี โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ของผลึกจากการเตรียมทั้ง 2 วิธี คือ 900 °ซ ใช้ระยะเวลาในการเผาเท่านั้น 4 ชั่วโมง และใช้อัตราในการขึ้นลงอุณหภูมิกึ่งที่ 20 °ซ / นาที อย่างไรก็ตามผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์ทั้ง 2 วิธี แสดงพฤติกรรมการเกิดเฟสที่แตกต่างกัน โดยพบว่า ผลึกที่เตรียมด้วยเทคนิคสารตั้งต้นแบบ โคลัมไบต์ นั้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 900 °ซ มีปริมาณเฟสไพโรคลอ (pyrochlore) สูงกว่า การเตรียมแบบ ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง



รูปที่ 4.1.1 แสดง รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกที่เตรียมด้วยวิธีปฏิบัติวิธานสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) และ เทคนิคสารตั้งต้นแบบ โคลัมไบต์ (Columbite precursor) ในการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 – 900 °ซ ใช้ระยะเวลาในการเผาแช่นาน 4 ชั่วโมง และใช้อัตราในการขึ้นลงอุณหภูมิคงที่ที่ 20 °ซ / นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดย ไฟโรคอลที่วิเคราะห์ได้จากผลึกที่เตรียมด้วยวิธี ปฏิกิริยาสถานะของแข็งนั้นอยู่ในรูปของ เลดไนโอเบตออกไซด์ ($Pb_xNb_yO_z$) แทบทั้งสิ้น ในทางกลับกัน ไฟโรคอลที่วิเคราะห์ได้จากผลึกที่เตรียมด้วยเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์นั้นอยู่ในรูปของ เลดซิงค์ไนโอเบตออกไซด์ ($Pb_{1.88}(Zn_{0.3}Nb_{1.25})O_{5.305}$) ซึ่งการที่วิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน 2 วิธีให้โครงสร้างของไฟโรคอลที่แตกต่างกันเนื่องจากการเตรียมแบบ ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง นั้น ทำการผสมสารตั้งต้นทั้งหมดเข้าด้วยกัน ซึ่ง PbO และ Nb_2O_5 มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยา จึงเข้าทำปฏิกิริยากันก่อน ซึ่งแตกต่างจาก เทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ ในกระบวนการนี้ เนื่องจาก Nb_2O_5 ได้ทำปฏิกิริยากับ ZnO เกิดโครงสร้าง โคลัมไบต์ ($ZnNb_2O_6$) จึงไม่มี Nb_2O_5 อิสระเหลืออยู่ ส่งผลให้เฟสไฟโรคอลที่พบอยู่ในรูป $Pb_{1.88}(Zn_{0.3}Nb_{1.25})O_{5.305}$

เมื่อพิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกที่เตรียมด้วยวิธี ปฏิกิริยาสถานะของแข็งพบว่า การเกิด ไฟโรคอลแบบ เลดไนโอเบตออกไซด์ ($Pb_xNb_yO_z$) นั้นมีรูปแบบการเกิดที่หลากหลายขึ้นกับ อุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญ โดย ที่ อุณหภูมิต่ำกว่า 580°C เลดไนโอเบตออกไซด์จะอยู่ในโครงสร้างแบบ $Pb_3Nb_4O_{13}$ และจะเปลี่ยนโครงสร้างเป็น $Pb_2Nb_2O_7$ เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 580°C และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 800°C โครงสร้างจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูป $Pb_3Nb_2O_8$

จากข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาณเฟสเพอร์รอฟสไกต์ และ เฟสไฟโรคอล โดย สามารถคำนวณร้อยละโดยน้ำหนักของเฟสเพอร์รอฟสไกต์ดังสมการ 4.1

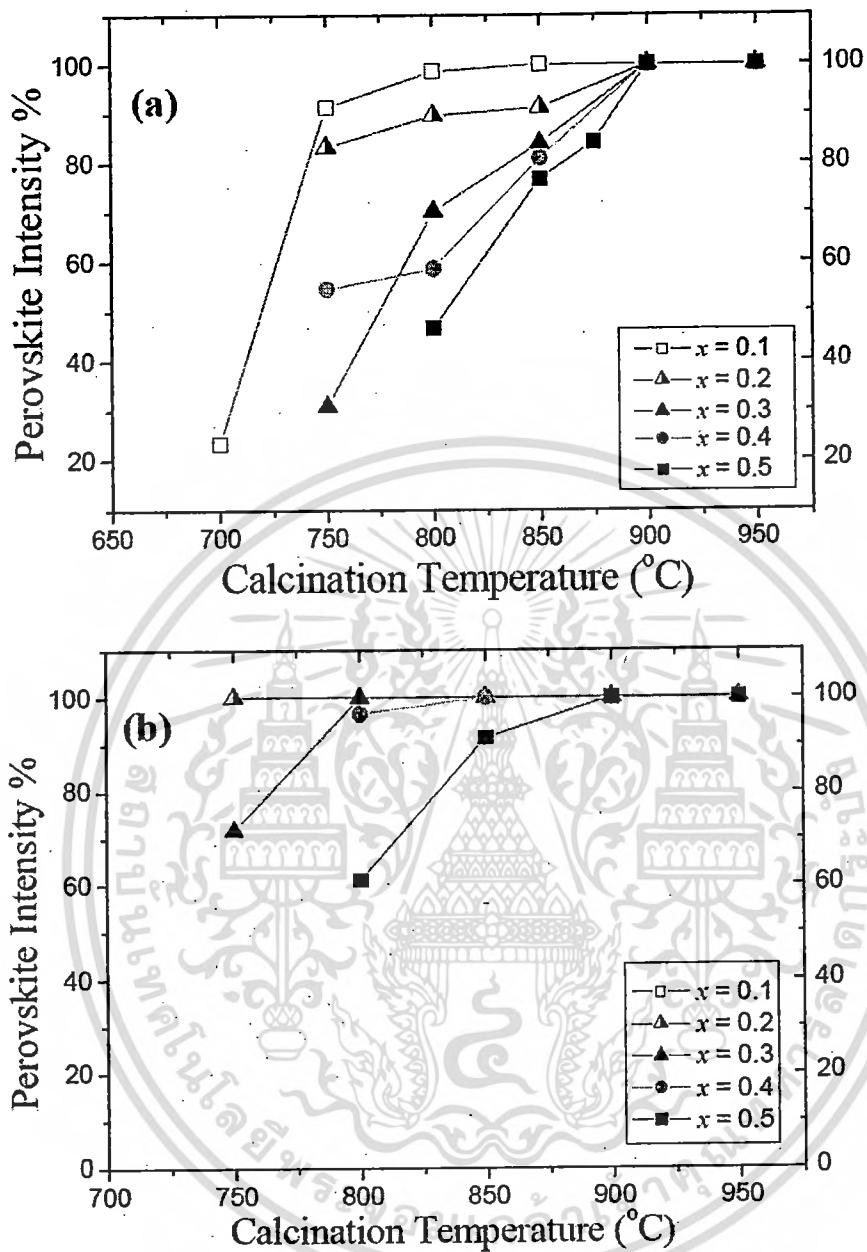
$$\text{ร้อยละเฟสเพอร์รอฟสไกต์} = \left(\frac{I_{perov}}{I_{perov} + I_{pyro} + I_{other}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

โดย I_{perov} หมายถึง ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากพีคหลักของโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์

I_{pyro} หมายถึง ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากพีคหลักของโครงสร้างไฟโรคอล

I_{other} หมายถึง ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากพีคหลักของโครงสร้างแปลกปลอมอื่นๆ

เพื่อศึกษาหาความสัมพันธ์ของอิทธิพลของปริมาณ PZN กับ อุณหภูมิแคลไซน์ รูปที่ 4.1.2 แสดงความสัมพันธ์ของ ร้อยละเฟสเพอร์รอฟสไกต์ กับอุณหภูมิแคลไซน์ จากรูปที่ 4.1.2 พบว่า เมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งพบในผลึกที่เตรียมแตกต่างกันทั้งสองวิธี เป็นที่น่าสังเกตว่า การเตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ในอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ต่ำกว่า การเตรียมแบบ เทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์



รูปที่ 4.1.2 แสดง ร้อยละเฟสเพอร์รอฟสไกต์ของผงผลึกที่เตรียมด้วยวิธีปฏิบัติวิธานของแข็ง (Solid State Reaction) และ เทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) ในการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 – 900 °ซ ใช้ระยะเวลาในการเผาเช่นาน 4 ชั่วโมง และใช้อัตราในการขึ้นลงอุณหภูมิคงที่ที่ 20 °ซ / นาที

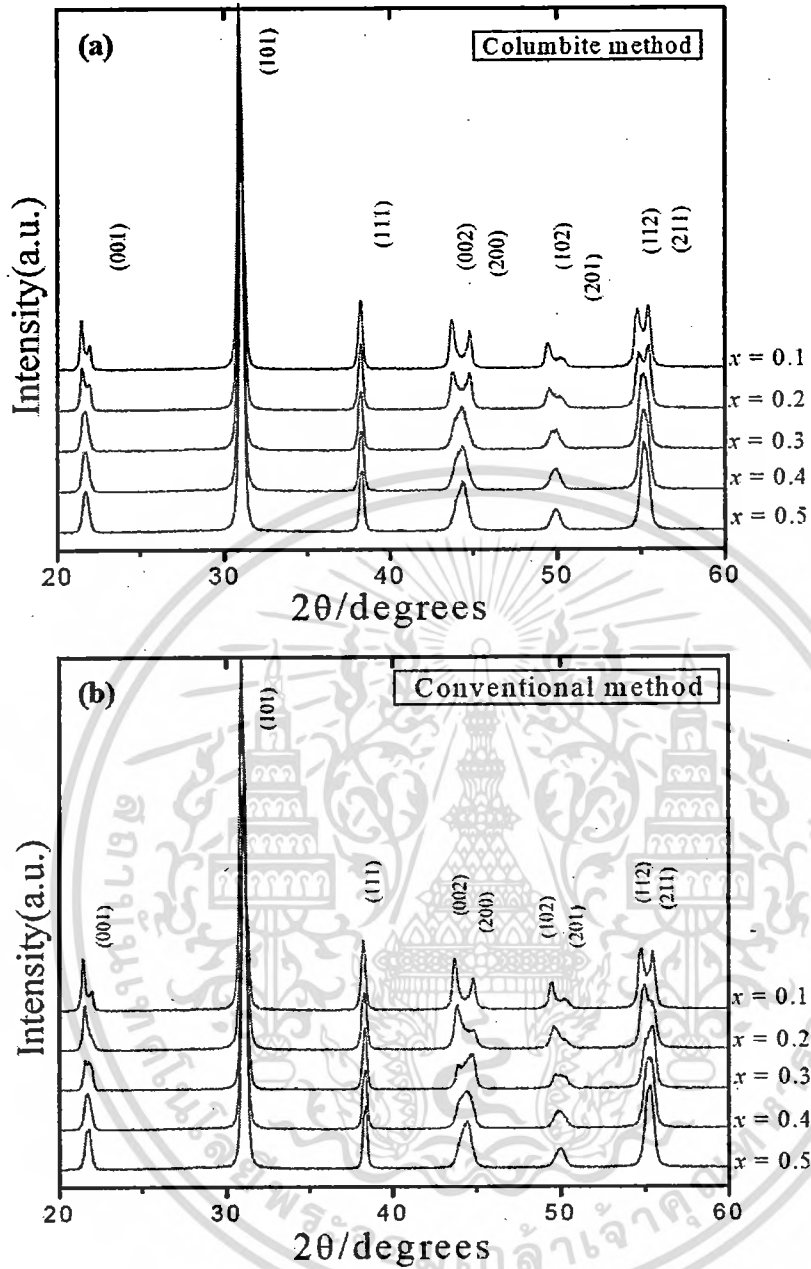
4.1.2 โครงผลึก การเปลี่ยนเฟส และ แนวรอยต่อเฟส

เมื่อได้ผงผลึกที่มีความบริสุทธิ์ตามต้องการแล้ว นำผงผลึกที่ได้มาทำการอัดขึ้นรูปเพื่อเผาซินเตอร์เพื่อให้เกิดการแน่นตัวโดยทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิซินเตอร์จาก 1175 - 1275 °ซ และเนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้สูงกว่า อุณหภูมิการกลายเป็นไอของตะกั่วจึงทำการเผาซินเตอร์ในบรรยากาศตะกั่ว โดยกลบผงผลึกที่ผ่านการอัดขึ้นรูปด้วย เลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3) เพื่อสร้างบรรยากาศของตะกั่วในระหว่างกระบวนการซินเตอร์

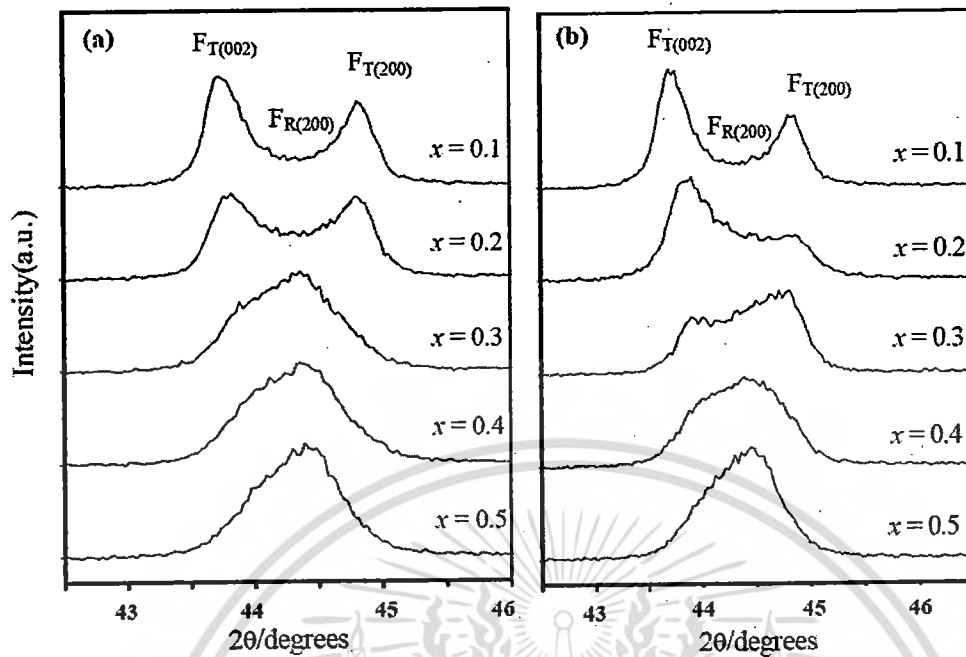
รูป 4.1.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZT-PZN ที่เตรียมผงผลึกด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) และ เทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) พบว่า ทุกสัดส่วนที่ศึกษา เซรามิกแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างเพอโรสไกต์ ไม่พบปริมาณเฟสแปลกปลอม และ เฟสไฟโรคลอปะปนอยู่

เมื่อพิจารณาโครงสร้างผลึกพบว่า ที่สัดส่วน $x = 0.1$ เซรามิกแสดงโครงสร้างแบบเทตระโกนอล โดยพิจารณาจากการแยกออกอย่างชัดเจนของ พีค 002 และ 200 ที่มุม $2\theta \sim 43-46$ เนื่องจากโครงสร้างเทตระโกนอล มีด้าน a และ c ที่มีความยาวที่แตกต่างกันส่งผลให้เกิดการแยกออกของพีค เมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มขึ้นพีคทั้ง 2 ค่อยๆรวมกันเป็น พีคเดี่ยว เช่นเดียวกับ พีค 112 และ 211 ซึ่งให้เห็นถึงอิทธิพลของปริมาณ PZN ที่มีต่อ PZT โดยโครงสร้างที่สัดส่วน $x = 0.5$ แสดงโครงสร้างแบบ รอมโบฮีดรอน โดยสังเกตจากการรวมกันเป็นพีคเดี่ยวของ พีค 200 เนื่องจากโครงสร้าง รอมโบฮีดรอน มีด้าน a b และ c ที่มีความยาวที่เท่ากันส่งผลให้เกิดไม่เกิดการแยกออกของพีค เป็นที่น่าสังเกตว่า ณ สัดส่วน $x = 0.3$ มีลักษณะของการอยู่ร่วมกันของ โครงผลึกแบบ เทตระโกนอล และ รอมโบฮีดรอน ซึ่งคาดว่าน่า สัดส่วนดังกล่าวน่าจะเป็นสัดส่วนของแนวรอยต่อเฟส หรือ MPB ของระบบ PZT-PZN โดยสามารถยืนยันจากสมบัติทางไฟฟ้า โดยจะกล่าวต่อไปในหัวข้อถัดไป

เซรามิก PZT-PZN ที่เตรียมผงผลึกด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) และ เทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่คล้ายกันอย่างไรก็ตามเป็นที่น่าสังเกตว่าเซรามิกที่เตรียมผงผลึกด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง มีการเปลี่ยนเฟส



รูปที่ 4.1.3 แสดง รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่เตรียมผงผลึกด้วยวิธีปฏิบัติการสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) และ เทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor)

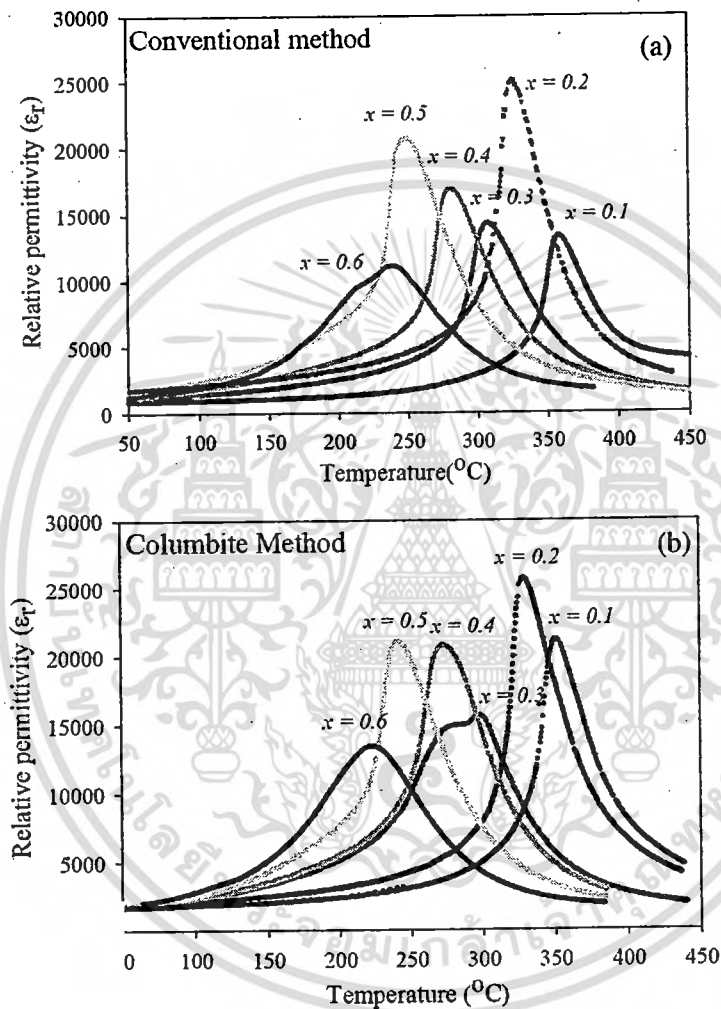


รูปที่ 4.1.4 แสดง รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่เตรียมผงผลึกด้วย (a) วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) และ (b) เทคนิคสารตั้งต้นแบบ โคลัมไบต์ (Columbite precursor)

รูปที่ 4.1.4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่เตรียมผงผลึกด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) และ เทคนิคสารตั้งต้นแบบ โคลัมไบต์ (Columbite precursor) จากรูปแสดงลักษณะการเปลี่ยนเฟสจาก เทตระโกนอล ไปเป็น รอมโบฮีดรอนอย่างเห็นได้อย่างชัดเจน เมื่อสัดส่วนของ PZN เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม การเตรียมทั้งสองแบบยังแสดงรูปแบบการเปลี่ยนเฟสที่แตกต่างกันพอสมควร โดยพบว่า การเตรียมด้วยเทคนิคสารตั้งต้นแบบ โคลัมไบต์ แสดงการเปลี่ยนโครงสร้างที่รวดเร็วกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) โดยสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนที่ สัดส่วน $x = 0.3$ ซึ่งผู้วิจัยคาดว่าน่าจะเป็นแนวรอยต่อเฟส โดยจะต้องทำการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าต่อไป

4.1.3 สมบัติไดอิเล็กทริก

หลังจากตรวจสอบ ความบริสุทธิ์ โครงสร้างผลึกของ เซรามิก PZT-PZN ที่เตรียมด้วยทั้ง 2 เทคนิค แล้ว ทำการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องถึง 450 °C เพื่อศึกษาหาอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก และเพื่อศึกษาหาผลของ PZN ต่อค่าไดอิเล็กทริกของเซรามิกดังกล่าว



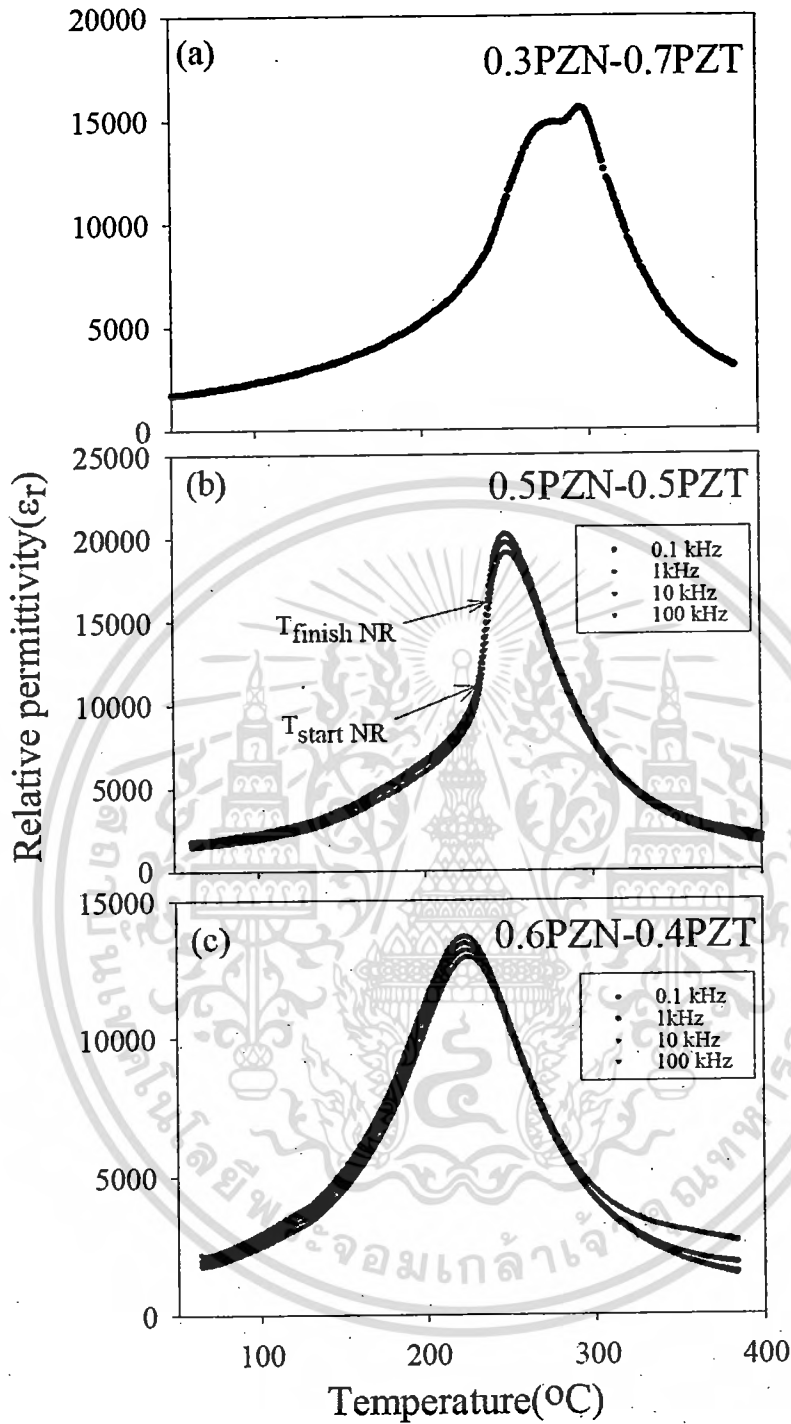
รูปที่ 4.1.5 แสดง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกที่เตรียมผงผลึกด้วย (a) วิธีปฏิบัติสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) และ (b) เทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลด์มไบต์ (Columbite precursor)

รูปที่ 4.1.5 (a) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมจากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งจากผลการทดลองพบว่าเซรามิกดังกล่าวมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสลดต่ำลงเมื่อสัดส่วนของ PZN เพิ่มขึ้น และพบว่าเซรามิกที่สัดส่วน $x = 0.2$ และ 0.5 ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงกว่าสัดส่วนอื่นๆ โดยมีค่าเท่ากับ 25000 และ 20800 ตามลำดับ โดยเซรามิกทั้งหมดมีลักษณะเป็นระฆังคว่ำ เมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนของ PZN สูงขึ้นลักษณะของกราฟจะมีแนวโน้มฐานกว้างขึ้น โดยพบลักษณะเดียวกันในเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธี สารตั้งต้นแบบ โคลัมไบต์เช่นกัน โดยตารางสรุปค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสามารถแสดงดังตารางที่ 4.1

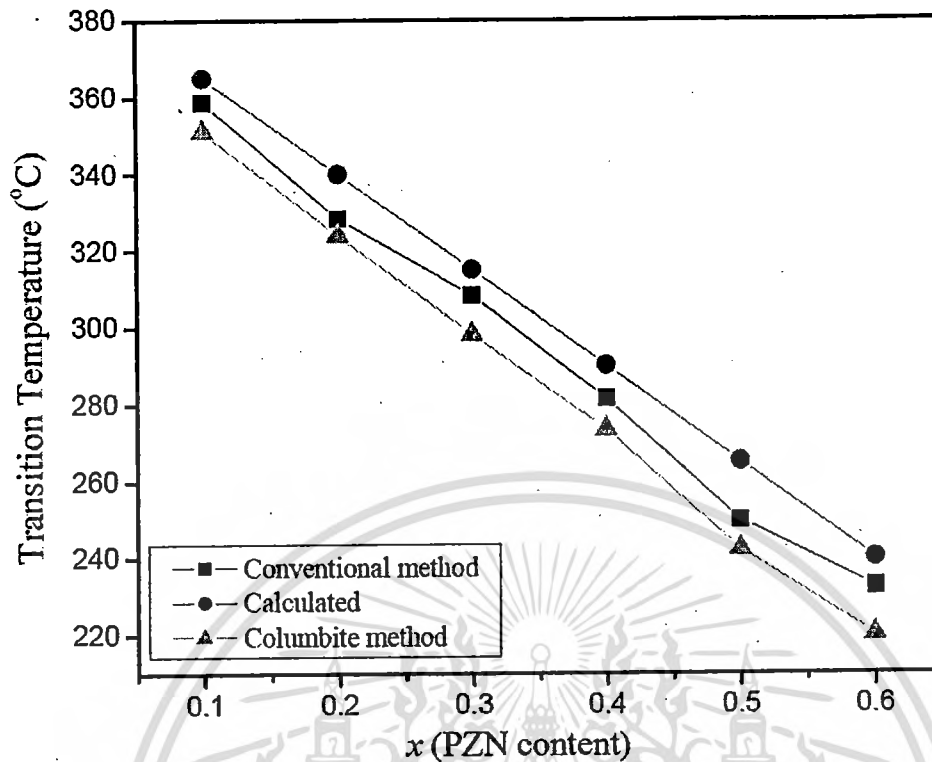
ตาราง 4.1 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT-PZN

x	$T_{max}(^{\circ}C)$		ϵ_r at $25^{\circ}C$		ϵ_r at T_{max}	
	Conventional	Columbite	Conventional	Columbite	Conventional	Columbite
x = 0.1	359	351	810	1,590	13,300	21,200
x = 0.2	329	324	1,230	1,550	25,000	25,800
x = 0.3	309	299	980	1,580	14,300	15,700
x = 0.4	281	273	1,230	1,440	17,000	20,800
x = 0.5	250	242	1,220	1,430	20,800	21,200
x = 0.6	240	231	1,230	1,440	11,400	13,200

จากตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกที่เตรียมจากวิธีการทั้งสองมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มขึ้นแต่เป็นที่น่าสังเกตว่า โดย ณ สัดส่วน $x = 0.1$ จะมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสสูงที่สุดเท่ากับ $359^{\circ}C$ สำหรับการเตรียมแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และ $351^{\circ}C$ สำหรับการเตรียมแบบ ตั้งต้นแบบ โคลัมไบต์และที่สัดส่วน $x = 0.6$ จะมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสต่ำที่สุดเท่ากับ $240^{\circ}C$ สำหรับการเตรียมแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และ $231^{\circ}C$ สำหรับการเตรียมแบบ ตั้งต้นแบบ โคลัมไบต์ และเมื่อพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่พบว่า เมื่อปริมาณสัดส่วน PZN สูงขึ้นเซรามิกแสดงการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับความถี่สูงขึ้นเช่นเดียวกัน อย่างไรก็ตามพบว่าที่สัดส่วน $x = 0.5$ นั้นแสดงลักษณะการเปลี่ยนเฟสจาก เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบ รีแลกเซอร์อย่างเห็นได้ชัด โดยอุณหภูมิที่เริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลง อยู่ในช่วงระหว่าง $230-250^{\circ}C$ และที่สัดส่วน $x = 0.3$ พีก ไดอิเล็กทริกแสดงการเปลี่ยนเฟสจาก รอมโบอีตรอนไปเป็น เทตระโกนอลอย่างเห็นได้ชัดโดยลักษณะพีกจะเกิด 2 พีกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ $270^{\circ}C$ และ $300^{\circ}C$ ตามลำดับ โดยทั้งหมดแสดงให้เห็นดังรูปที่ 4.1.6



รูปที่ 4.1.6 แสดง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิและความถี่ของเซรามิกที่เตรียมผลึกด้วยเทคนิคสารตั้งต้นแบบ โคลัมไบต์ (Columbite precursor) ณ สัดส่วนต่างๆ



รูปที่ 4.1.7 แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสเทียบกับสัดส่วน x ของเซรามิกที่เตรียมได้กับค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ได้จากการคำนวณ

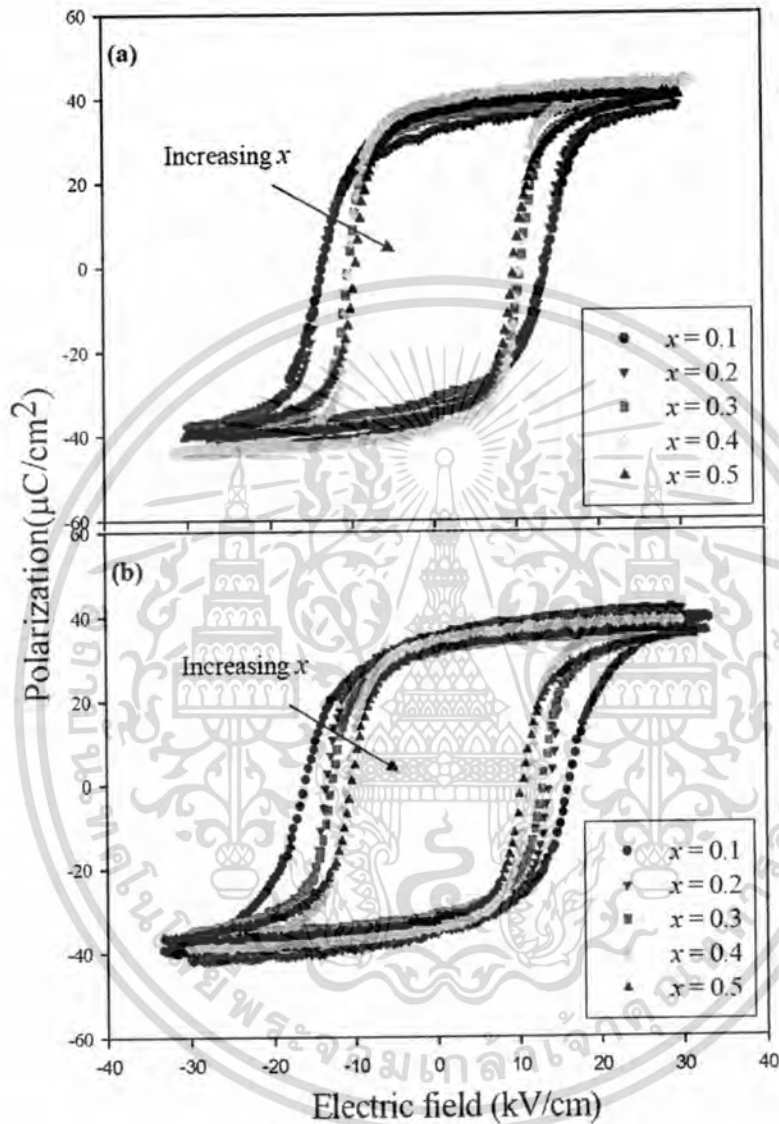
จากรูปที่ 4.1.7 พบว่าเมื่อสัดส่วน PZN เพิ่มขึ้นส่งผลให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสมีค่าลดต่ำลง ในลักษณะเชิงเส้น โดยเป็นที่น่าสังเกตว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจะต่ำกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ได้จากการคำนวณทั้งสองวิธี และยิ่งไปกว่านั้นแล้วอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ได้จากเซรามิกที่สังเคราะห์ด้วยวิธีสารตั้งต้นแบบ โกลัม ไบต์ นั้นให้ค่าคงที่ได้ที่ต่ำกว่าที่สุด ซึ่งพบว่าสอดคล้องกับงานวิจัยในสารเซรามิกในกลุ่มเดียวกันหลายๆชนิด ซึ่งเมื่อพิจารณาการลดลงของอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ PZT-PZN พบว่า เป็นไปตามสมการ

$$T_{\max} = (1-x)(390^{\circ}\text{C}) + x(140^{\circ}\text{C})$$

โดย x คือ สัดส่วน โดยปริมาตร และ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZT เท่ากับ 390°C และ PZN เท่ากับ 140°C ตามลำดับ

4.1.4 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

ทำการวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยวัดค่าโพลาไรเซชันเทียบกับสนามไฟฟ้าของเซรามิก PZT-PZN ที่เตรียมได้ทั้งสองวิธี แสดงดังรูป 4.1.8



รูปที่ 4.1.8 แสดงวงวนฮิสเทอริซิสวัดที่สนามไฟฟ้า 30 kV โดยเปลี่ยนแปลงสัดส่วนจาก $x = 0.1$ - 0.5 (a) เทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) และ (b) วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction)

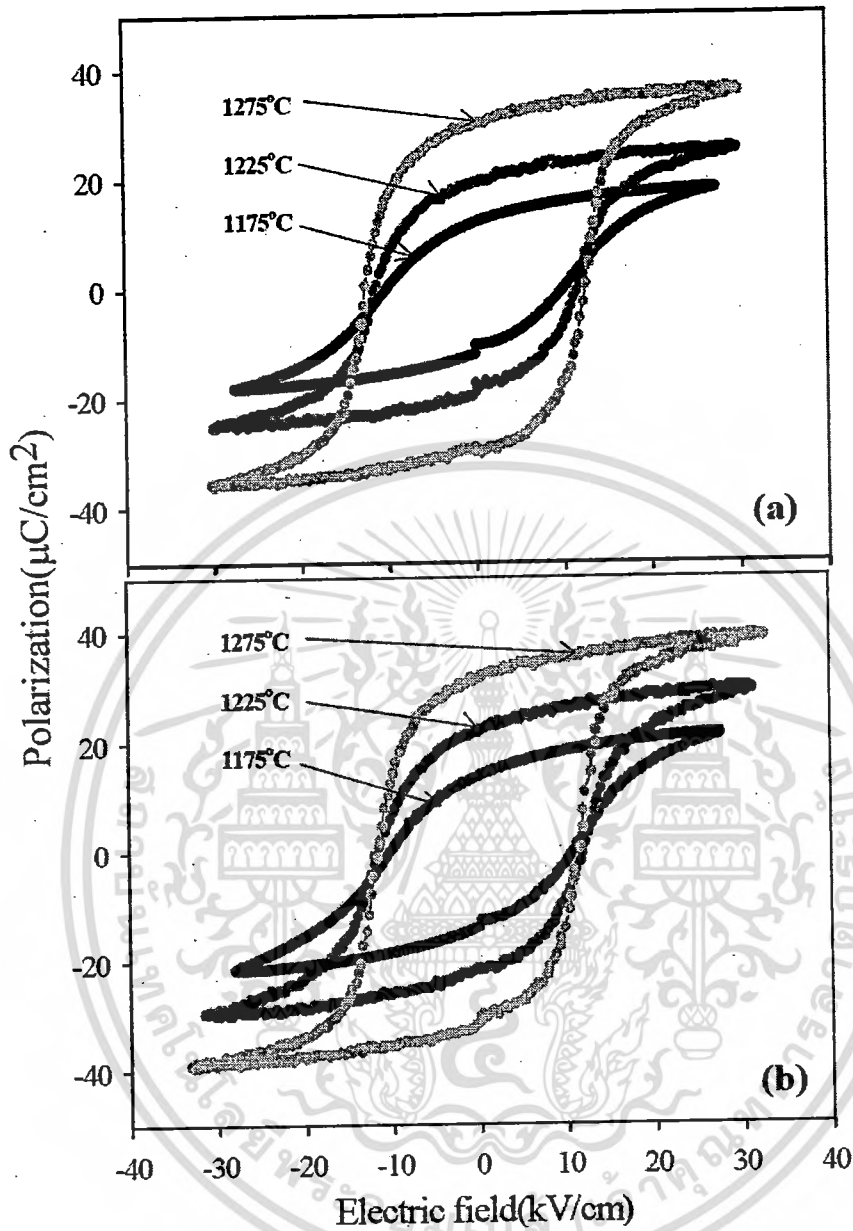
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูป 4.1.8 งานวิจัยชี้ให้เห็นว่า เมื่อสัดส่วนของ PZN เพิ่มสูงขึ้นเซรามิก PZT-PZN มีค่าสนามไฟฟ้าผกกลับ (coercive field) ลดลงอย่างเห็นได้ชัด จากการเตรียมทั้งสองวิธี อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาค่า โพรราไรเซชันคงเหลือ พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ กับสัดส่วน PZN โดยมีค่าโพรราไรเซชันคงเหลือ อยู่ระหว่าง $30.6 - 37.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และยังพบอีกว่า เมื่อทำการอบอ่อนเซรามิกดังกล่าว ค่าโพรราไรเซชันคงเหลือ มีค่าเพิ่มสูงขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งเซรามิกที่มีสัดส่วนของ PZT เจืออยู่มาก งานวิจัยชี้ให้เห็นว่า เมื่อสัดส่วน PZN เพิ่มสูงขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการซินเตอร์ลดต่ำลงและ ไม่มีความจำเป็นที่จะต้องทำการอบอ่อนเซรามิก แต่หากเซรามิกที่มีปริมาณ PZT สูง จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิที่ใช้ในการซินเตอร์สูง และเพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้า โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องทำการอบอ่อนเซรามิกดังกล่าว โดยข้อมูลค่าโพรราไรเซชันคงเหลือ ของเซรามิกที่เตรียมทั้งสองวิธี และผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงแสดงอยู่ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ผ่านการอบอ่อน

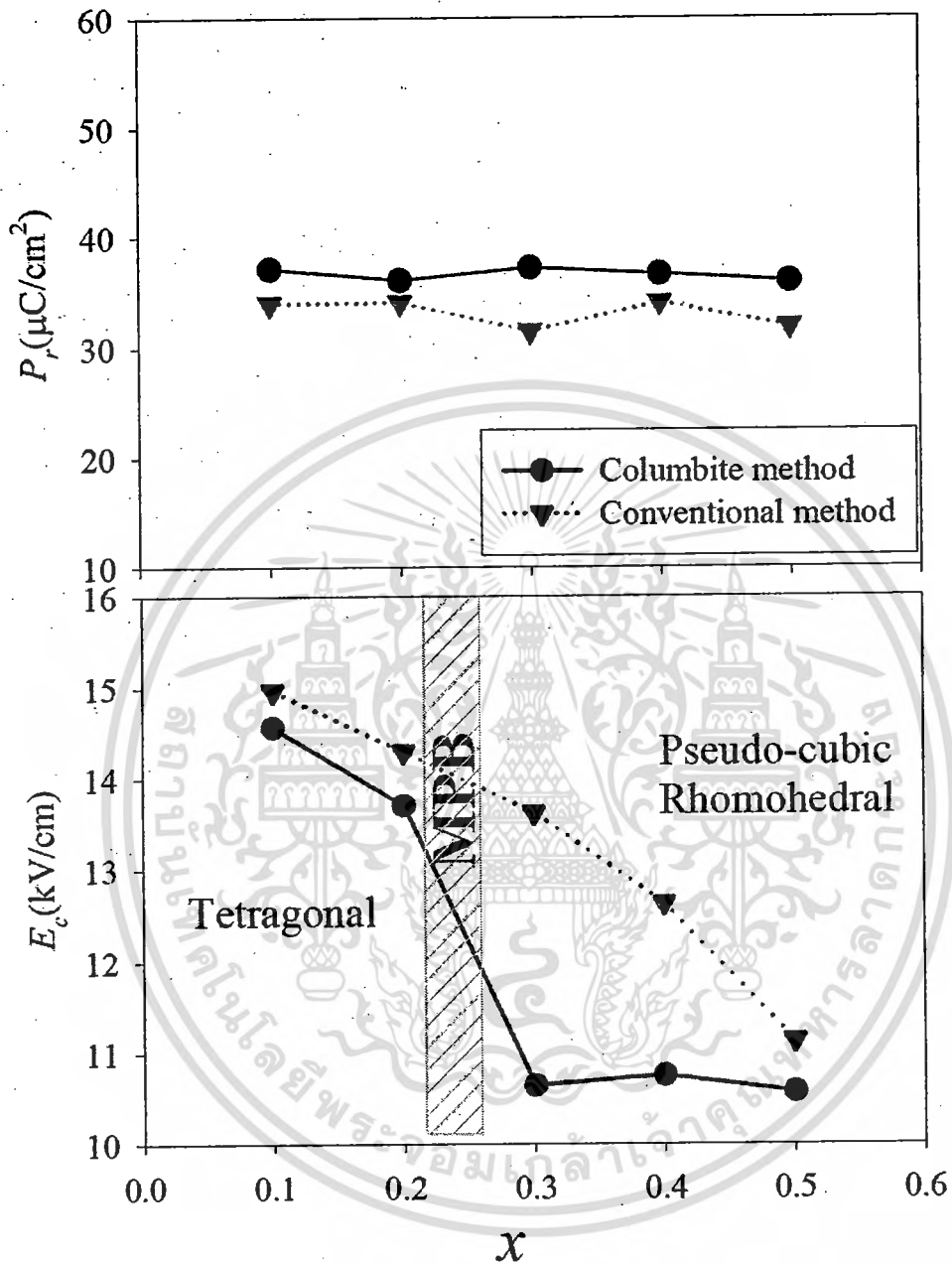
x	xPZN-(1-x)PZT							
	Columbite method				Conventional method			
	$P_r (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$		$P_r (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$		$P_r (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$		$P_r (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	
	sintered	annealed	sintered	annealed	sintered	annealed	sintered	annealed
0.1	7.6	37.1	15.8	42.9	9.4	34	19.0	39.2
0.2	14.6	36.1	20.6	38.9	13.8	31.5	21.4	35.0
0.3	31.9	30.4	37.2	33.5	23.8	20.0	27.9	23.2
0.4	32.3	30.6	35.8	34.5	30.5	23.2	35.0	28.7
0.5	35.6	36.4	40.4	42.1	29.4	29.5	34.5	34.9

ยิ่งไปกว่านั้นงานวิจัยยังพบอีกว่าเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มสูงขึ้นเซรามิกให้ค่า โพรราไรเซชันคงเหลือเพิ่มสูงขึ้นและมีลักษณะของ วงวนที่เป็นสี่เหลี่ยมมากขึ้น และเมื่อสัดส่วนของ PZN เพิ่มสูงขึ้นลักษณะ วงวนมีลักษณะเป็นวงวนที่แคบลงดังรูปที่ 4.1.9 โดยลักษณะดังกล่าวสามารถพบเห็นได้ในเซรามิกที่เตรียมทั้งสองวิธี จากงานวิจัยพบว่าอุณหภูมิซินเตอร์มีความสำคัญมากต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก PZT-PZN



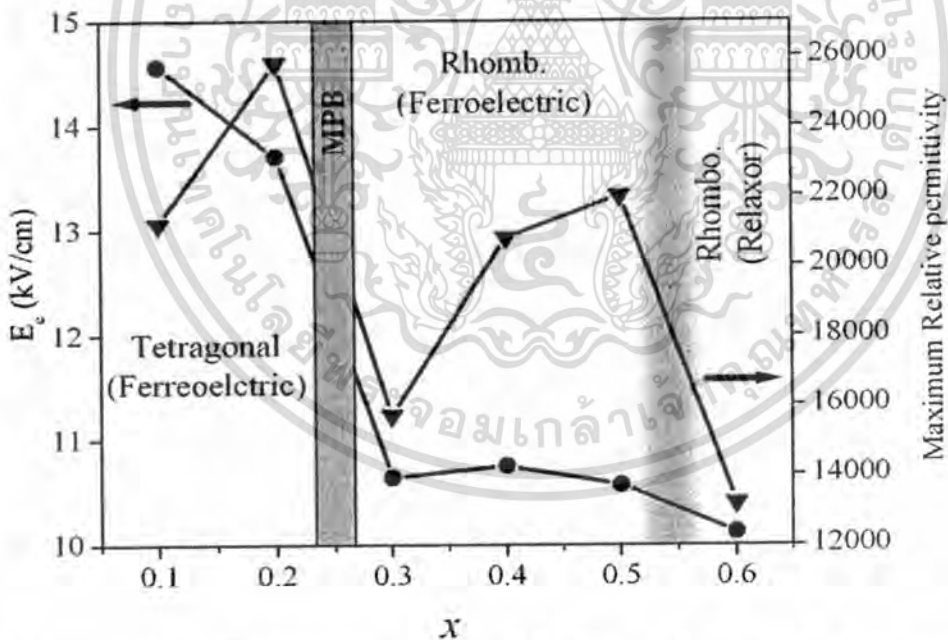
รูปที่ 4.1.9 แสดงวงวนฮีสเทอรีซิสวัตที่สนามไฟฟ้า 30 kV ที่สัดส่วนจาก $x = 0.2$ (a) วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) และ (b) เทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.1.10 แสดงวงวนฮีสเทอรีซิสที่สนามไฟฟ้า 30 kV ที่สัดส่วนจาก $x = 0.2$ (a) วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) และ (b) เทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor)

รูปที่ 4.1.10 แสดงค่าโพลาไรเซชันคงเหลือของเซรามิก PZT-PZN โดยเปลี่ยนแปลงสัดส่วน PZN จาก 0.1 ถึง 0.5 พบว่าวิธีการเตรียมแบบ สารตั้งต้นแบบ โคลัมไบต์ (Columbite precursor) แสดงค่าโพลาไรเซชันคงเหลือที่สูงกว่าวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) ในทุกสัดส่วนที่ทำการศึกษาและยิ่งไปกว่านั้นพบว่าเมื่อทำการวาดกราฟระหว่าง สนามไฟฟ้าบังคับกับพบว่าเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธี วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) มีค่าสนามไฟฟ้าบังคับสูงกว่าเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีการเตรียมแบบ สารตั้งต้นแบบ โคลัมไบต์ (Columbite precursor) และจากผลการทดลองนี้อาจกล่าวได้ว่าเซรามิกที่เตรียมจาก วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) นั้น โพลยากกว่าเซรามิกที่เตรียมแบบ สารตั้งต้นแบบ โคลัมไบต์ (Columbite precursor) และจากผลการทดลองพบว่าที่สัดส่วน $x = 0.2$ และ 0.3 ในเซรามิก ที่เตรียมแบบ โคลัมไบต์ (Columbite precursor) แสดงลักษณะการลดลงอย่างรวดเร็วของค่า สนามไฟฟ้าบังคับ ซึ่งเมื่อพิจารณาพร้อมกับข้อมูลที่ได้อีกการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ และข้อมูลจากการตรวจวัดสมบัติไดอิเล็กทริก คาดว่า ณ สัดส่วนดังกล่าวน่าจะเป็นสัดส่วนที่เป็นแนวรอยต่อของเซรามิกในระบบ PZT-PZN โดยแยกระหว่างโครงสร้างเพระโกนออด และ รอมโบฮีดรอล โดยที่สัดส่วนดังกล่าวนี้จะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นหากเป็นสัดส่วนของ MPB

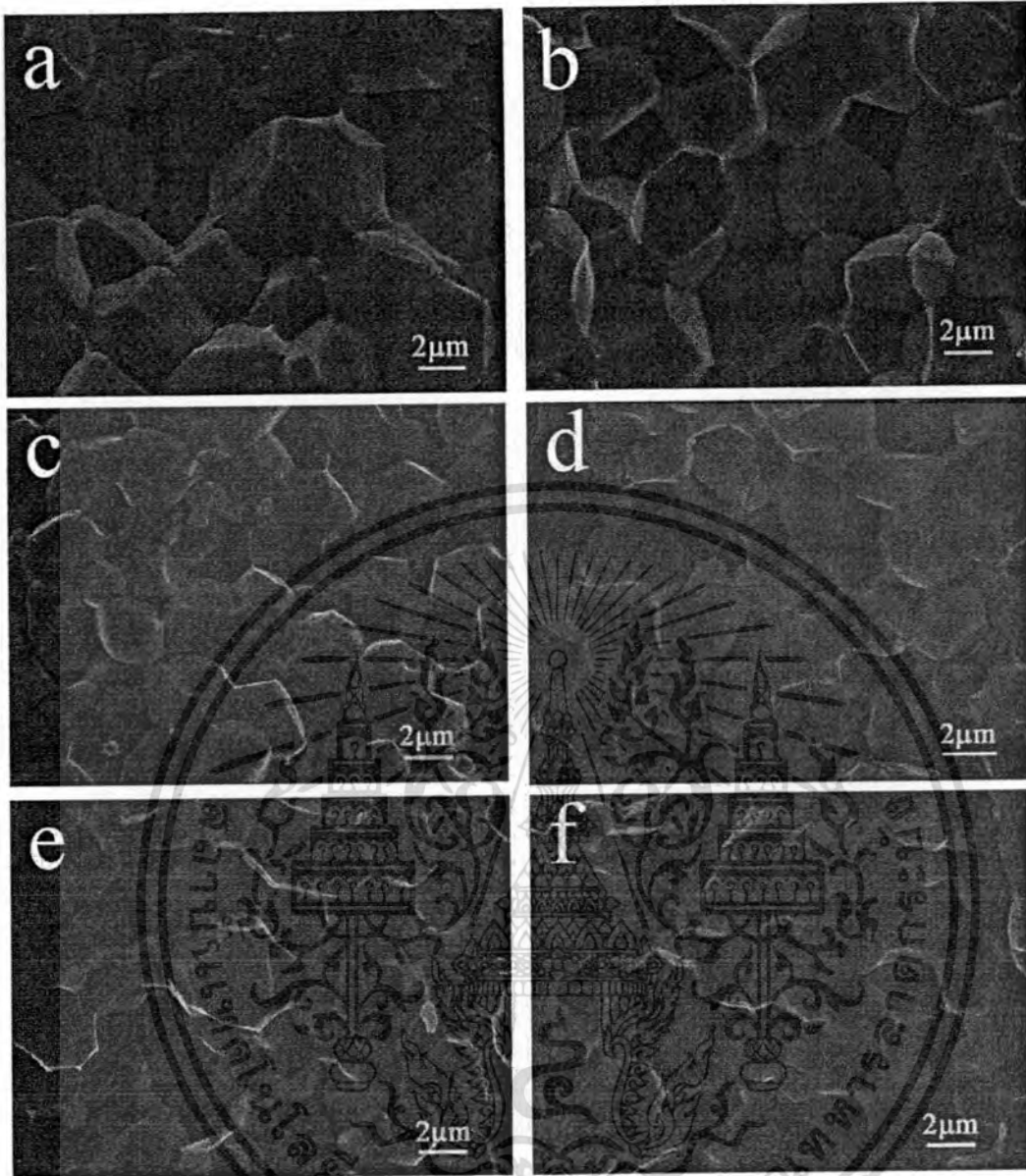


รูปที่ 4.1.11 แสดงสนามไฟฟ้าบังคับ และ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดเมื่อเปลี่ยนแปลงสัดส่วน PZN

ซึ่งหาพิจารณาพร้อมกับข้อมูลที่ได้จากรูปที่ 4.1.11 โดยพบว่าที่สัดส่วน PZT สูงนั้น โครงสร้างผลึกจะเป็นแบบ เทตระโกนอล และเมื่อปริมาณ PZN สูงขึ้นสัดส่วนเปลี่ยนเป็น รอมโบฮีดรอล ที่สัดส่วนระหว่าง $x = 0.2$ และ 0.3 ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นสัดส่วนของ MPB ของระบบ PZT-PZN และเมื่อสัดส่วน PZN เพิ่มสูงขึ้นเซรามิกเกิดการเปลี่ยนสมบัติจาก เฟอโรโรอิเล็กทริกแบบปกติเป็น เฟอโรโรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ ที่สัดส่วน $x = 0.5$ ถึง 0.6 โดยที่สัดส่วนนี้เองเซรามิกดังกล่าวแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่โดดเด่นขึ้นมาอีกครั้ง โดยมีค่าอยู่ประมาณ 22000 แต่อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนสมบัติดังกล่าวนั้นเป็นที่น่าสังเกตว่าไม่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกขึ้น อาจเป็นไปได้ว่าเซรามิกดังกล่าวมีลักษณะการจัดเรียงตัวที่ตำแหน่ง B เป็นแบบ สุ่มมากขึ้นนั่นเองส่งผลให้สมบัติไดอิเล็กทริกจึงขึ้นกับความถี่มากยิ่งขึ้น

4.1.5 โครงสร้างทางจุลภาค

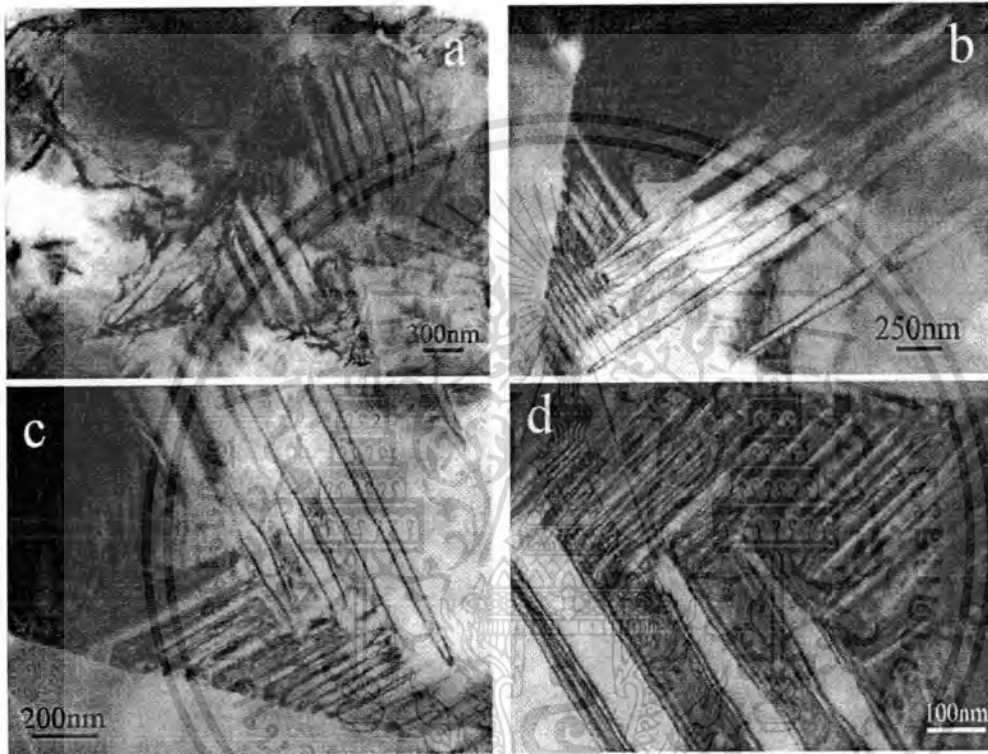
ทำการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกที่เตรียมได้โดยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน และทำการหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยของเซรามิกด้วยเทคนิค Linear intercept พบว่าเซรามิกมีลักษณะการเกาะตัวของเกรนที่แน่นมีช่องว่างระหว่างเกรนน้อยมาก และไม่สังเกตเห็นรูพรุนเกิดขึ้นในเซรามิก ซึ่งให้เห็นว่าเซรามิกมีความหนาแน่นสูง ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จากการวัดหาความหนาแน่นโดยเซรามิกที่เตรียมได้มีค่าความหนาแน่นอยู่ระหว่าง 92-97% ซึ่งค่อนข้างสูง ขนาดเกรนอยู่ระหว่าง 1-5 μm ดังแสดงในรูปที่ 4.1.12 โดยเกรนมีลักษณะเหมือนกัน แตกต่างกันที่ขนาด ไม่พบลักษณะเกรนที่เป็นเหลี่ยมเกิดขึ้น ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นเกรนของ เฟสแปรกลปลอม ซึ่งจากข้อมูลชี้ให้เห็นว่าสอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งไม่พบปริมาณเฟสแปรกลปลอมเกิดขึ้นบริเวณพื้นผิว และ ภายในชิ้นงาน ยิ่งไปกว่านั้น ไม่พบความแตกต่างของขนาดเกรนเมื่อสัดส่วนของ PZN เพิ่มสูงขึ้น และ ยังพบว่าเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกันให้ลักษณะสัณฐานวิทยาที่เหมือนกัน ไม่พบความแตกต่างระหว่างกระบวนการเตรียมกับขนาดเกรนที่สังเกตพบ เป็นที่น่าสังเกตว่าโดยปกติเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ นั้นจะให้ลักษณะเกรนที่เล็กกว่าเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แต่ในงานวิจัยนี้ไม่พบลักษณะดังกล่าว ซึ่งอาจเกิดจากการเจือตะกั่วลงไปในเซรามิกทั้งสองวิธี อย่างไรก็ตามควรมีการทำวิจัยเพิ่มเติมในส่วนดังกล่าว เนื่องจากขนาดเกรนมีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเฟอโรโรอิเล็กทริกอย่างมาก หากสามารถเข้าใจกระบวนการเกิด และ เติบโตของเกรนจะสามารถควบคุมขนาดของเกรนได้ และสามารถควบคุมสมบัติของเซรามิกได้ด้วย



รูปที่ 4.1.12 แสดงสัณฐานวิทยาของเซรามิก PZT-PZN โดยเฟาซินเตอร์ที่อุณหภูมิที่เหมาะสม โดยที่ a c และ e เป็นเซรามิกที่เกิดจากการเตรียมแบบ วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) และ b d และ f เทคนิคสารตั้งต้นแบบ โคลัมไบต์ (Columbite precursor)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

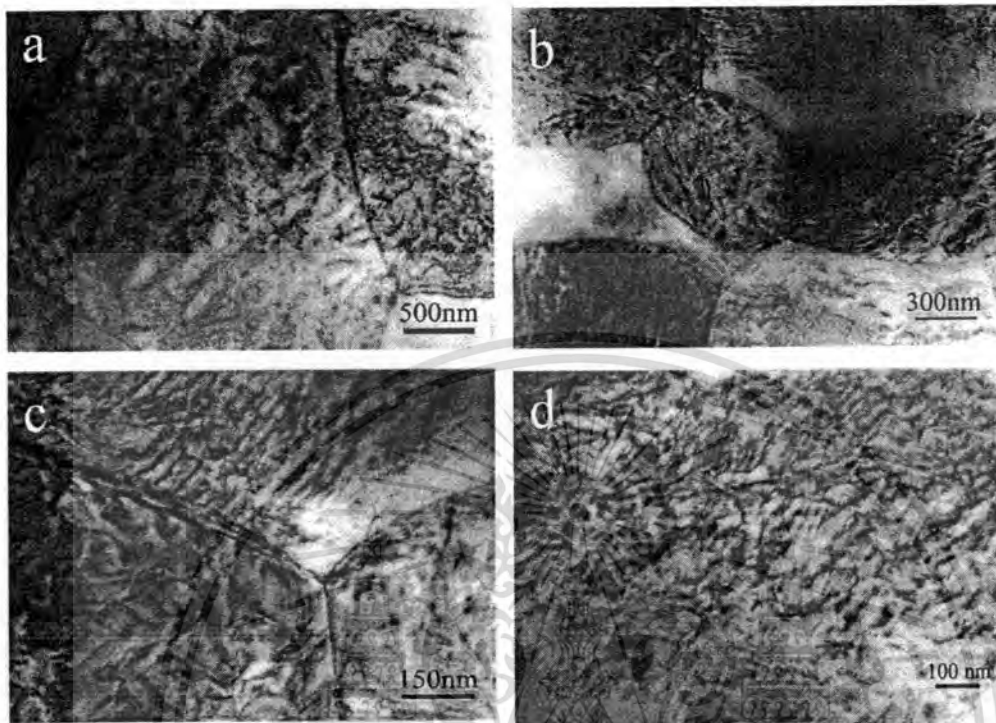
ทำการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน เพื่อยืนยันโครงสร้างผลึกที่ได้จากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และศึกษาโครงสร้างโดเมน และรูปแบบของโดเมน จากรูปที่ 4.1.13 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่านของเซรามิก 0.9PZT-0.1PZN จากภาพแสดงลักษณะการเรียงตัวของโดเมนอย่างชัดเจน โดยพบการเรียงตัวของโดเมน 180° โดเมน และ 90° โดเมน เกิดขึ้นภายในเกรนของเซรามิกอย่างเห็นได้อย่างชัดเจน ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแบบเทอร์โกนอล



รูปที่ 4.1.13 แสดงสัญญาณวิชายของโดเมนของ เซรามิก 0.9PZT-0.1PZN ซึ่งแสดงโครงสร้างแบบ เทอร์โกนอล

ซึ่งจากภาพถ่าย TEM สามารถสรุปยืนยันข้อมูลที่ได้จาก XRD ได้ว่าเซรามิก 0.9PZT-0.1PZN มีโครงสร้างแบบ เทอร์โกนอล และเมื่อพิจารณารูปที่ 4.1.14 ซึ่งเป็นสัญญาณวิชายของ เซรามิก 0.5PZT-0.5PZN พบลักษณะการเกิดโดเมนที่แตกต่างกันออกไปโดยโดเมนที่พบจะมีลักษณะเป็น ริ้วสั้นๆ ไม่เกิดการเรียงตัวของโดเมนที่เป็นลักษณะยาว ขนาดของโดเมนมีขนาดเล็กอยู่ในช่วง 50-100 nm เท่านั้นและไม่พบ 180° โดเมน และ 90° โดเมน เลย โดยข้อมูลที่ตรวจสอบได้จาก XRD ที่

สัดส่วน 0.5PZT-0.5PZN มีโครงสร้างผลึกเป็น รอมโบฮีดรอน ซึ่งจากข้อมูลที่ได้จาก TEM พบ โดเมนในลักษณะเดียวกันเกิดขึ้น

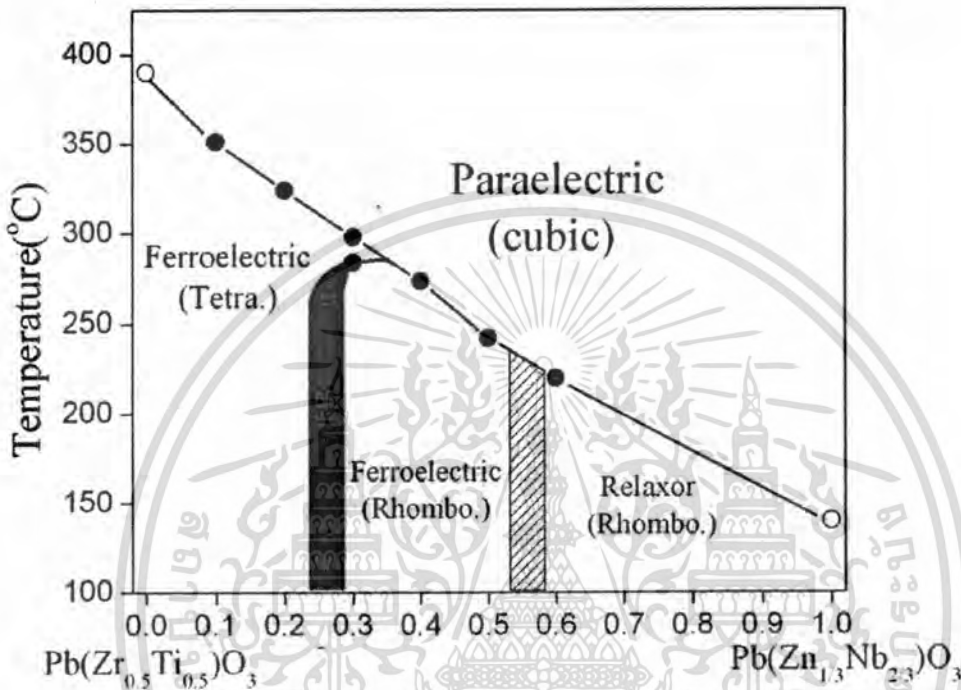


รูปที่ 4.1.14 แสดงสัญญาณวิทยาของโดเมนของ เซรามิก 0.5PZT-0.5PZN ซึ่งแสดงโครงสร้างแบบ รอมโบฮีดรอน

ข้อมูลที่ได้จาก TEM สามารถยืนยัน โครงสร้างของเซรามิกในระบบ PZT-PZN ที่ได้จาก XRD ได้ เป็นอย่างดี โดยพบว่าเซรามิก PZT จะมีโครงสร้างเป็นแบบ เทตระโกนอล และ โครงสร้างจะ เปลี่ยนเป็น รอมโบฮีดรอนที่สัดส่วนประมาณ 0.2-0.3 ซึ่ง ณ สัดส่วนนี้เองที่คาดว่าจะ เป็น สัดส่วนของแนวรอยต่อเฟสที่มีโครงสร้างรอมโบฮีดรอนและเทตระโกนอลอยู่อย่างสมดุล และเมื่อ ทำการเพิ่มปริมาณ PZN โครงสร้างผลึกเปลี่ยนเป็น รอมโบฮีดรอนอย่างสมบูรณ์ที่สัดส่วน 0.4 และ 0.5 อย่างไรก็ตามที่สัดส่วน 0.5 และ 0.6 เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติจาก เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบ ปกติ ไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบ รีแลกเซอร์

4.1.6 เฟสไดอะแกรมของเซรามิกในระบบ PZT-PZN

จากผลการทดลองและข้อมูลที่ได้จาก XRD สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และ โครงสร้างผลึกที่ได้จาก TEM สามารถเขียนเฟสไดอะแกรมของเซรามิกในระบบ PZT-PZN ได้ดัง รูปที่ 4.1.15



รูปที่ 4.1.15 แสดงเฟสไดอะแกรมของเซรามิกในระบบ PZT-PZN

จากรูปที่ 4.1.15 แสดงเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟสไดอะแกรมโดยพบว่าที่สัดส่วนที่มีปริมาณ PZT สูง เซรามิกมีโครงสร้างแบบ เทตระโกนอล และเมื่อ เพิ่มปริมาณ PZN เซรามิกมีการเปลี่ยนโครงสร้าง จาก เทตระโกนอลเป็นรอมโบฮีดรอน และ ที่สัดส่วน ประมาณ 0.25 เป็นสัดส่วนที่เซรามิกแสดง สมบัติทางไฟฟ้าโดดเด่นออกมา ซึ่งเชื่อว่าเป็นแนวรอยต่อของเซรามิกระบบนี้ และเมื่อทำการเพิ่ม ปริมาณของ PZN สูงขึ้นเซรามิกโครงสร้างผลึกไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงแต่เกิดการเปลี่ยนแปลง สมบัติของเซรามิกจาก เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบ ปกติ ไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบ รีแลกเซอร์ และ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น โครงสร้างเปลี่ยนเป็น คิวบิก โดยที่อุณหภูมิสูง นั้นจะลดลงเมื่อปริมาณ PZN เพิ่มขึ้น

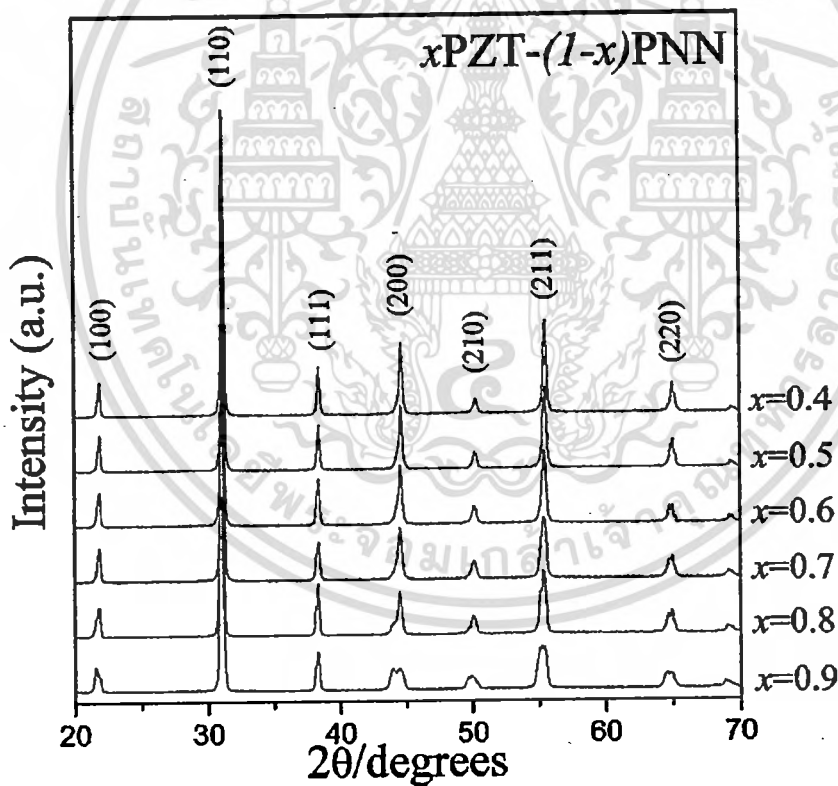
บทที่ 5

เซรามิกในระบบ $x \text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

5.1 เทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor)

5.1.1 ผลการตรวจสอบเซรามิกหลังการเผาซินเตอร์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

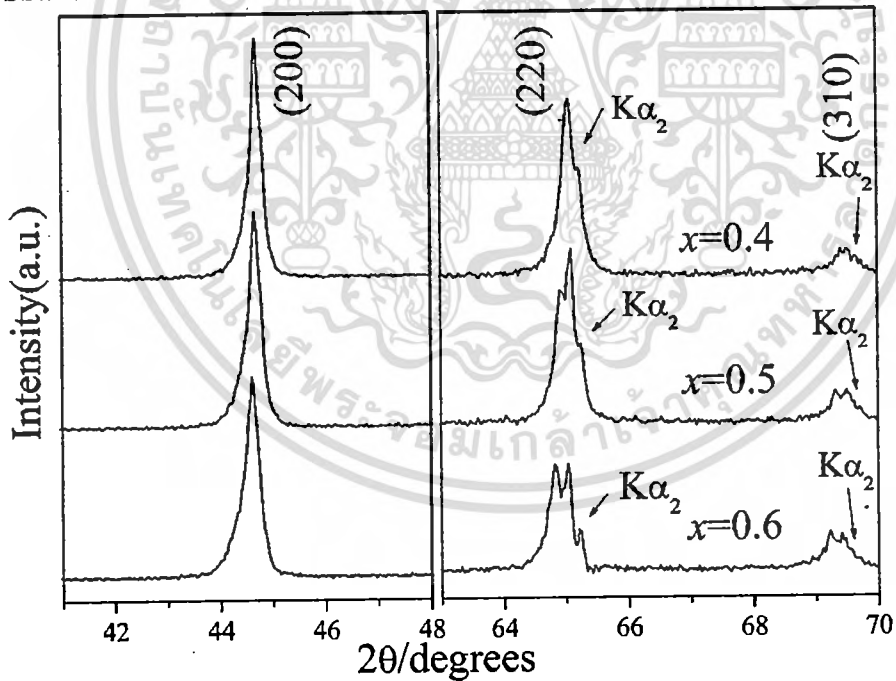
การศึกษาพฤติกรรมการก่อเกิดเฟสของสารผสมในระบบเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-เลด นิกเกิลในโอเบต ($x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$; $x=0.4-0.9$) ที่เตรียมจากเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ 10 °ซ / นาที ในครุชีเบิลลูมินา 2 ชั้น จากนั้นเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100-1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำมาตรวจสอบการก่อเกิดเฟสเพอร์อฟสไกต์ โครงสร้างผลึกและแลตทิซพารามิเตอร์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ณ อุณหภูมิห้อง ดังรูปที่ 5.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$; $x=0.4-0.9$



รูปที่ 5.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$; $x=0.4-0.9$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 – 1250 °ซ ใช้ระยะเวลาในการเผาแช่นาน 4 ชั่วโมง

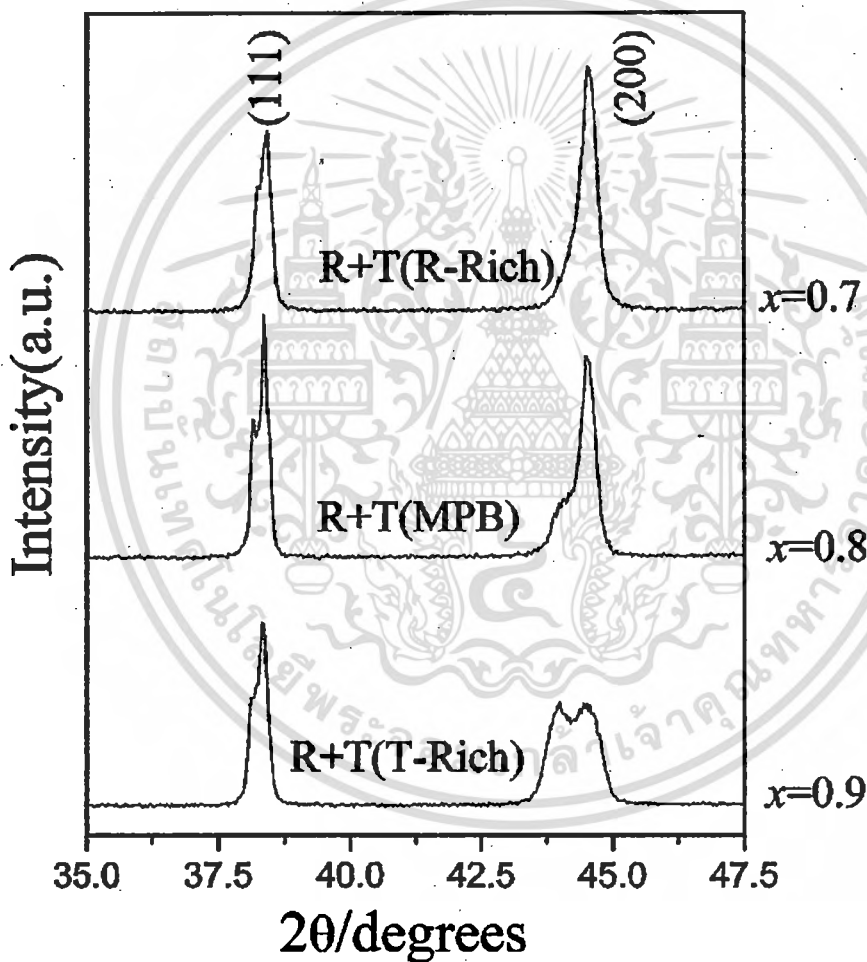
จากรูปที่ 5.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงถึง โครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไกต์ใน ทุกอัตราส่วน ซึ่งสังเกตได้จากการไม่พบเฟสแปลกปลอมของเฟสไพโรคลอร์ (pyrochlore) หรือ เฟสอื่นๆ เนื่องจากสมมาตรผลึกของ PNN ที่อุณหภูมิห้องเป็นเฟสคิวบิก $Pm3m$ โดยมีแลตทิซพารามิเตอร์ $a=4.031 \text{ \AA}$ และเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นเฟสทรอมโบฮีดรอลเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า -120 องศาเซลเซียส ส่วน PZT มีโครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิห้องเป็นเฟสเททราโกนอล ดังนั้นเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วน x สมมาตรผลึกของระบบจึงเกิดการเปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของ PZT และการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิคูรี (T_c)

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของพีค (200) และ (220) ของเซรามิกในระบบ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$ เมื่อ $x=0.4$ 0.5 และ 0.6 ที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในรูป 5.2 ปรากฏว่าไม่พบการแยกออกของพีค (200) ส่วนพีค (220) ที่อัตราส่วน $x=0.4$ มีลักษณะเป็นพีคเดี่ยว ไม่มีการแยกออกซึ่งแสดงถึงเฟสหลักในอัตราส่วนนี้มีสมมาตรแบบคิวบิก แต่อย่างไรก็ตาม พบการแยกออกของพีค (220) อย่างชัดเจน ที่อัตราส่วน $x=0.5$ และ 0.6 ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของผลึกกลายเป็นสมมาตรแบบทรอมโบฮีดรอล (คิวบิกเสมือน) นอกจากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ PZT ให้มีอัตราส่วนมากกว่า $x=0.6$ พบว่าพีค (111) และ (200) เกิดการแยกออกเช่นเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 5.3 ซึ่งพีค (200) มีการแยกออกอย่างเห็นได้ชัดในอัตราส่วน $x=0.9$ แสดงถึงเฟสเททราโกนอลที่มีความเสถียรในระบบที่มี PZT ในปริมาณมาก



รูปที่ 5.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของพีค (200) และ (220) ของเซรามิกในระบบ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$; $x=0.4-0.6$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1100 - 1250$ °ซ ใช้ระยะเวลาในการเผานาน 4 ชั่วโมง

ในเซรามิก $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$ อัตราส่วน $x=0.8$ พบการแยกออกของพีค (111) แสดงถึงการเกิดเฟสรวมโบฮีครอลและเฟสเทอร์โกนอลอยู่ร่วมกัน ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงจากเฟสรวมโบฮีครอลไปเป็นเฟสเทอร์โกนอลนั้น ควรจะเกิดในช่วงบริเวณอัตราส่วน $x=0.7-0.9$ ที่อัตราส่วน $x=0.7$ เป็นบริเวณแนวรอยต่อเฟส (MPB) ที่มีเฟสรวมโบฮีครอลเป็นเฟสหลัก (R-rich) และที่อัตราส่วน $x=0.9$ เป็นบริเวณแนวรอยต่อเฟส (MPB) ที่มีเฟสเทอร์โกนอลเป็นเฟสหลัก (T-rich) ในที่นี้จะไม่พิจารณาถึงการเกิดเฟสโมโนคลินิกที่เกิดบริเวณแนวรอยต่อ (MPB) ของ PZT [18] หรือ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ และเฟสอโรธอมบิกที่พบใน $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$. เนื่องจากเฟสโมโนคลินิกหรือเฟสอโรธอมบิกนี้อาจพบได้ในบริเวณแนวรอยต่อเฟสในระบบ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$ อัตราส่วน $x=0.7-0.9$ เช่นเดียวกัน



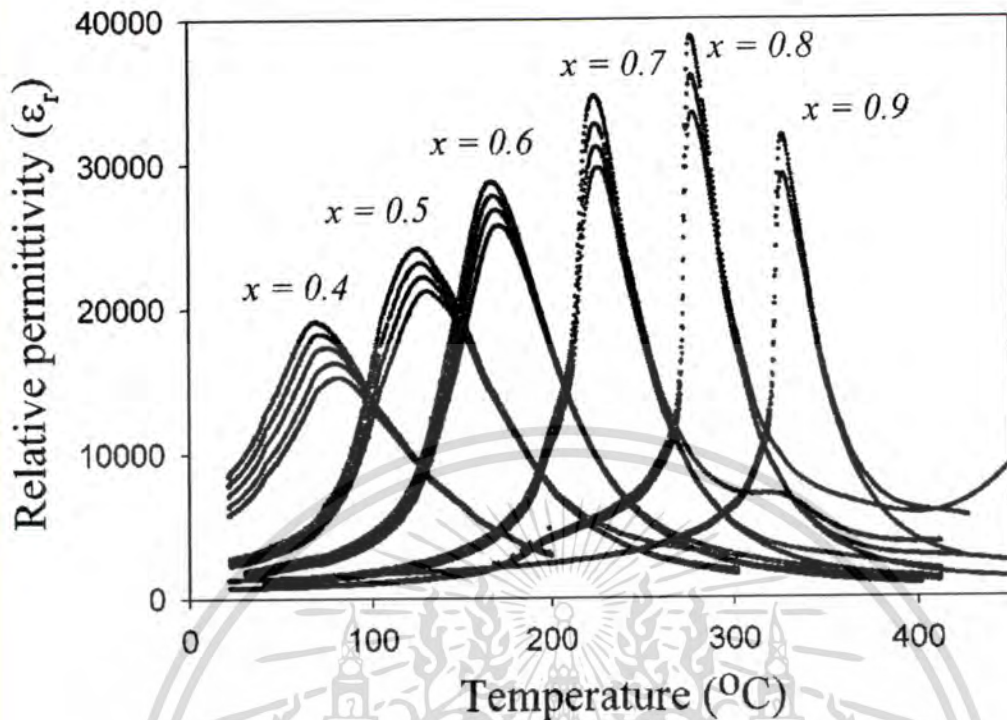
รูปที่ 5.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของพีค (111) และ (200) ของเซรามิกในระบบ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$; $x=0.4-0.6$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1100 - 1250$ °ซ ใช้ระยะเวลาในการเผานาน 4 ชั่วโมง

5.1.2 สมบัติไดอิเล็กทริก

การวัดสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องถึง 450 °C เพื่อศึกษาหาอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกและผลของ PZT ต่อค่าไดอิเล็กทริกของเซรามิก ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) เทียบกับอุณหภูมิ ที่ความถี่ต่างๆ ของเซรามิก xPZT-(1-x)PNN เมื่อ $x=0.4-0.9$ แสดงในรูปที่ 5.4 พิจารณาอุณหภูมิที่มีค่า ϵ_r มากที่สุด (T_{max}) ที่ความถี่ 10 kHz พบว่า T_{max} มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่ออัตราส่วน x มากขึ้น ที่อัตราส่วน $x=0.4-0.6$ เซรามิกแสดงสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งสังเกตจากพิกความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) เทียบกับอุณหภูมิ มีลักษณะเป็นพีกฐานกว้าง รวมถึง T_{max} ที่มีค่ามากขึ้นเมื่อความถี่สูงขึ้น อย่างไรก็ตาม การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มากที่สุดยังคงสังเกตได้

การเปลี่ยนแปลงจากรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นพบเมื่อมีการเพิ่มปริมาณ PZT จากอัตราส่วน $x=0.7-0.9$ ซึ่งสามารถยืนยันได้จากอันดับการเปลี่ยนเฟส มีการเข้าใกล้การเปลี่ยนเฟสอันดับหนึ่ง และการแสดงพฤติกรรมของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่ลดลง ซึ่งแสดงพิกที่แคบลงบริเวณอุณหภูมิเข้าใกล้ T_{max} จากข้อมูลเหล่านี้ ทำให้การเปลี่ยนแปลงระหว่างรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติสามารถสังเกตได้อย่างชัดเจน เมื่อเพิ่มอัตราส่วน PZT เป็น $x=0.7$ นอกจากนั้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และ T_{max} ยังมีค่าเพิ่มมากขึ้น เมื่ออัตราส่วน PZT มากขึ้นเป็น $x=0.8$ พิกความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) เทียบกับอุณหภูมิ มีลักษณะเป็นพีกแหลม แสดงค่า ϵ_r ของเซรามิกสูงถึง 36000 ที่ 10 kHz รูปที่ 5.5 แสดงการเปรียบเทียบของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) เทียบกับอุณหภูมิ ของเซรามิกในระบบ xPZT-(1-x)PNN เมื่อ $x=0.5$ 0.7 และ 0.8 ที่ความถี่ 10 kHz และ 100 kHz

เซรามิกในระบบ xPZT-(1-x)PNN เมื่อ $x=0.5$ ที่ 100 Hz มี T_{max} เท่ากับ 125.6 องศาเซลเซียส เมื่อความถี่สูงขึ้นที่ 100 kHz พบว่า T_{max} มีค่าสูงขึ้น 5.2 องศาเซลเซียส เป็น 130.8 องศาเซลเซียส และค่า ϵ_r มีค่าสูงขึ้นจาก ๓ อุณหภูมิห้องมีค่าเท่ากับ 2830 ที่ 100 Hz เป็น 24200 ที่ 1 kHz ที่ T_{max} รวมทั้งค่า ϵ_r ที่สูงสุด มีค่าลดลงเมื่อความถี่มีค่าสูงขึ้น การกระจายตัวของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_{max} นั้นบ่งชี้ถึงพฤติกรรมของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่เพิ่มสูงขึ้น อันเนื่องมาจากเวลาในการกลับขั้วของโดเมนขนาดเล็กที่ต่างกัน สำหรับอัตราส่วน $x=0.7$ และ 0.8 สามารถพิสูจน์ถึงการเปลี่ยนเฟส 2 ขั้นตอนได้ พิจารณาอุณหภูมิระหว่าง 190-200 องศาเซลเซียส ($T_{Rhom-Tetra}$) เกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟสอโรมโบฮีดรอลกลายเป็นเฟสเทตระโกนอล ซึ่งเกิดขึ้นในทั้ง 2 อัตราส่วน และการเปลี่ยนแปลงจากเฟสเทตระโกนอลเป็นเฟสคิวบิก (พาราอิเล็กทริก) เกิดที่บริเวณอุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส และ 227 องศาเซลเซียส สำหรับ $x=0.7$ และ 0.8 ตามลำดับ โดยที่การเปลี่ยนเฟสจากเฟสอโรมโบฮีดรอลเป็นเฟสเทตระโกนอล ในอัตราส่วน $x=0.8$ มีความชัดเจนมากกว่าที่เกิดในอัตราส่วน $x=0.7$ ซึ่งสอดคล้องกับปรากฏการณ์ที่เกิดในผลึกเดี่ยวของ $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ - $PbTiO_3$ [19] $PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ - $PbTiO_3$ [20] และ $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ - $PbTiO_3$ [21].



รูปที่ 5.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) เทียบกับอุณหภูมิ ของเซรามิก ในระบบ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$; $x=0.4-0.9$ ที่ความถี่ 100Hz 1 kHz 10 kHz และ 100 kHz

การเปลี่ยนพฤติกรรมจากรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ นั้นสามารถพบได้ในสารละลายของแข็ง $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$ เมื่อ $x=0.7-0.9$ ดังได้กล่าวมาแล้ว ในรูปที่ 5.4 5.5(b) และ 5.5(c) การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) อย่างรวดเร็ว (บริเวณ $T_{\text{start NR}}$) ในรูปที่ 5.5 นั้นแสดงถึงการเริ่มต้นของการเปลี่ยนแปลงจากเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งบริเวณอุณหภูมิหลังอุณหภูมิ $T_{\text{finish NP}}$ จะพบว่าเซรามิกแสดงสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก อันเป็นการบ่งชี้ถึงการเสร็จสิ้นของการเปลี่ยนแปลงเฟสเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกหลังอุณหภูมิ $T_{\text{finish NP}}$ ดังกล่าว เมื่อพิจารณาในแต่ละอัตราส่วน ที่อัตราส่วน $x=0.7$ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 212 องศาเซลเซียส ยังไม่พบความแตกต่างของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่ความถี่ต่างกัน หมายถึงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ไม่มีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับความถี่ จนกระทั่งเมื่ออุณหภูมิมากกว่า 218 องศาเซลเซียส จึงพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) มีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับความถี่อย่างมาก ที่ความถี่ต่างกันค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ก็มีค่าต่างกัน ซึ่งสามารถอนุมานได้ว่า ที่ 212 องศาเซลเซียส $0.7\text{PZT}-0.3\text{PNN}$ เริ่มมีการเปลี่ยนจากเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และการเปลี่ยนแปลงนั้นเสร็จสิ้นที่อุณหภูมิเท่ากับ 218 องศาเซลเซียส โดยความ

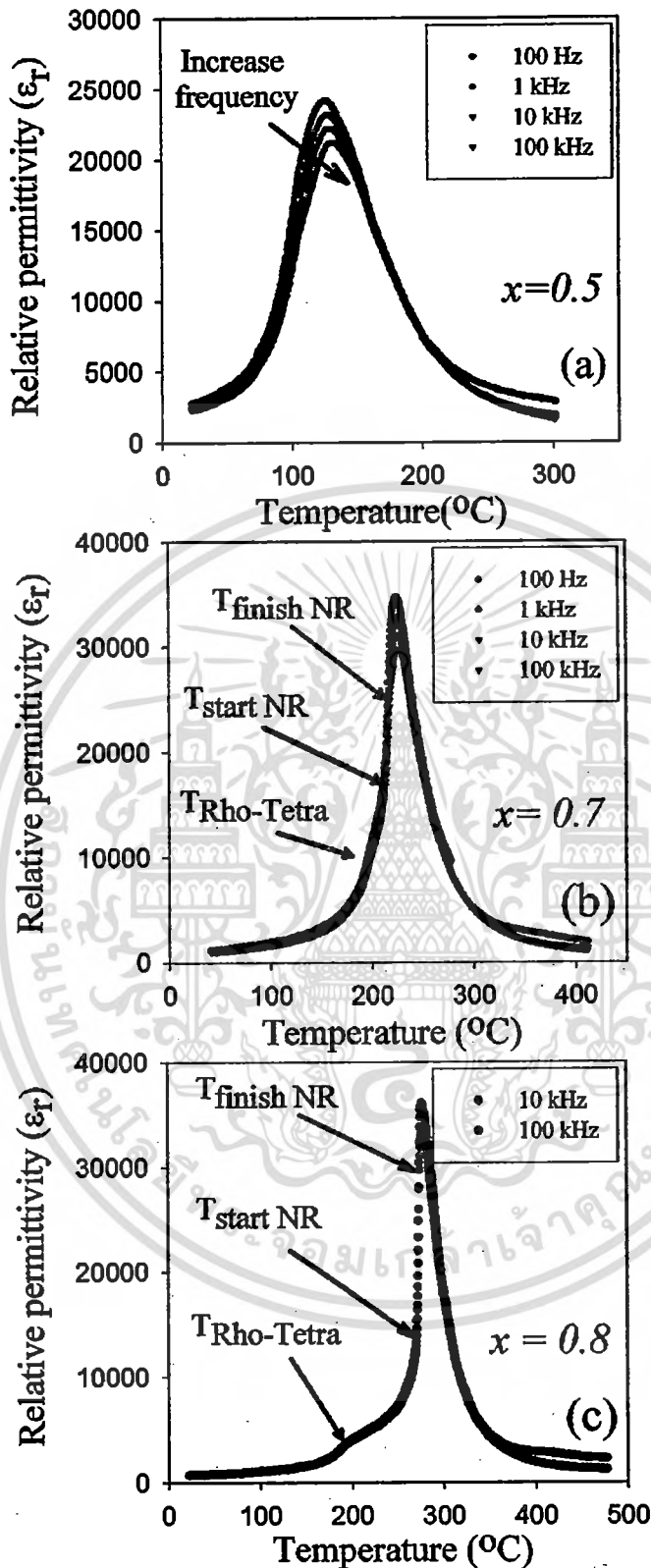
แตกต่างระหว่างอุณหภูมิ $T_{start\ NR}$ และ $T_{finish\ NP}$ มีค่าประมาณ 6 องศาเซลเซียส 5 องศาเซลเซียส และ 4 องศาเซลเซียส สำหรับ อัตราส่วน $x=0.7$ 0.8 และ 0.9 ตามลำดับ ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวแสดงถึงผลของการเพิ่มอัตราส่วน PZT ที่มีผลทำให้ความเสถียรของสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกลดลง

อัตราส่วน $x=0.9$ (รูปที่ 5.4) แสดงพิกของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) ที่มีฐานกว้าง บริเวณอุณหภูมิเข้าใกล้ T_{max} พบว่ามีความแตกต่างกันของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) ขึ้นกับความถี่เล็กน้อย และมีการเปลี่ยนเฟสอันดับหนึ่งบริเวณอุณหภูมิต่ำกว่า T_{max} ซึ่งลักษณะดังกล่าว แสดงถึงการกลับขั้วนั้นเกิดขึ้นอย่างเสถียรอันเนื่องมาจากขั้วมีขนาดใหญ่ ทั้งนี้ โครงสร้างผลึกและสมบัติไดอิเล็กทริกของแต่ละอัตราส่วน ได้แสดงไว้ในตารางที่ 5.1

รูปที่ 5.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงสุด ($\epsilon_{r,max}$) และ T_{max} เทียบกับอัตราส่วนโดยโมลของ PZT (x) กราฟเส้นตรงที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง T_{max} และ x แสดงถึงความสามารถในการสร้างสารละลายของแข็งระหว่าง PZT กับ PNN ได้เป็นอย่างดี ซึ่ง T_{max} ของ PZT และ PNN เท่ากับ 390 และ -120 องศาเซลเซียส ตามลำดับ สามารถนำมาใช้คำนวณเพื่อหาค่า T_{max} ของสารละลายของแข็งในทางทฤษฎีได้ จากสมการที่ 5.1 ซึ่งสารละลายของแข็งที่เตรียมได้สามารถคาดเดาได้ว่าจะมี T_{max} ที่มีค่าอยู่ระหว่าง -120 – 390 องศาเซลเซียส

$$T_{max} = x(390\text{ }^{\circ}\text{C}) + (1-x)(-120\text{ }^{\circ}\text{C}) \quad (5.1)$$

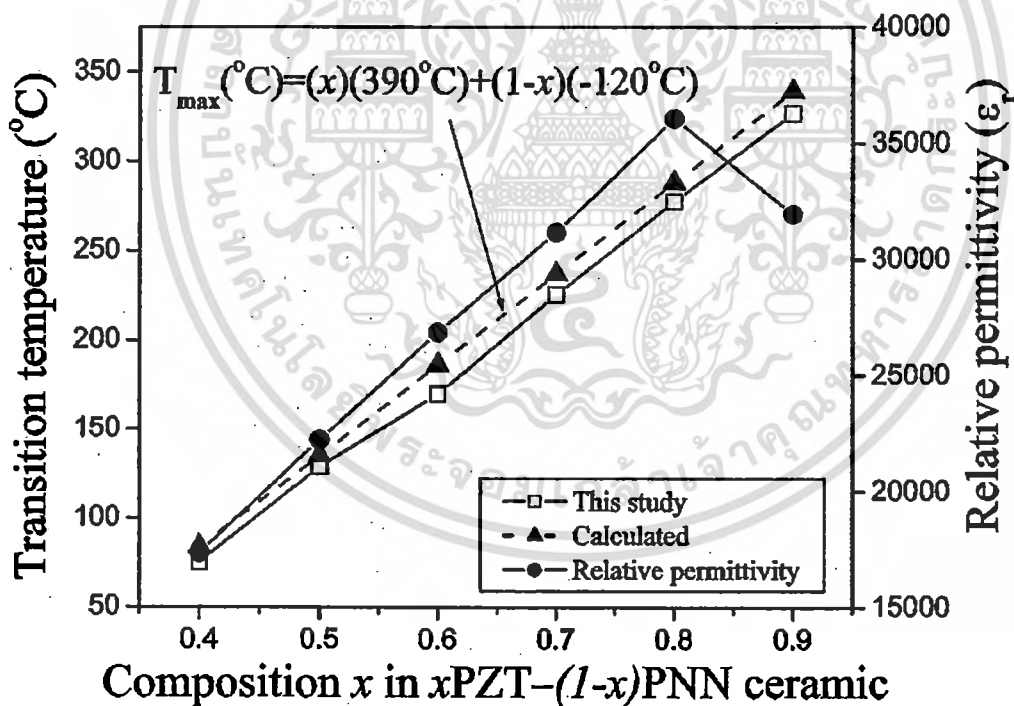
อัตราส่วน 0.8PZT-0.2PNN ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่บริเวณแนวรอยต่อเฟส (MPB) จากรูปที่ 5.6 พบว่า เซรามิกที่อัตราส่วนดังกล่าวนี้มีค่า $\epsilon_{r,max}$ จากทุกอัตราส่วนที่มากที่สุดเท่ากับ 36000 ที่ 277 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 10 kHz ซึ่งสอดคล้องกับผลการคำนวณจากสมการที่ 5.1 ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่จะเตรียมสารละลายของแข็งในระบบ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$ ให้มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสในช่วง -120 – 390 องศาเซลเซียสได้ โดยการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของ PZT ในระบบ



รูปที่ 5.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) เทียบกับอุณหภูมิ ของเซรามิก ในระบบ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$ เมื่อ $x=0.5$ 0.7 และ 0.8 ที่ความถี่ 100 Hz - 100 kHz

ตารางที่ 5.1 แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของระบบ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$ (C, cubic; R, rhombohedral; T, tetragonal).

Composition x	Crystal structure	T_m (°C) at 10 kHz	Relative permittivity at 25 °C	Relative permittivity at T_{max}	$\tan \delta$ at 25 °C	$\tan \delta$ at T_m	δ_γ
$x=0.4$	C	75.4	7500	17 500	0.062	0.036	29.5
$x=0.5$	R	128.9	2500	22 000	0.042	0.024	24.4
$x=0.6$	R	169.7	1600	27 000	0.042	0.018	22.4
$x=0.7$	R-rich	225.5	1060	31200	0.029	0.025	14.0
$x=0.8$	R+T	277.4	835	36000	0.011	0.047	10.2
$x=0.9$	T-rich	326.7	950	32000	0.005	0.182	8.6



รูปที่ 5.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ที่สูงสุด ($\epsilon_{r,max}$) และ T_{max} ทางทฤษฎีและจากการทดลอง เทียบกับอัตราส่วน โดยโมลของ PZT(x) ที่ความถี่ 10 kHz

การเปลี่ยนเฟสอันดับหนึ่งของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ ซึ่งจะมีการจะมีการเปลี่ยนแปลงเฟสระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกกับพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมิแน่นอน θ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่เรียกว่า อุณหภูมิคูรี (Currie temperature; T_c) ซึ่งกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิจะมีลักษณะเป็นพีกแหลม θ อุณหภูมิคูรี เป็นที่ทราบกันดีว่าสามารถนำกฎของ Curie-Weiss ดังสมการที่ 5.2 มาใช้อธิบายได้

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{T - \theta}{C} \quad (5.2)$$

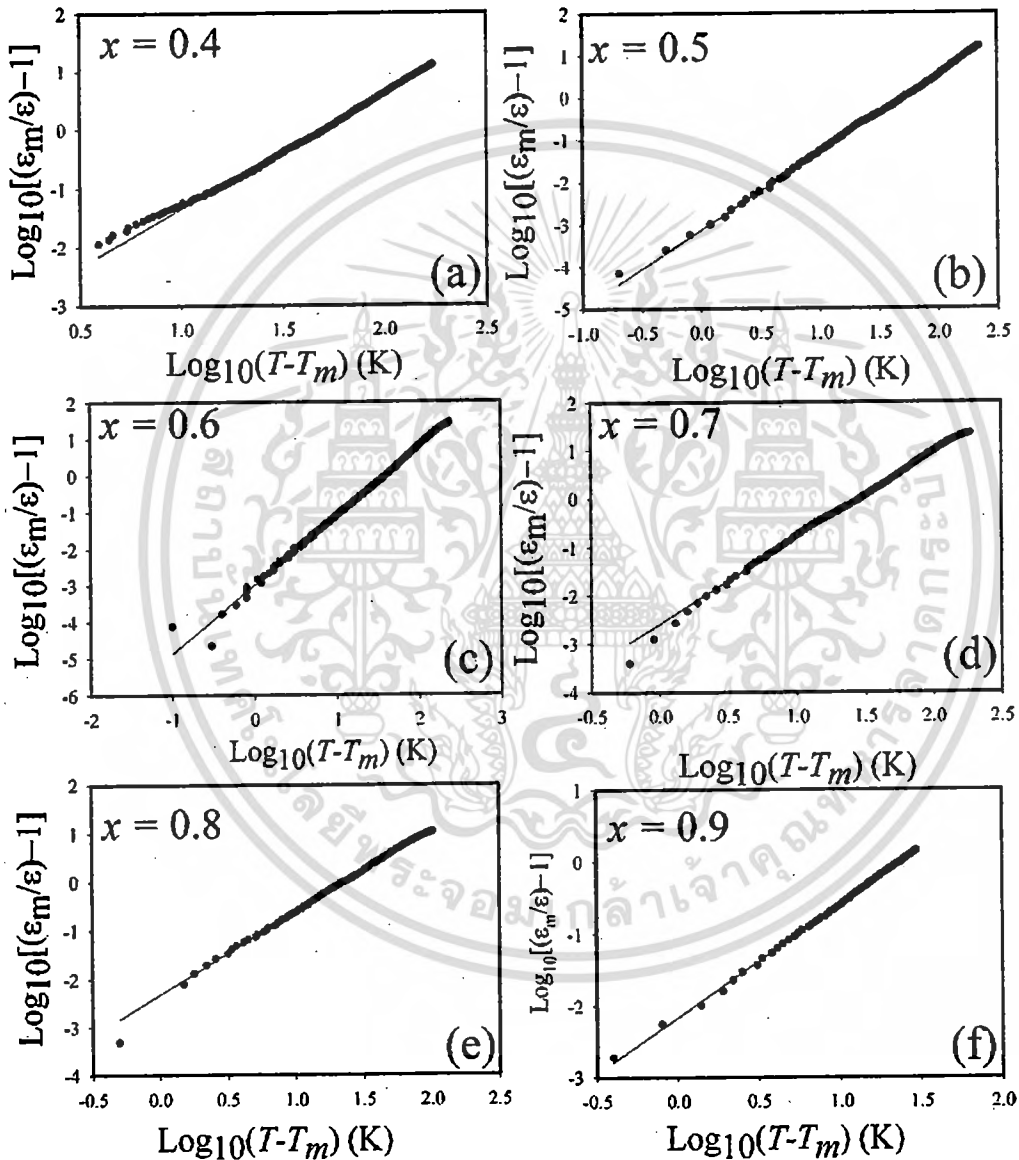
เมื่อ θ คือ อุณหภูมิคูรี และ C คือค่าคงที่คูรี การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกหลังอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) นั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิ มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสในช่วงกว้าง เป็นการเปลี่ยนเฟสอันดับสอง (second-order) จึงใช้ความสัมพันธ์ควอดราติก (simple quadratic law) ดังสมการที่ 5.3

$$\frac{\epsilon'_m}{\epsilon'(f, T)} = 1 + \frac{(T - T_m(f))^\gamma}{2\delta_f^2} \quad (1 \leq \gamma \leq 2) \quad (5.3)$$

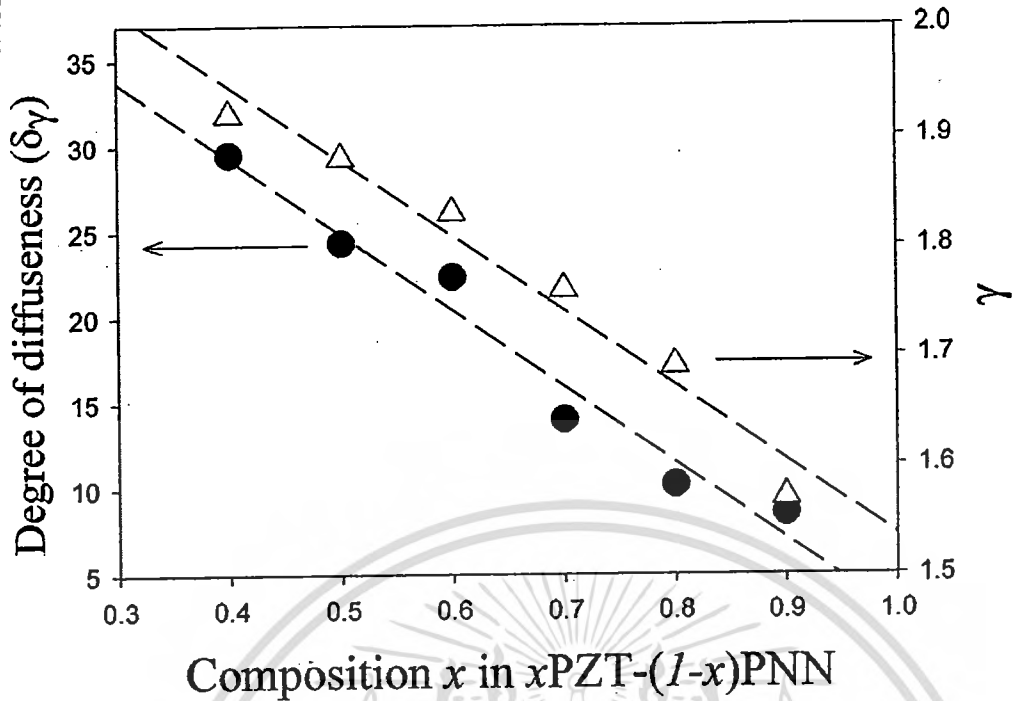
เมื่อ ϵ'_m คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มากที่สุด ณ อุณหภูมิ $T = T_m(f)$ ค่าพารามิเตอร์ γ จะแสดงสมบัติความเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) เมื่อพารามิเตอร์ γ มีค่าเท่ากับ 1 ความสัมพันธ์ตามสมการ 5.3 จะแสดงถึงสมบัติความเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) ซึ่งเป็นไปตามกฎของ Curie-Weiss แต่เมื่อพารามิเตอร์ γ มีค่าเท่ากับ 2 จะเป็นความสัมพันธ์แบบควอดราติก (quadratic relationship) รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกจำนวนมากสามารถใช้อธิบายตามสมการที่ 5.3 ภายได้ γ มีค่าเท่ากับ 2 ได้เป็นอย่างดี ส่วนพารามิเตอร์ δ_f จะแสดงถึงค่าพารามิเตอร์การกระจาย (degree of diffuseness) ในสารละลายของแข็งระหว่างสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) กับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) ซึ่งพารามิเตอร์ δ_f และ γ นั้นเป็นค่าคงที่ที่มีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับองค์ประกอบและโครงสร้างของสาร พารามิเตอร์ δ_f สามารถหาได้จากความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ϵ'_m / ϵ' กับ $(T - T_m)^2$ ซึ่งควรเป็นกราฟเส้นตรง

พารามิเตอร์ δ_f ของเซรามิก $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$ แสดงในรูปที่ 5.7 ซึ่งพบว่า ค่า δ_f และ γ นั้นมีค่าลดลงเมื่ออัตราส่วน PZT มีค่ามากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 5.8 ความสัมพันธ์ที่เข้าใกล้ความเป็นเส้นตรงพบได้ในระบบ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$ ซึ่งแสดงถึงการสามารถสารละลายของแข็งในระบบนี้ได้อย่างดี การเปลี่ยนเฟสที่เกิดขึ้นในอุณหภูมิช่วงกว้าง ที่อัตราส่วน $x=0.4$ แสดงถึงธรรมชาติ

ของ PNN ที่มีสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ในขณะที่เพิ่มปริมาณ PZT ให้สูงขึ้น สารละลายของแข็งในระบบนี้ จะแสดงสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกลดลง เป็นผลอันเนื่องมาจากการเข้าแทนที่ของไอออนเชิงซ้อน $(Zr_{1/2}Ti_{1/2})^{4+}$ ในตำแหน่ง B-site ของไอออนเชิงซ้อน $(Ni_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$ ทำให้เกิดความเป็นเนื้อเดียวกันขององค์ประกอบมากขึ้น ดังเช่นที่พบได้ในผลึก $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ ซึ่งพบว่าเกิดโดเมนขนาดใหญ่มากขึ้นเป็นผลให้เฟสควิบิกเสมือนหายไป



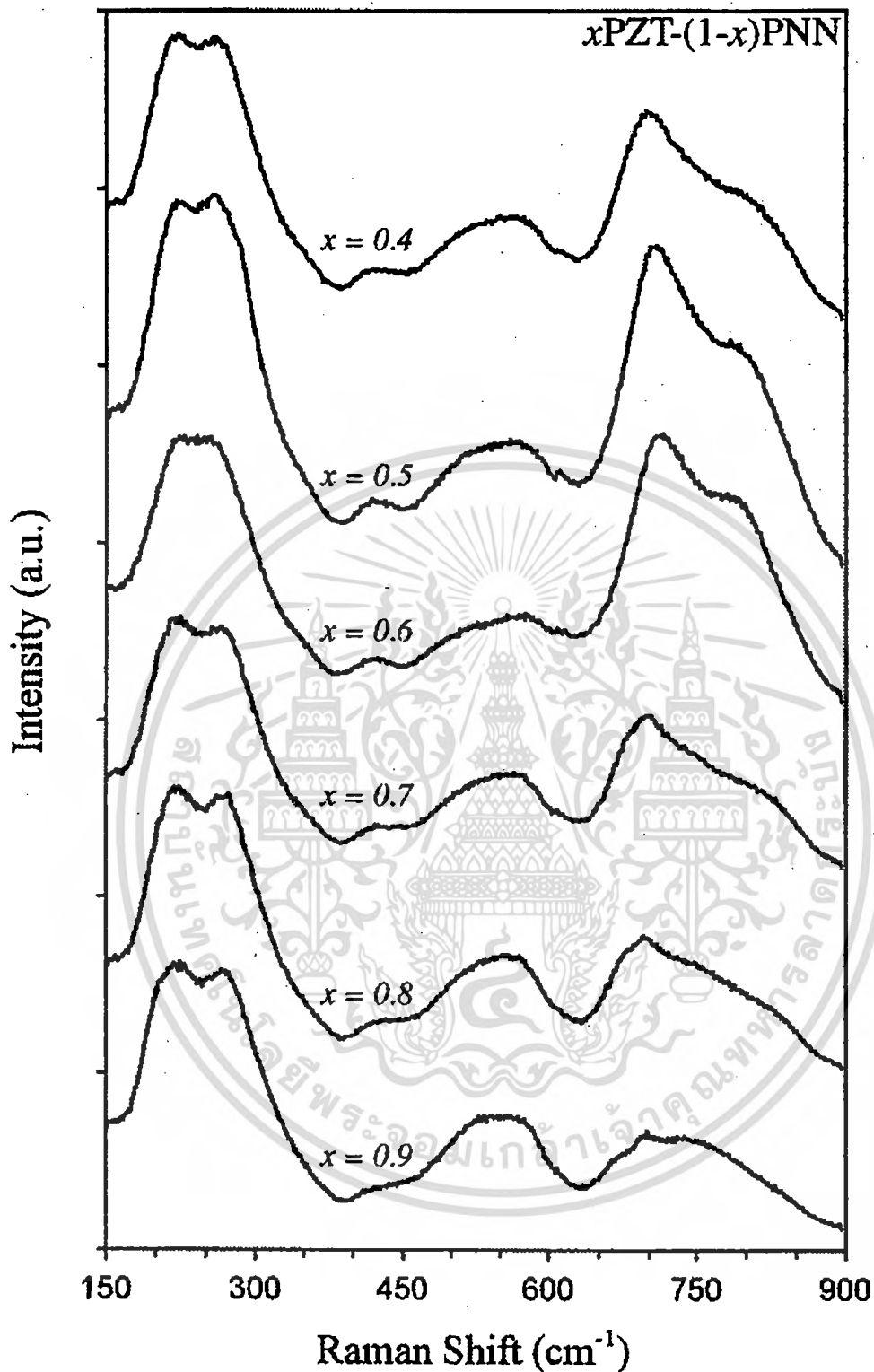
รูปที่ 5.7 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log[(\epsilon_m/\epsilon)-1]$ กับ $\log(T-T_m)$ ตามกฎ Curie-Weiss ของเซรามิกในระบบ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$ เมื่อ $x=0.4-0.9$



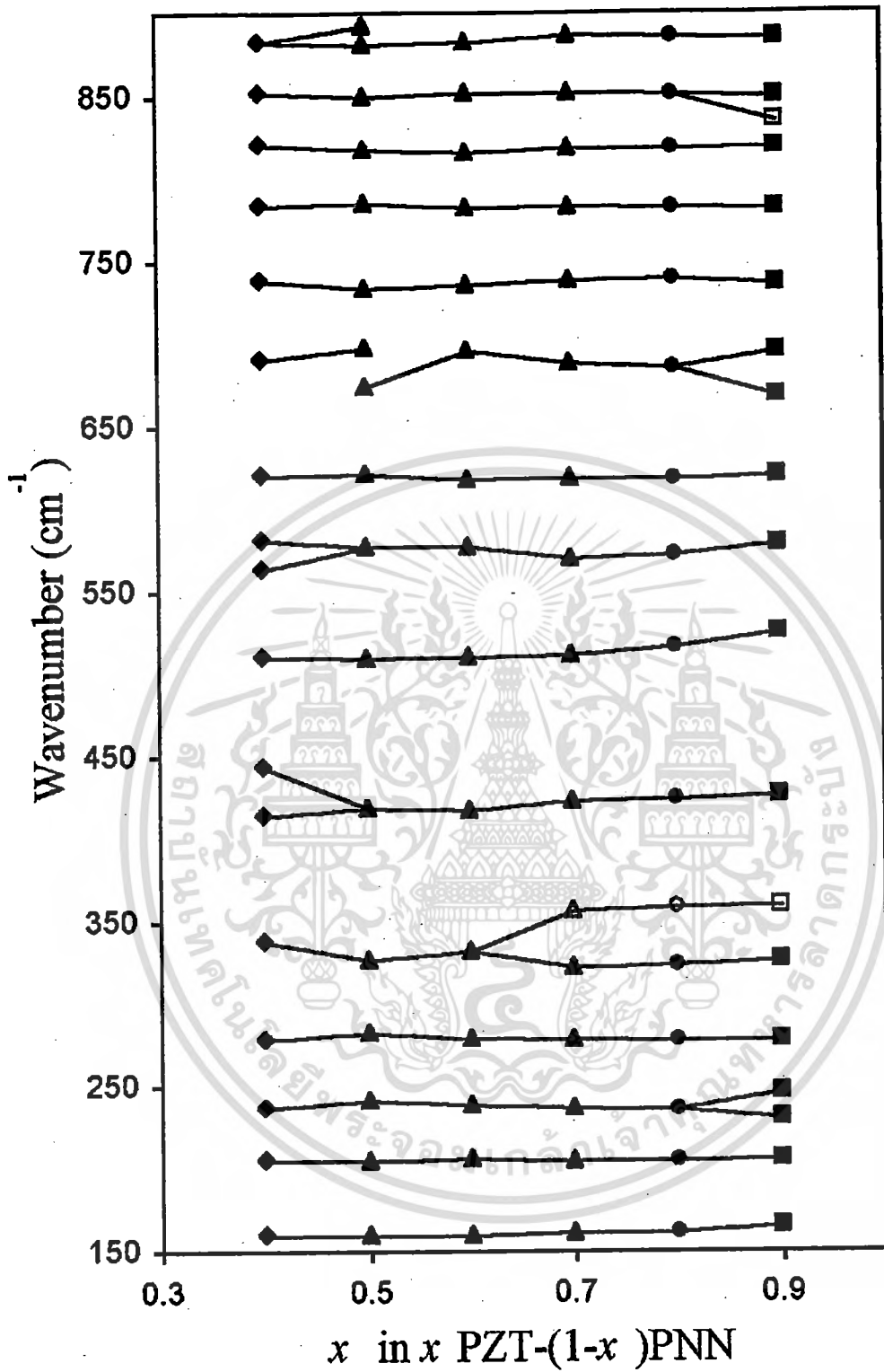
รูปที่ 5.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง γ และ พารามิเตอร์การกระจาย ($\delta\gamma$) เทียบกับ อัตราส่วน (x) ของเซรามิกในระบบ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$ เมื่อ $x=0.4-0.9$

5.1.3 ผลการวิเคราะห์เซรามิกโดยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี

เมื่อผลจากการเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และสมบัติไดอิเล็กทริกได้ชี้ให้เห็นถึงการเปลี่ยนเฟสที่เกิดขึ้นเมื่ออัตราส่วน PZT เปลี่ยนไป เป็นเหตุให้เทคนิครามานสเปกโตรสโคปีถูกนำมาใช้ตรวจสอบเพื่อยืนยันการเปลี่ยนเฟสที่เกิดขึ้น รูปที่ 5.9 แสดงรามานสเปกตรัมของเซรามิกในระบบ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$ เมื่อ $x=0.4-0.9$ แต่ละสเปกตรัมจะผ่านการวิเคราะห์ผลโดยโปรแกรม Bruker Optics OPUS จากนั้นใช้ Lorentz-Gauss peak shape parameters และเทคนิค Levenberg-Marquardt refinement ในการวิเคราะห์ข้อมูล ซึ่งผลการวิเคราะห์ตำแหน่งของพีกในแต่ละอัตราส่วนแสดงในรูปที่ 5.10 แต่ละพีกบ่งบอกถึงความถี่ที่ก่อให้เกิดการสั่น ตำแหน่งของการเกิดพีกและความเข้มพีก ขึ้นอยู่กับชนิดของพันธะระหว่างอะตอมในวัสดุ รูปแบบของการเกิดพีกในอัตราส่วน $x=0.4-0.5$ นั้นมีความแตกต่างเกิดขึ้น พบว่าเกิดการหายไปของพีกที่เลขคลื่นเท่ากับ 440 และ 560 cm^{-1} อีกทั้งปรากฏพีกที่เลขคลื่นเท่ากับ 675 และ 890 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนเฟสในระบบ ปรากฏการณ์ที่คล้ายคลึงกันนี้พบในอัตราส่วน $x=0.7-0.8$ พีกที่เลขคลื่นเท่ากับ 350 cm^{-1} เริ่มปรากฏในอัตราส่วน $x=0.7$ และมีความเข้มเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนเพิ่มขึ้น เป็นการแสดงถึงการเริ่มเปลี่ยนเฟส และการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นอีกครั้งเมื่อพีกของรามานสเปกตรัมเกิดการแยกออก ทำให้เกิดพีกเลขคลื่น 250 670 และ 834 cm^{-1} ปรากฏขึ้นเมื่ออัตราส่วนเท่ากับ $x=0.8$



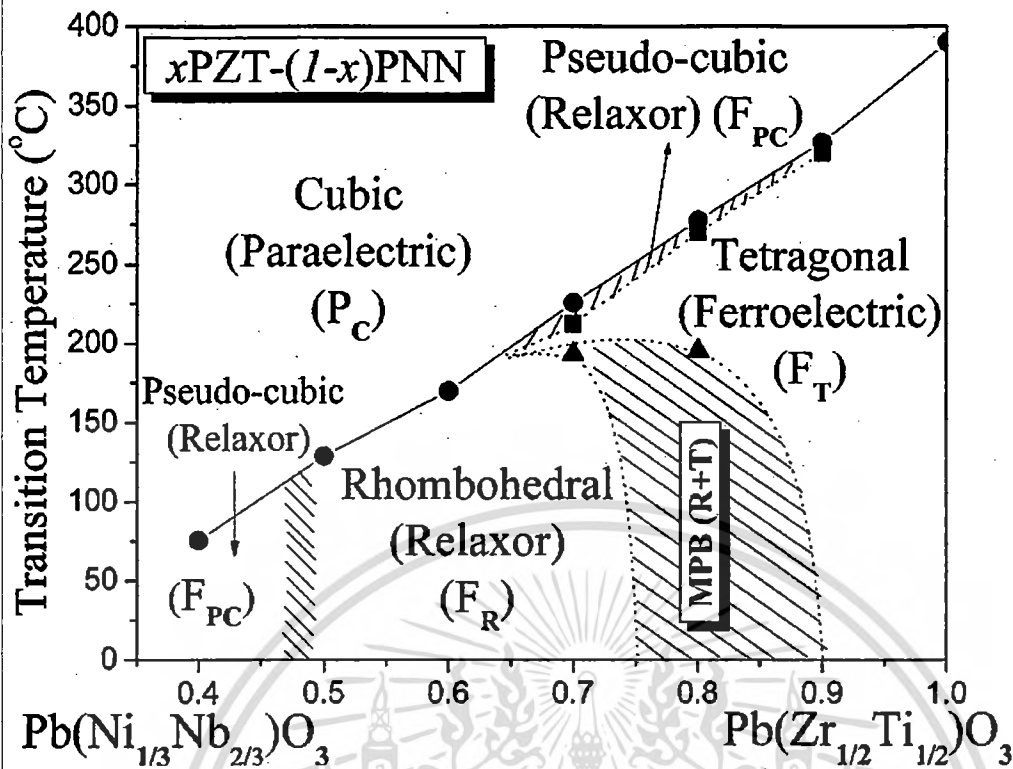
รูปที่ 5.9 แสดงรามานสเปกตรัมของเซรามิกในระบบ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$; $x=0.4-0.9$ ที่ผ่านการเผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิ $1100-1250$ °ซ ใช้ระยะเวลาในการเผาจำนวน 4 ชั่วโมง



รูปที่ 5.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเลขคลื่น (cm^{-1}) กับอัตราส่วน (x) ของเซรามิกในระบบ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$; $x=0.4-0.9$

5.1.4 แผนภาพวิภูภาคของสารละลายของแข็งในระบบ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

เมื่ออ้างอิงถึงผลจากการตรวจสอบการก่อเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ โครงสร้างผลึกและแลตทิซพารามิเตอร์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ณ อุณหภูมิห้อง การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกและเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี เป็นผลให้สามารถสร้างแผนภาพวิภูภาคของสารละลายของแข็งในระบบ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$ ได้ ดังแสดงในรูปที่ 5.11 อุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วน x เพิ่มขึ้น จาก T_{max} เท่ากับ 75 องศาเซลเซียสที่อัตราส่วน $x=0.4$ เพิ่มขึ้นเป็น T_{max} เท่ากับ 340 องศาเซลเซียสที่อัตราส่วน $x=0.9$ โดยความสัมพันธ์เป็นกราฟเข้าใกล้กราฟเส้นตรง แผนภาพวิภูภาคประกอบด้วย 4 เฟส คือ พาราอเล็กทริกคิวบิกที่อุณหภูมิสูง ($Pm3m$) รีแลกเซอร์คิวบิกเสมือน รีแลกเซอร์รอมโบฮีดรอล ($R3m$) และเฟอร์โรอเล็กทริกแบบปกติเททรากอนอล ($P4mm$) ณ อัตราส่วน PZT ต่ำ ที่ $x \leq 0.4$ เกิดเฟสคิวบิกเสมือนที่มีสมบัติริแลกเซอร์เฟอร์โรอเล็กทริก จากนั้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วน PZT เข้าใกล้ 0.5 พบว่าเฟสคิวบิกเสมือนเปลี่ยนไปเป็นเฟสรอมโบฮีดรอล โดยที่เฟสรอมโบฮีดรอลถูกแบ่งจากเฟสเททรากอนอลโดยบริเวณแนวรอยต่อ (MPB) ซึ่งอัตราส่วนใกล้เคียง $x=0.8$ ภายใต้อุณหภูมิต่ำกว่า 277 องศาเซลเซียส ภายในบริเวณนี้มีเฟสร่วมของเฟสรอมโบฮีดรอลและเฟสเททรากอนอล ในระบบของสารที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ส่วนใหญ่ ความกว้างของ MPB จะถูกจำกัดโดยขึ้นอยู่กับการเกิดเฟสที่มีสมมาตรต่ำในการทดลองครั้งนี้ จากรูปที่ 5.11 แสดงบริเวณแนวรอยต่อ (MPB) ในบริเวณกว้าง เนื่องจากการศึกษาครั้งนี้มีข้อจำกัดจากระดับความถี่ของอัตราส่วน เมื่อพิจารณาถึงเทคนิคการเตรียมเซรามิก การเกิดเฟสร่วมในบริเวณแนวรอยต่อเฟส (MPB) นั้นอาจเกิดขึ้นได้เพราะการกระจายตัวของแต่ละองค์ประกอบนั่นเอง ซึ่งความกว้างของบริเวณแนวรอยต่อเฟส (MPB) และสมดุลของเฟสที่อัตราส่วนใกล้เคียงบริเวณแนวรอยต่อเฟส (MPB) ควรได้รับการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป



รูปที่ 5.11 แสดงแผนภาพวิวัฒนาการของระบบ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$; $x=0.4-0.9$

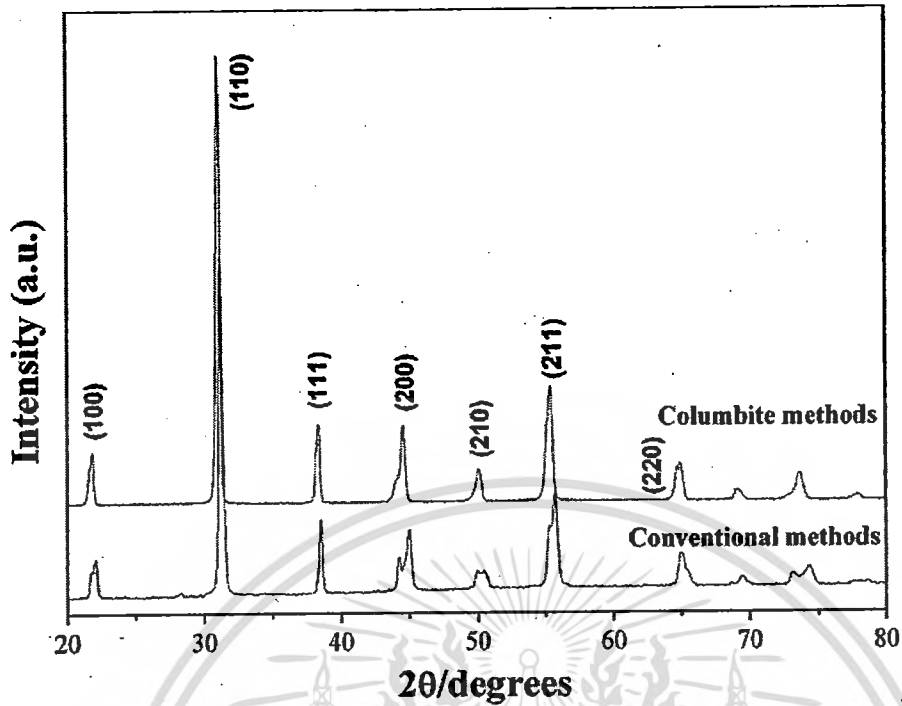
5.2 วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction)

เมื่อศึกษาการเตรียมผงผลึกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-เลดนิกเกิลในโอเบต ($x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$; $x=0.4-0.9$) โดยใช้เทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) เนื่องจากเป็นการหลีกเลี่ยงการเกิดเฟสแปลกปลอมของเฟสไพโรคลอร์ซีนในระบบ เมื่อสามารถสร้างแผนภาพวิวัฒนาการและทราบบริเวณแนวรอยต่อเฟส (MPB) ระหว่างเฟสรอมโบฮีดรอลและเฟสเททราโกนอลแล้ว พบว่าที่อัตราส่วน $x=0.8$ เป็นบริเวณแนวรอยต่อเฟส (MPB) จึงเตรียมสารละลายของแข็งในระบบ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$; $x=0.8$ ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950°C ใช้ระยะเวลาเผาแห้ง 4 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิมัก $20^\circ\text{C}/\text{นาที}$ และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250°C ใช้ระยะเวลาเผาแห้ง 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการศึกษาการก่อเกิดเฟส การเปลี่ยนเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมผงผลึกได้จากเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) ที่มีการเตรียมจากสารนิกเกิลในโอเบต (NiNb_2O_6) และเซอร์โคเนียมไทเทเนต (ZrTiO_4) แล้วนำมาผสมกับ PbO ภายหลังทำให้เกิดสารละลายของแข็งในระบบ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$ และนำไปเปรียบเทียบกับเซรามิกในระบบเดียวกันที่เตรียมได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) ที่นำสารตั้งต้นทั้งหมดมาผสมกันในขั้นตอนเดียวแล้วทำการเผาแคลไซน์และซินเตอร์ที่สถานะเดียวกัน

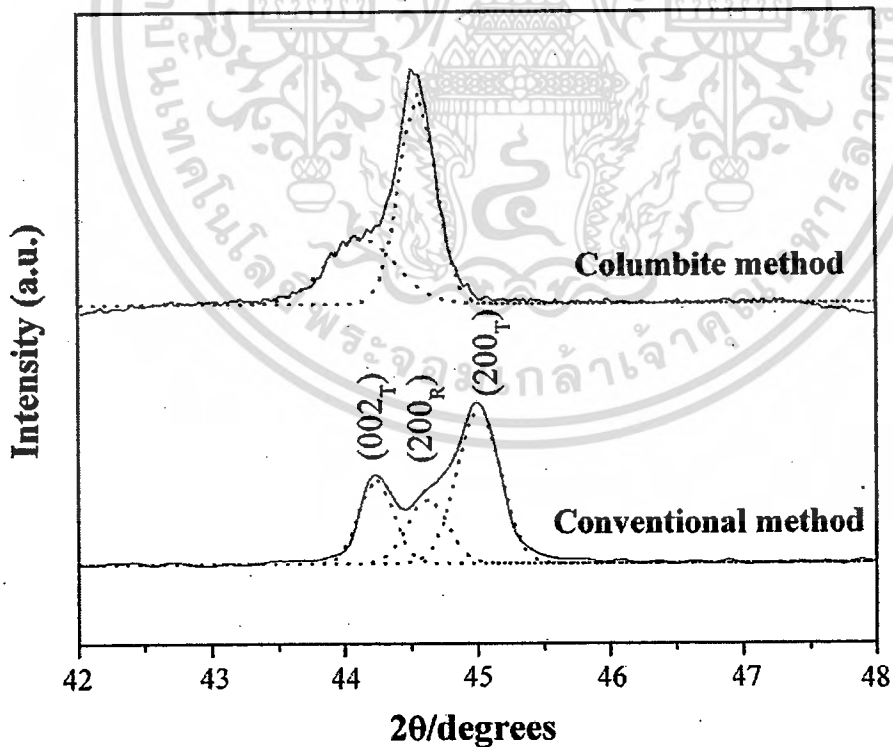
5.2.1 ผลการตรวจสอบการก่อเกิดเฟสและโครงสร้างผลึก

รูปที่ 5.12 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ 0.8PZT-0.2PNN ที่เตรียมโดยผงผลึกจากเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) และปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) แสดงถึงการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ขึ้นในเซรามิกจากทั้งสองวิธี โดยไม่ปรากฏเฟสแปลกปลอมของเฟสไพโรคลอร์ (pyrochlore) แต่หากพิจารณาลักษณะของการเลี้ยวเบน พบว่ามีความแตกต่างระหว่างสองวิธีนี้ เซรามิกจากผงผลึกที่เตรียมโดยเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) จะมีฟีกเดี่ยวที่แหลมและมีความเข้มฟีกมากกว่าการเตรียมโดยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนบริเวณ $2\theta = 42-48^\circ$ ดังแสดงในรูปที่ 5.13 แสดงให้เห็นถึงการซ้อนทับกันของฟีกหลายฟีก จากเฟสเทอร์โกโนอลและเฟสโรมโบฮีดรอล ทำให้ความเข้มฟีกมีค่าสูงขึ้น โดยปกติเฟสโรมโบฮีดรอลจะแสดงฟีก (200) ที่มีลักษณะเป็นฟีกเดี่ยว ไม่มีการแยกออกของฟีกดังเช่นในเฟสเทอร์โกโนอล ในการศึกษาครั้งนี้เซรามิก 0.8PZT-0.2PNN ที่ผงผลึกเตรียมโดยเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) พบการแยกออกของฟีก (200) น้อยกว่าที่พบในปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) ซึ่งเมื่อพิจารณาองค์ประกอบของเฟสโดยใช้การกระจายแบบ Gaussian พบว่าฟีก (200) ของเซรามิกในระบบ 0.8PZT-0.2PNN ที่ผงผลึกเตรียมโดยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) เกิดจากฟีก Gaussian จำนวน 3 ฟีก ซึ่งในเซรามิกที่ผงผลึกเตรียมโดยเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) เกิดจากฟีก Gaussian จำนวน 2 ฟีก จากการซ้อนทับกันของฟีก (200) ของเฟสเทอร์โกโนอลและเฟสโรมโบฮีดรอล ลักษณะที่สังเกตได้ดังกล่าวแสดงถึงอิทธิพลของการใช้เทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) ในการเตรียมผงผลึกที่เป็นผลให้เซรามิกมีเฟสโรมโบฮีดรอลเป็นเฟสหลัก ซึ่งมีความสอดคล้องกับผลการวิจัยในระบบอื่นๆ ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก [22]

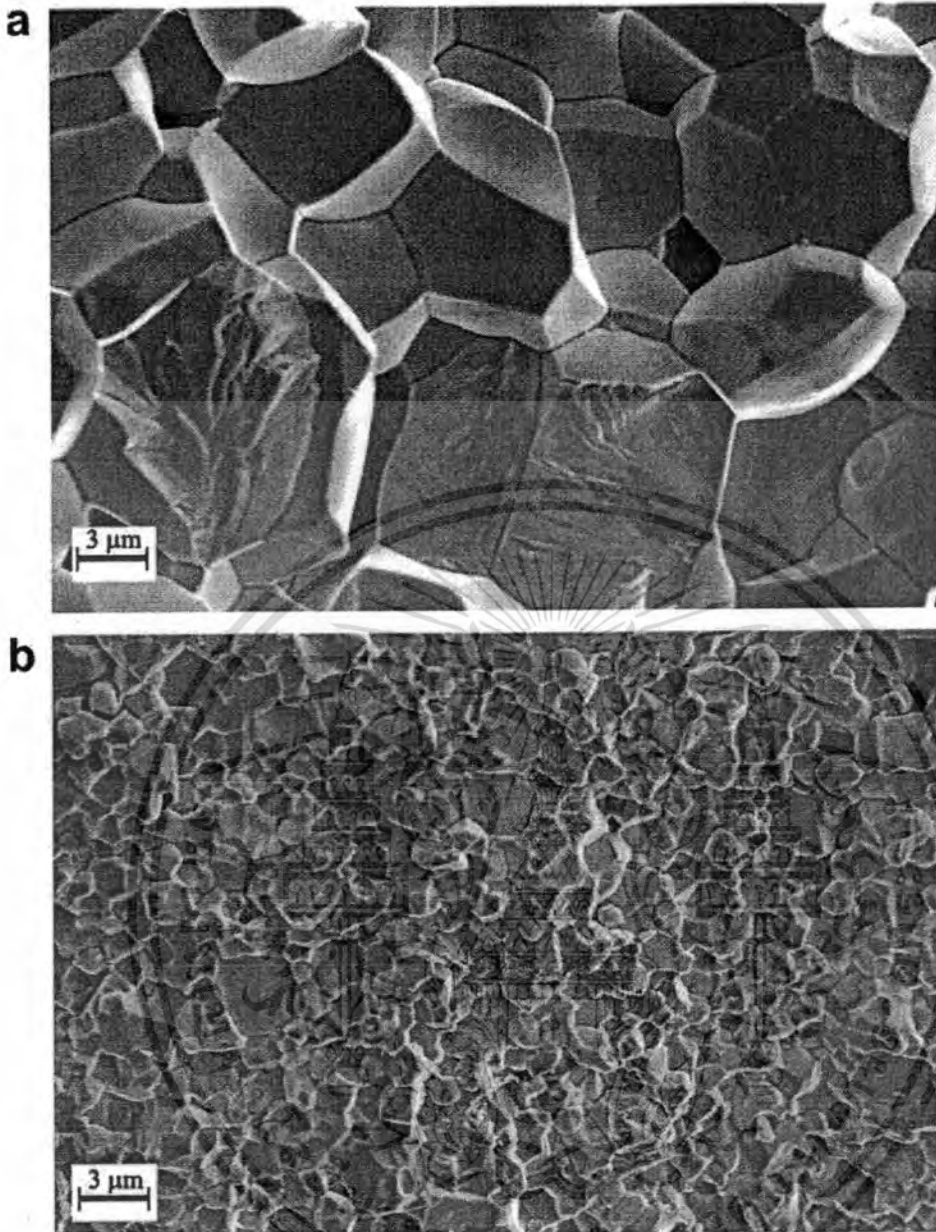
ความหนาแน่นของเซรามิกมีค่าเท่ากับ 7.49 g/cm^3 และ 7.90 g/cm^3 สำหรับเซรามิกที่ผงผลึกเตรียมโดยเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์และปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ตามลำดับ รูปภาพโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของรอยแตกของเซรามิกในระบบ 0.8PZT-0.2PNN แสดงในรูปที่ 5.14 สังเกตได้ว่าปริมาณรูพรุนที่พบในเซรามิกมีความสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่พบ นอกจากนี้ยังพบว่าผงผลึกจากเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์สามารถเตรียมเซรามิกที่มีขนาดเกรนใหญ่กว่าเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากการใช้วิธีจุดตัดบนเส้นตรง (linear intercept method) หาขนาดเกรนจากรูปภาพ พบว่าเกรนมีขนาดเท่ากับ 5.8 และ $2.1 \mu\text{m}$ สำหรับเซรามิกที่ผงผลึกเตรียมโดยเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) และปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) ตามลำดับ ทั้งนี้สามารถอนุมานได้ว่าวิธีการเตรียมผงผลึกที่ต่างกันเป็นผลทำให้เกิดความแตกต่างของความหนาแน่นและขนาดเกรนของเซรามิกในระบบ 0.8PZT-0.2PNN ที่เตรียมได้



รูปที่ 5.12 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก 0.8PZT-0.2PNN ที่เตรียมผงผลึกโดยเทคนิคสารตั้งต้นแบบ โคลัมไบต์ (Columbite precursor) และปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction)



รูปที่ 5.13 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของระบบ 0.8PZT-0.2PNN บริเวณ $2\theta = 42-48^\circ$

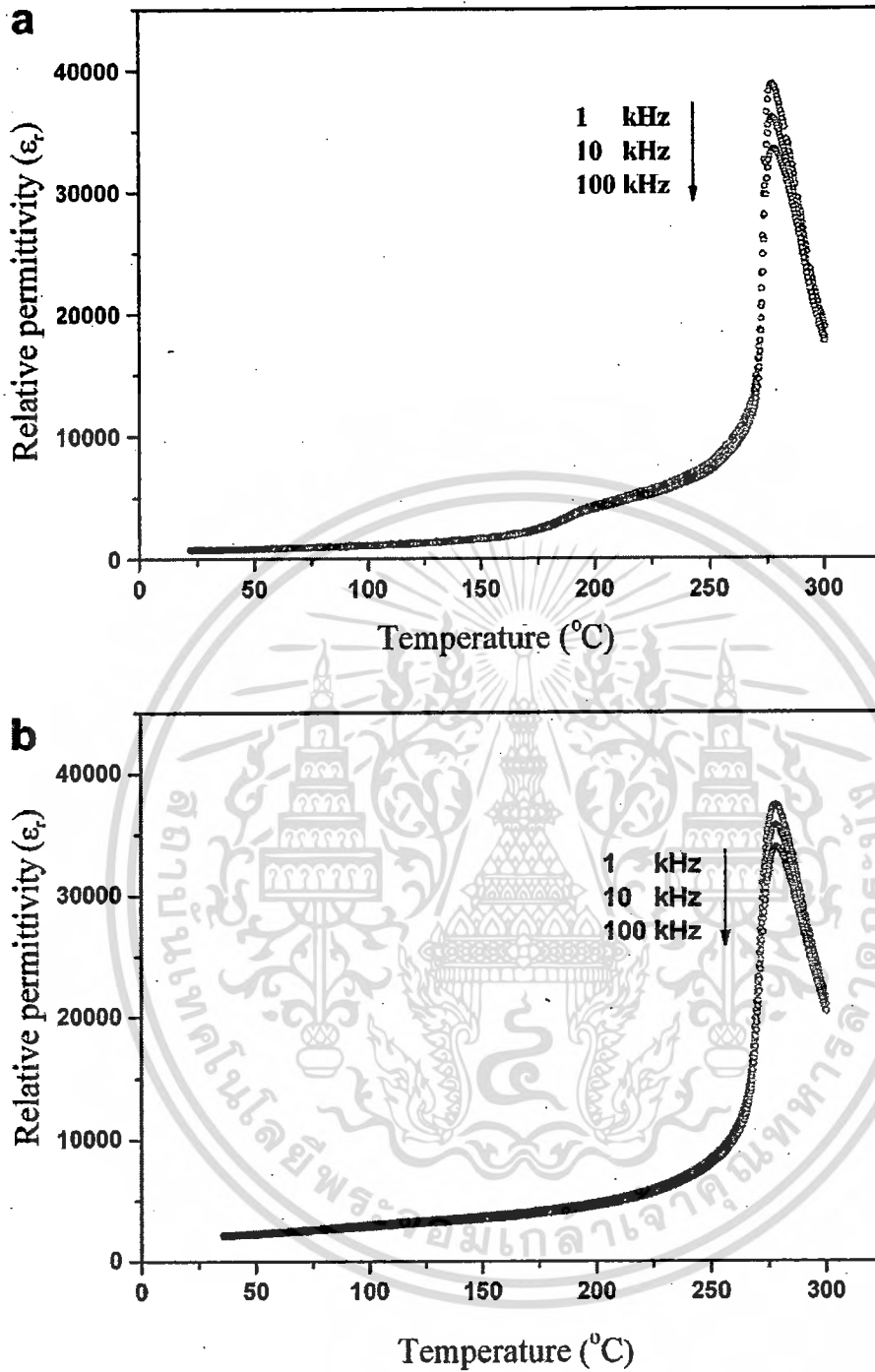


รูปที่ 5.14 แสดงโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของรอยแตกของเซรามิกในระบบ 0.8PZT-0.2PNN ที่ผงสลิคเตริมโดย (a) เทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) (b) ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction)

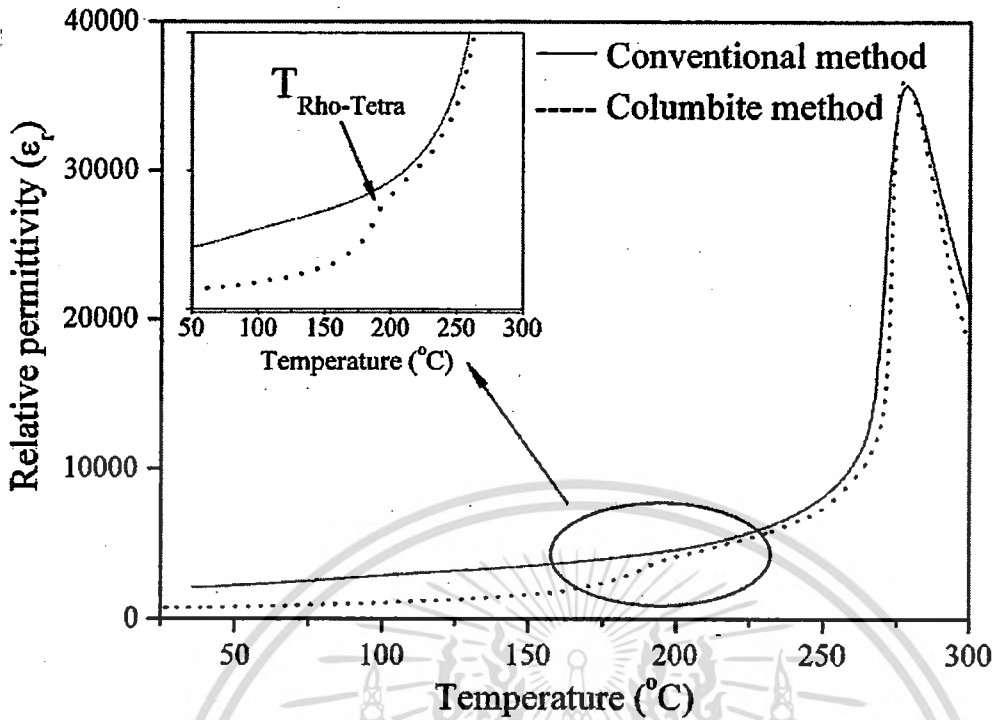
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บริเวณอุณหภูมิที่ต่ำนั้น เซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่ต่ำ เมื่ออุณหภูมิมีค่าสูงขึ้นทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเกิดความถี่ขึ้นทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) มีค่าสูงขึ้นเช่นเดียวกัน เมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) กับอุณหภูมิที่ความถี่ต่างๆ จะพบว่าเกิดกราฟที่มีลักษณะเฉพาะขึ้น ในการวิจัยครั้งนี้ทำการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่ความถี่ระหว่าง 1 kHz ถึง 100 kHz จากรูปที่ 5.15 กราฟแสดงถึงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) มีค่าขึ้นกับความถี่ เมื่อความถี่เปลี่ยนไปค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) มีค่าต่างกันอย่างเห็นได้ชัด สังเกตได้จากการกระจายตัวของเส้นกราฟบริเวณอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (T_m) ซึ่งพบได้ในเซรามิกที่ใช้วิธีการเตรียมทั้งสองวิธี การที่พีกของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดมีการเคลื่อนตัวไปยังอุณหภูมิที่สูงขึ้น เมื่อความถี่มากขึ้นนั้น แสดงถึงพฤติกรรมของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกในเซรามิก นอกเหนือจากนั้น จากกราฟยังพบว่าเซรามิกที่ผงผลึกเตรียมจากเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) มีการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ขึ้นกับความถี่มากกว่าปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) แต่อย่างไรก็ตาม เซรามิกที่ผงผลึกเตรียมจากทั้งสองวิธียังมีการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ขึ้นกับความถี่น้อยกว่าวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก PNN รูปที่ 5.16 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของเซรามิกที่ผงผลึกเตรียมจากสองวิธี ที่ความถี่ 10 kHz อุณหภูมิที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (T_m) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ทั้ง ณ อุณหภูมิห้องและที่ T_m แสดงไว้ในตารางที่ 5.2 ซึ่งเซรามิกที่ผงผลึกเตรียมจากเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 36000 ที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) เท่ากับ 277 องศาเซลเซียส และจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 35700 ที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ประมาณ 278 องศาเซลเซียส แม้ว่าเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) สามารถเตรียมผงผลึกทำให้เซรามิกให้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) สูงกว่าก็ตาม แต่รูพรุนที่พบในเซรามิกก็ยังเป็นอีกตัวแปรหนึ่งที่มีผลกระทบต่อการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r)

จากรูปที่ 5.16 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ 0.8PZT-0.2PNN ที่ความถี่ 10 kHz แสดงถึงการเปลี่ยนเฟสระหว่างเฟสรอมโบอีดรอลกับเฟสเทตระโกนอล ($T_{Rho-Tetra}$) ที่บริเวณอุณหภูมิประมาณ 195 องศาเซลเซียส ในเซรามิกที่ผงผลึกเตรียมจากเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) โดยการเปลี่ยนเฟสในลักษณะนี้สามารถพบได้ในระบบอื่นเช่นเดียวกัน ซึ่งสำหรับเซรามิกที่ผงผลึกเตรียมจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) จะพบพีกแสดงการเปลี่ยนเฟสแห่งนี้ที่อุณหภูมิประมาณ 278 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการเปลี่ยนจากเฟสเทตระโกนอลเป็นเฟสคิวบิกเท่านั้น ผลจากการเปลี่ยนจากเฟสรอมโบอีดรอลเป็นเฟสเทตระโกนอลนี้สอดคล้องกับผลจากการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ที่รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงถึงการมีเฟสรอมโบอีดรอลเป็นเฟสหลัก



รูปที่ 5.15 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ_r) เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ 0.8PZT-0.2PNN ที่ความถี่ 1 kHz – 100 kHz ที่ผงผลึกเตรียมโดย (a) เทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) และ (b) ปฏิกริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction)



รูปที่ 5.16 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ 0.8PZT-0.2PNN ที่ผงผลึกเตรียมโดย (a) เทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) และ (b) ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) ที่ความถี่ 10 kHz

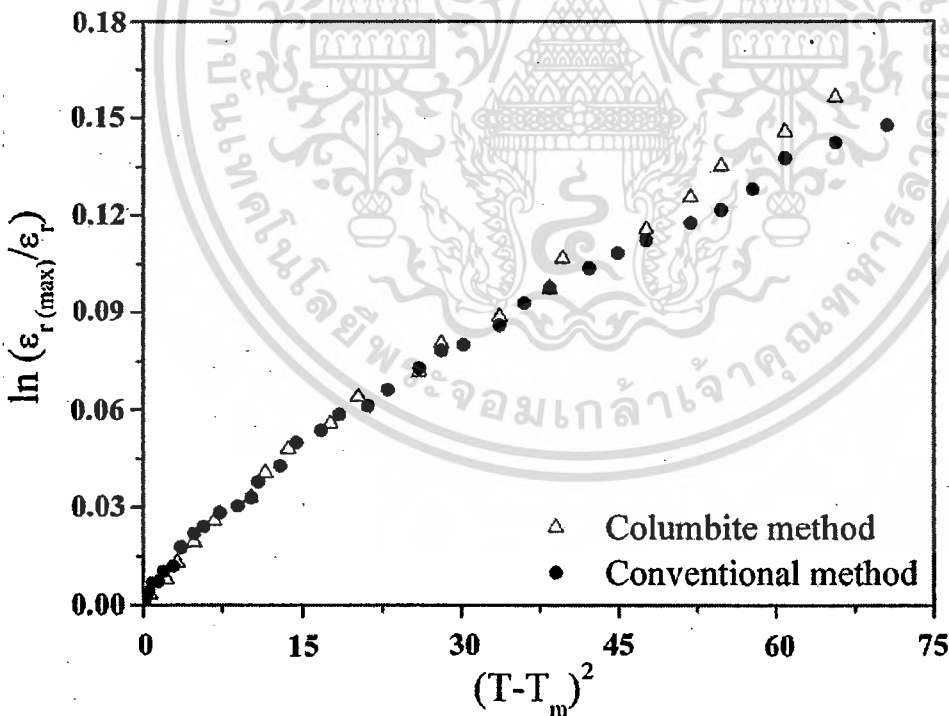
ตารางที่ 5.2 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 10 kHz ของเซรามิก 0.8PZT-0.2PNN ที่ผงผลึกเตรียมโดยเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) และปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction)

Method of preparation	ϵ_r at 25 °C	$\tan \delta$ at 25 °C	T_m (°C)	$\epsilon_{r(max)}$	$\tan \delta$ at T_m	δ_T (°C)
Columbite method	825	0.011	277	36,000	0.047	14.6
Conventional method	2100	0.014	278	35,700	0.030	16.1

เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) ของวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกเหนืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) นั้นไม่สามารถใช้กฎ Curie-Weiss ในการอธิบายได้ เมื่อมีการสร้างสารละลายของแข็ง สมบัติของสารละลายของแข็งก็จะอยู่ระหว่างระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยความสัมพันธ์ควอดราติก (simple quadratic law) ซึ่งพัฒนาจากพื้นฐานการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ สามารถหาพารามิเตอร์การกระจาย (δ_r) ได้จากสมการที่ 5.4

$$\frac{\epsilon_{r(\max)}}{\epsilon_r} = \exp\left(\frac{(T - T_m)^2}{2\delta_r^2}\right) \quad (5.4)$$

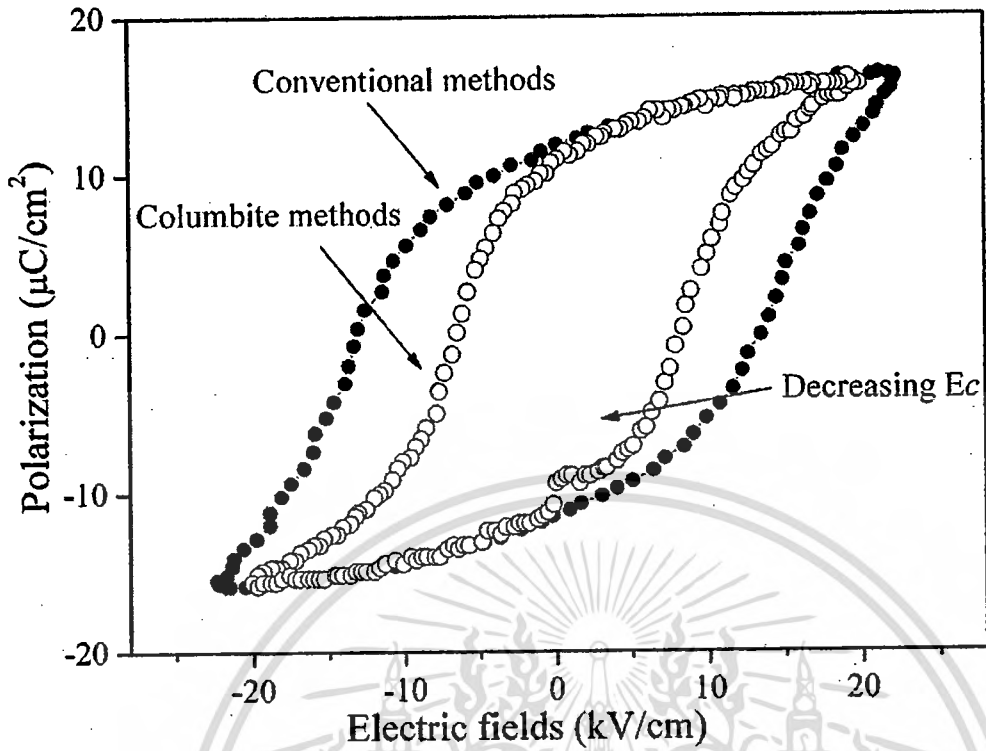
เมื่อ $\epsilon_{r(\max)}$ คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่มากที่สุด ณ อุณหภูมิ $T = T_m$ และ ϵ_r คือค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของตัวอย่าง ค่า δ_r สามารถหาได้จากความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\epsilon_{r(\max)}/\epsilon_r)$ เทียบกับ $(T - T_m)^2$ (แสดงในรูปที่ 5.17) ซึ่งจะมีค่าเชื่อถือได้ที่ช่วง $(\epsilon_{r(\max)}/\epsilon_r) < 1.5$ [23] ค่า δ_r แสดงในตารางที่ 5.2 พบว่ามีค่าเท่ากับ 14.6 และ 16.1 สำหรับเซรามิกจากผงผลึกจากเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์และปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ตามลำดับ ซึ่งค่า δ_r ที่มากกว่าในเซรามิกที่ผงผลึกเตรียมจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งแสดงถึงการเพิ่มขึ้นของการกระจายตัวของการเปลี่ยนเฟส ซึ่งอาจเป็นเพราะความเป็นเนื้อเดียวกันในระดับอะตอมจากเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ที่มากกว่า



รูปที่ 5.17 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\epsilon_{r(\max)}/\epsilon_r)$ เทียบกับ $(T - T_m)^2$ ของเซรามิก 0.8PZT-0.2PNN โดยผงผลึกเตรียมจากเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์และปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกนั้นสามารถตรวจสอบได้จากการวัดค่าโพลาริเซชันเทียบกับสนามไฟฟ้า รูปที่ 5.18 แสดงโพลาริเซชันเทียบกับสนามไฟฟ้าของเซรามิก 0.8PZT-0.2PNN ที่เตรียมผงผลึกจากเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์และปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าเป็นศูนย์ วงวนฮิสเทอรีซิสแสดงค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (remanent polarization; P_r) ที่มีค่าสูง ทั้งสองวิธี ลักษณะของวงวนมีลักษณะเป็นวงวนที่กว้าง (square loop) อันเนื่องมาจากการกลับทิศทางของโดเมนภายใต้สนามไฟฟ้าภายนอก ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะที่มาจากโดเมนขนาดเล็กในระดับไมโครเมตร จากวงวนที่สมบูรณ์ สามารถทราบค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (remanent polarization; P_r) และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (coercive field; E_c) ซึ่งจากรูปที่ 5.18 ผงผลึกจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งให้เซรามิกที่มีค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (remanent polarization; P_r) เท่ากับ $10.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (coercive field; E_c) เท่ากับ $13.3 \text{ kV}/\text{cm}$ ในขณะที่เซรามิกที่ผงผลึกเตรียมจากเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์มีค่า P_r และ E_c เท่ากับ $10.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $7.2 \text{ kV}/\text{cm}$ ตามลำดับ สาเหตุที่ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (remanent polarization; P_r) ของเซรามิกที่เตรียมผงผลึกจากเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์มีค่ามากกว่าปฏิกิริยาสถานะของแข็งเล็กน้อยนั้น อาจเป็นเพราะอิทธิพลของรูพรุนในเซรามิกที่เตรียมผงผลึกจากเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ อย่างไรก็ตามค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (remanent polarization; P_r) ที่สูงกว่าและค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (coercive field; E_c) ที่ต่ำกว่านั้น เป็นผลจากการมีเฟสรวมโบฮีดรอลมากกว่านั่นเอง ปรากฏการณ์เช่นเดียวกันนี้พบได้ในสารผสมระบบ PMN-PZ-PT และเซรามิก PZT

ในการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของตัวอย่าง สามารถศึกษาค่า d_{33} ซึ่งผลการทดลองพบว่าค่า d_{33} มีค่าเท่ากับ 282 และ 202 pC/N สำหรับเซรามิกที่ผงผลึกเตรียมจากเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์และปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ตามลำดับ ค่า d_{33} ของเซรามิกที่ผงผลึกเตรียมจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าสูงกว่าผลจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องในสารผสมระบบเดียวกันนี้ การที่ค่า d_{33} ของเซรามิกที่ผงผลึกเตรียมจากเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์มีค่าต่ำกว่าจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง อาจมีความเป็นไปได้ที่เป็นผลจากอิทธิพลของรูพรุนในเซรามิก ทำให้เซรามิกยากต่อการเหนี่ยวนำให้เกิดขั้ว



รูปที่ 5.18 แสดงค่าโพลาไรเซชันเทียบกับสนามไฟฟ้าของเซรามิก 0.8PZT-0.2PNN ที่เตรียมผงผลึกจากเทคนิคสารตั้งต้นแบบโคลัมไบต์และปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

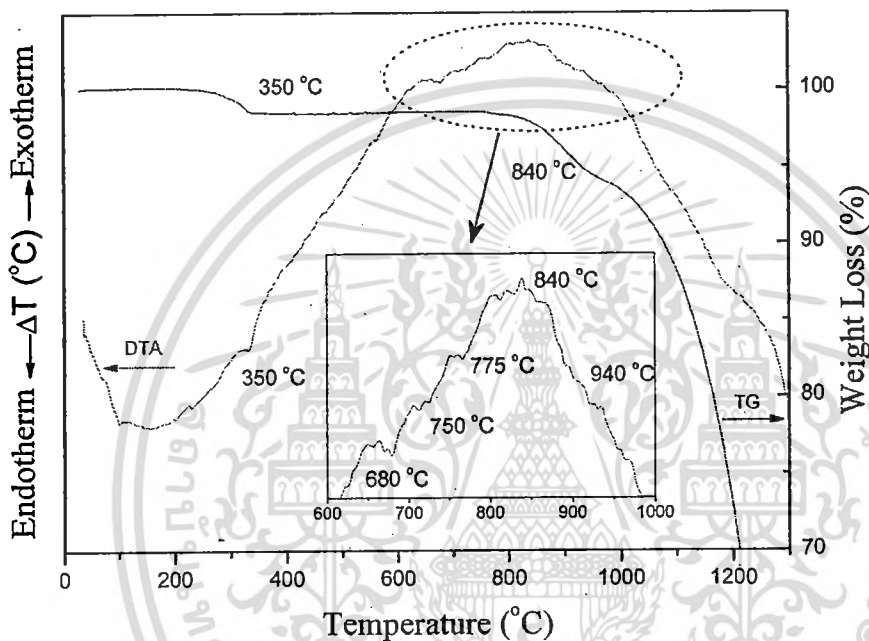
บทที่ 6

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

6.1 การตรวจสอบผงสารตัวอย่าง

6.1.1 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน

รูปที่ 6.1 แสดงผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของผงสารตัวอย่างในสัดส่วนของระบบ PZT-PCoN



รูปที่ 6.1 กราฟ DTA-TG ของผงผลึกสารตัวอย่าง PZT-PCoN

จากรูปที่ 6.1 พบว่าช่วงของอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึง 350 องศาเซลเซียส สารตัวอย่างจะแสดงพีคในกราฟ DTA ทั้งแบบคายความร้อนและดูดความร้อน รวมถึงการลดลงเล็กน้อยของน้ำหนักที่หายไปในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน พฤติกรรมนี้สามารถอ้างได้ว่าเป็นการสลายตัวของสารอินทรีย์จากกระบวนการบดย่อย ซึ่งอุณหภูมิที่แตกต่างกัน, ความเข้มข้น และรูปร่างของพีคจะสัมพันธ์กับธรรมชาติที่แตกต่างกันของสารอินทรีย์แต่ละตัว โดยสารอินทรีย์เหล่านี้มีที่มาจากหลายสาเหตุ เช่น เศษพลาสติกจากขวดที่ใช้บดย่อย หรือชิ้นส่วนถุงมือ เป็นต้น โดยสารอินทรีย์ที่เป็นพลาสติกเหล่านี้ จะมีอุณหภูมิในการสลายตัวอยู่ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว [24]

ในช่วงอุณหภูมิ 650-900 องศาเซลเซียส จะพบทั้งพีคการคายความร้อนและดูดความร้อนในกราฟ DTA จากรูปที่ 6.1 ในส่วนขยายของกราฟ DTA นั้นแสดงให้เห็นถึงพีคการดูดความร้อนที่

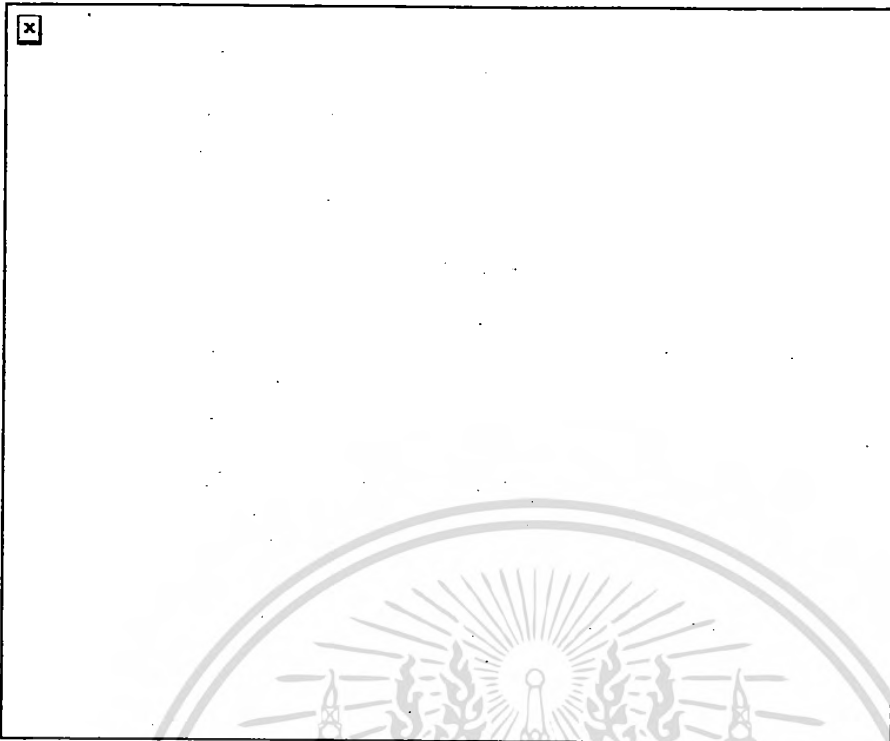
ประมาณ 750 องศาเซลเซียส ซึ่งไม่พบการหายไปของน้ำหนักในกราฟ TG ดังนั้นน่าจะเป็นช่วงที่สารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยากัน เกิดเป็นโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ แสดงว่าช่วงอุณหภูมิดังกล่าวเกี่ยวข้องกับ การเปลี่ยนเฟสของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ ซึ่งจะอธิบายเพิ่มเติมในส่วนของ การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ สำหรับพีคการคายความร้อนสุดท้ายนั้นอยู่ที่ 840 องศาเซลเซียส โดยอาจจะมีสาเหตุมาจากการสลายตัวของเลด-ออกไซด์ [25] ความเป็นผลึกของผง PZT-PCoN นั้นเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 750 องศาเซลเซียส การเพิ่มอุณหภูมิหรือเวลาในการให้ความร้อน จะช่วยในการเกิดผลึกของผงสารตัวอย่าง

ข้อมูลจากการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนนี้ ใช้ในการประมาณการช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์เพื่อตรวจสอบองค์ประกอบและโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ การศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสด้วยการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์นั้นทุกสัปดาห์จะต้องเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตรา 20 องศาเซลเซียสต่อ นาที [26] เพื่อป้องกันการสูญเสียของเลดออกไซด์มากเกินไป ตามด้วยการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

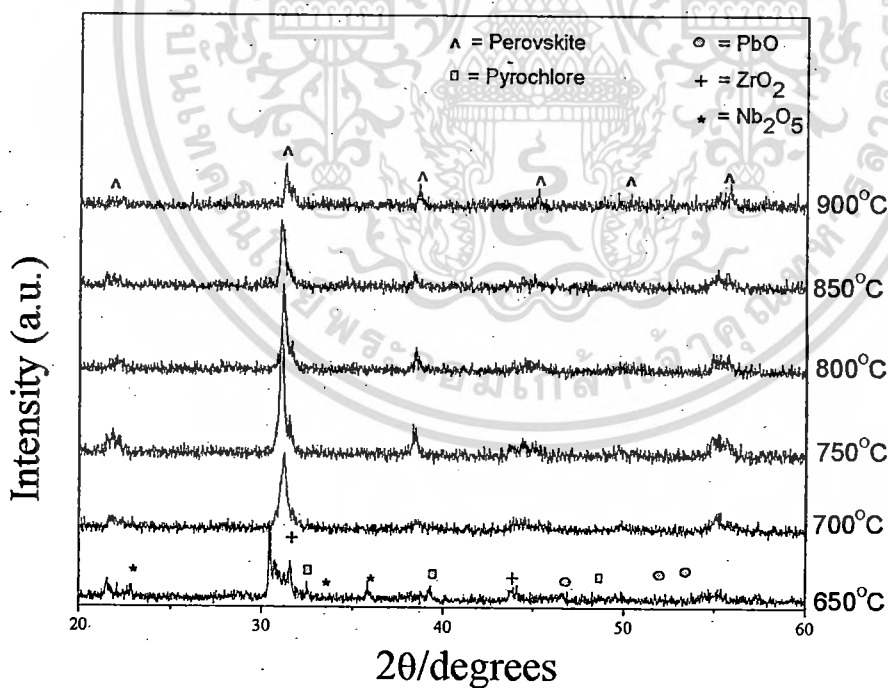
6.1.2 การตรวจสอบองค์ประกอบและโครงสร้างผลึก

การศึกษาการก่อเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ โครงสร้างผลึกและแลตทิซพารามิเตอร์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) แสดงผลในรูปที่ 6.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน

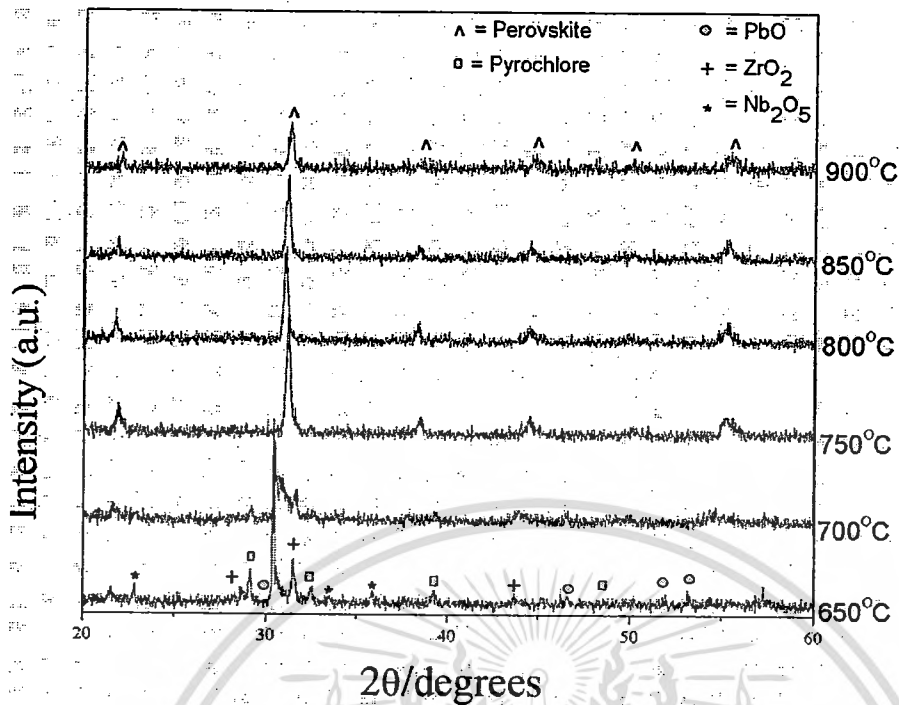
จากรูปที่ 6.2 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส พบปริมาณของสารตั้งต้นเหลืออยู่ ได้แก่ PbO , ZrO_2 และ Nb_2O_5 , โดยไม่พบการเกิดของเฟสเพอรอฟสไกต์ (perovskite) นอกจากนี้ยังพบเฟสไพโรคลอร์ (pyroclore) เกิดขึ้นด้วย โดยที่ 700 องศาเซลเซียส เฟสไพโรคลอร์จะเริ่มลดลงและหายไปอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ปริมาณของเฟสเพอรอฟสไกต์จะเพิ่มขึ้นจนถึง 750 องศาเซลเซียส เฟสเดี่ยวของเฟสเพอรอฟสไกต์จะเกิดขึ้น การศึกษานี้ยังแสดงให้เห็นถึงการเจริญเติบโตของผลึกในผงสารตัวอย่างเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ ผลจากการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์นั้นสัมพันธ์กับผลจากกราฟ DTA (รูปที่ 6.1) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเฟสเพอรอฟสไกต์จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียส สำหรับรูปที่ 6.3-6.7 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่างที่ $x = 0.0$, 0.1 , 0.2 , 0.4 และ 0.5 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน



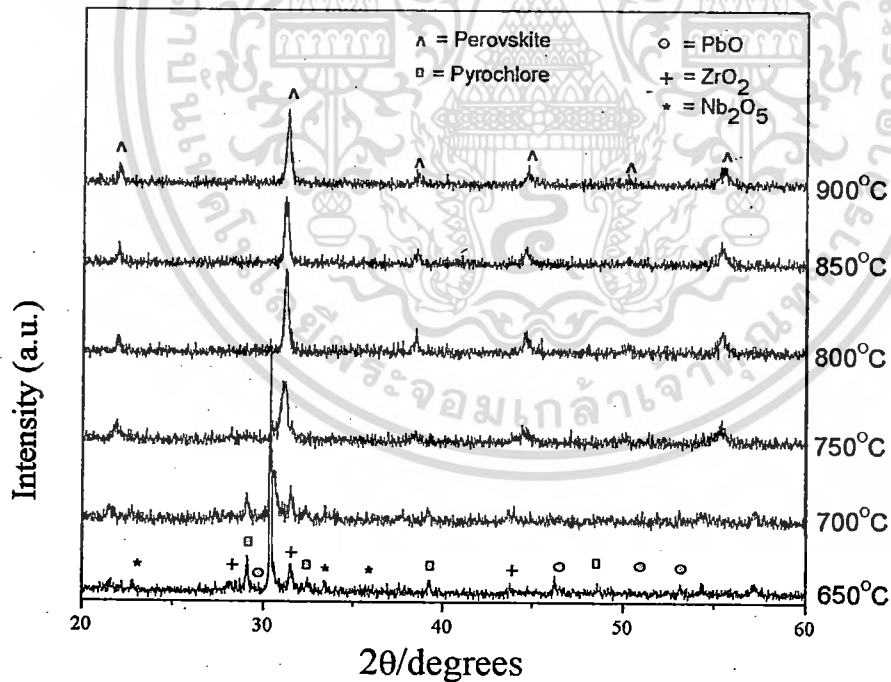
รูปที่ 6.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการเผาเคลือบที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



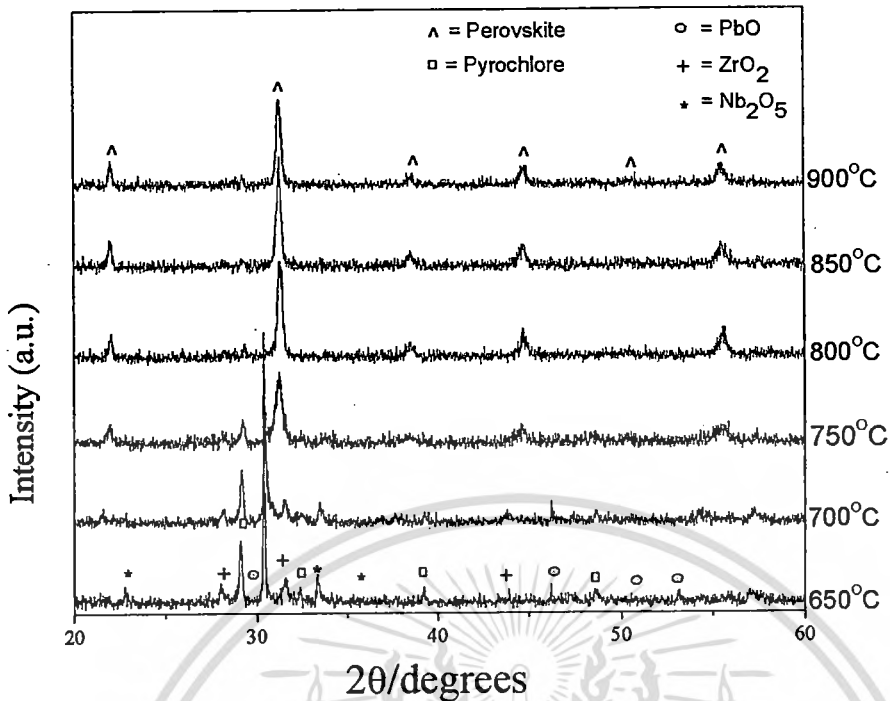
รูปที่ 6.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง PZT ที่ผ่านการเผาเคลือบที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



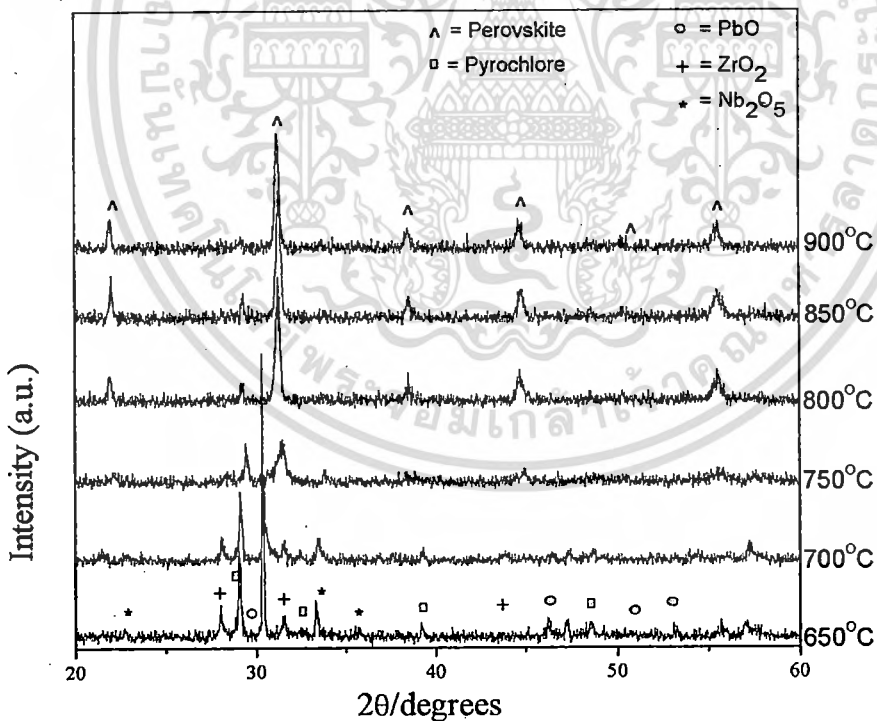
รูปที่ 6.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.9PZT-0.1PCoN ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 6.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.8PZT-0.2PCoN ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 6.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.6PZT-0.4PCoN ที่ผ่านการเผาแคล
ไซนที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

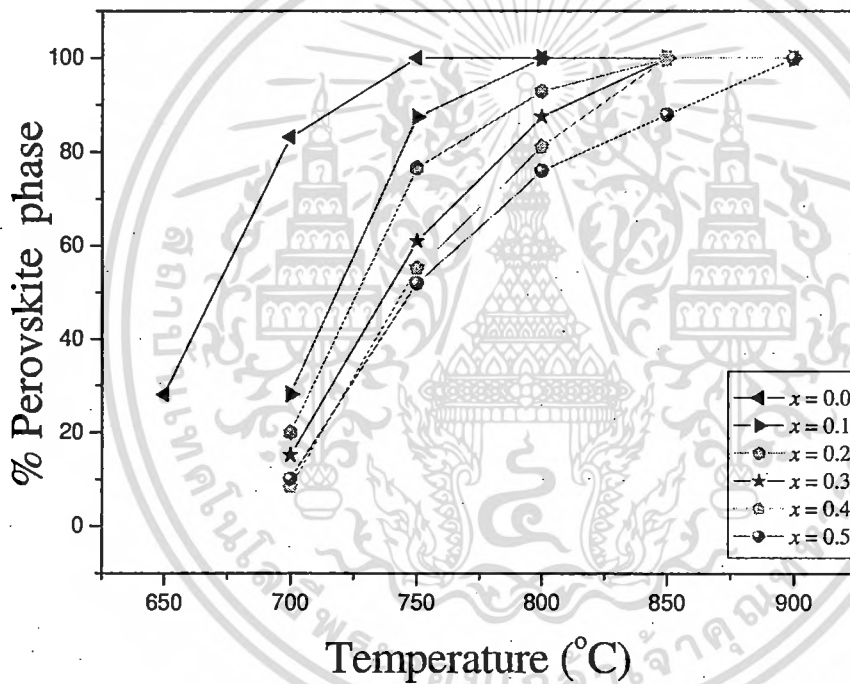


รูปที่ 6.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.5PZT-0.5PCoN ที่ผ่านการเผาแคล
ไซนที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

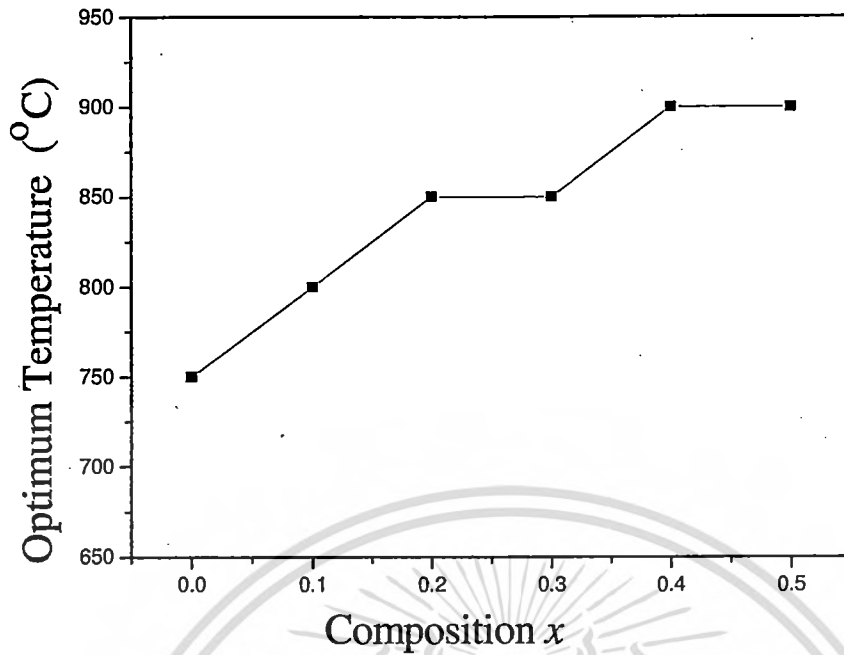
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 6.3-6.7 ผลของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เกิดขึ้นในลักษณะเดียวกันกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่างที่สัดส่วน $x = 0.3$ (รูปที่ 6.2) คือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น เฟสไพโรคลออร์จะลดลงและหายไปอย่างสมบูรณ์ โดยมีเฟสเพอโรฟสไกต์เกิดขึ้น แต่สิ่งที่สังเกตได้ คือ เฟสไพโรคลออร์จะหายไปอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อสัดส่วนของ PCoN เพิ่มขึ้น ที่สัดส่วน PCoN (x) เท่ากับ 0.0-0.3 เฟสไพโรคลออร์จะหายไปอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียส แต่ที่ $x = 0.4$ (รูปที่ 6.6) เฟสไพโรคลออร์จะหายไปอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 850 องศาเซลเซียสและที่อุณหภูมิประมาณ 900 องศาเซลเซียส สำหรับผงสารตัวอย่างที่สัดส่วน $x = 0.5$ (รูปที่ 6.7)

รูปที่ 6.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของเฟสเพอโรฟสไกต์และอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์



รูปที่ 6.8 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของเฟสเพอโรฟสไกต์และอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ของ $(1-x)$ PZT- x PCoN



รูปที่ 6.9 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่เหมาะสมกับสัดส่วน PCoN

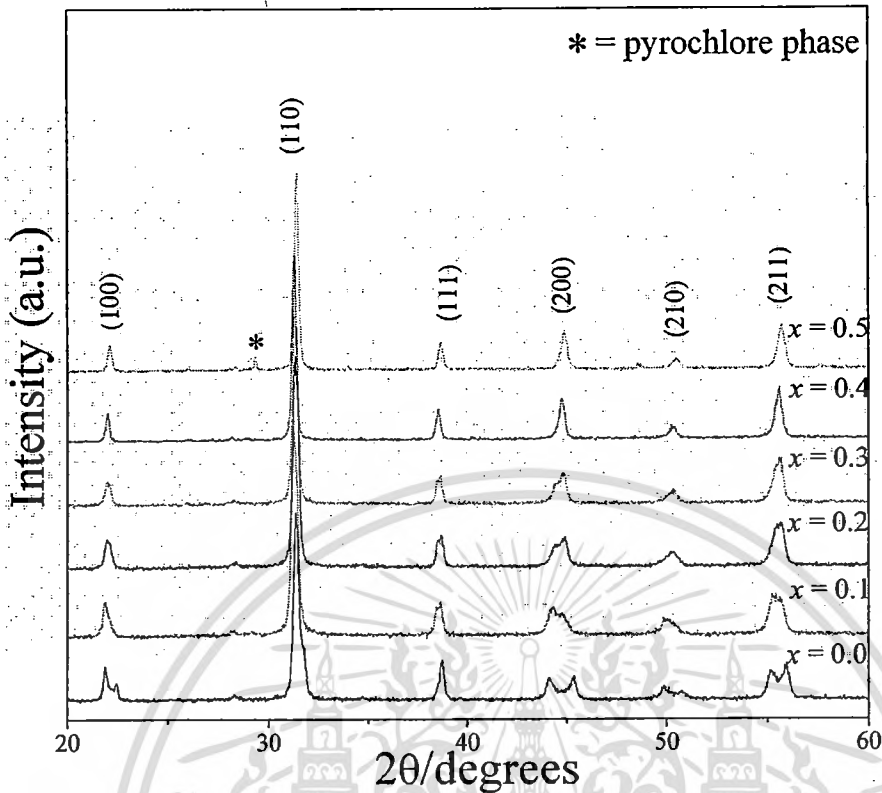
สืบเนื่องจากข้อมูลจากการเดี่ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะได้ปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์ (รูปที่ 6.8) ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์มีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับปริมาณ PCoN ในช่วง $x = 0.0-0.5$ ด้วยการเพิ่มของ x อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จะเพิ่มสูงขึ้น ดังรูปที่ 6.9 ซึ่งพบว่า การเพิ่มปริมาณของ PCoN (x) ทำให้อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้น เนื่องจาก PZT ใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ประมาณ 750-800 องศาเซลเซียส [27] และ PCoN ซึ่งเป็นสารรีแลกเซอร์ จะใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ประมาณ 900 องศาเซลเซียส ดังนั้น เมื่อเพิ่มปริมาณ PCoN เข้าไปในสารละลายของแข็ง PZT จะทำให้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ของระบบเพิ่มสูงขึ้น

6.2 การตรวจสอบเซรามิก

6.2.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก

เมื่อทำการเผาแคลไซน์ผงสารตัวอย่างแล้ว ขั้นตอนต่อไป คือ การอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ 1100–1250 องศาเซลเซียส จะได้เซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ จากนั้นทำการตรวจสอบองค์ประกอบและโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเดี่ยวเบนรังสีเอ็กซ์

รูปที่ 6.10 แสดงรูปแบบการเดี่ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ที่ค่า x ต่างๆ



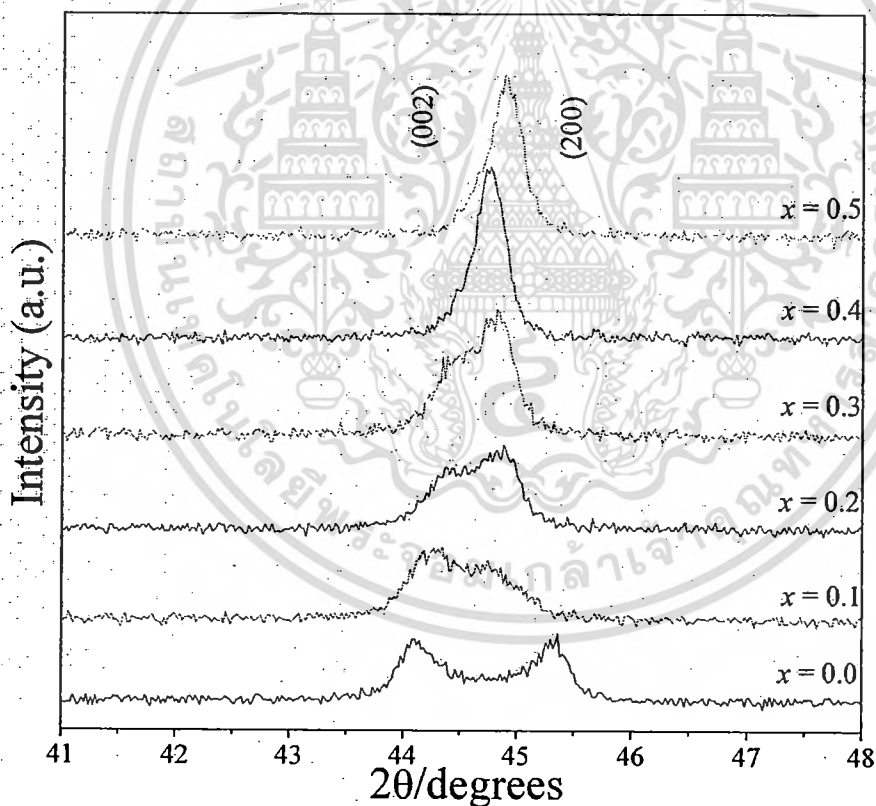
รูปที่ 6.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $(1-x)$ PZT- x PCoN ที่ค่า $x = 0.0-0.5$

จากรูปที่ 6.10 จะเห็นเฟสเดี่ยวของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ของเซรามิก ที่ $x \leq 0.4$ ซึ่งจะไม่พบเฟสไพโรคลออร์หรือเฟสอื่นๆ สำหรับพีคของไพโรคลออร์แสดงด้วยเครื่องหมาย "*" โดยพบในตัวอย่างที่ $x = 0.5$ ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเพิ่มปริมาณของ PCoN ลงในสารละลายของแข็ง PZT เนื่องจาก PCoN เป็นสารรีเล็กเซอร์ มีปัญหาอย่างมากในการเตรียมเนื่องจากเกิดเฟสไพโรคลออร์ขึ้นจากการเข้าทำปฏิกิริยากันก่อนของ PbO และ Nb₂O₅ เป็นผลให้ที่สัดส่วนของ PCoN สูงขึ้น โอกาสที่จะพบเฟสไพโรคลออร์นั้นมากขึ้นด้วย ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าการเติม PCoN ลงในสารละลายของแข็งจะลดความเสถียรทางโครงสร้างของ PZT ด้วยค่าทอแลแรนซ์แฟคเตอร์และค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน เนื่องจาก PCoN มีค่าทอแลแรนซ์แฟคเตอร์และค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนต่ำ ซึ่งทั้ง 2 ค่านี้เป็นปัจจัยที่บ่งบอกถึงความสามารถในการเกิดเฟสเพอร์อฟสไกต์ ดังนั้น เมื่อเติม PCoN ลงใน PZT ทำให้ไปลดความเสถียรทางโครงสร้างของ PZT ลง

จากแผนภาพวัฏภาคของ PbZrO₃-PbTiO₃ พบว่าที่อุณหภูมิห้อง Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃ จะเป็นเฟสเทระโกนอล สมมาตรของผลึกของ PCoN เป็นคิวบิกที่อุณหภูมิห้อง ที่อุณหภูมิต่ำกว่า -70 องศา

เซลล์เซียม สมมาตรจะเปลี่ยนไปเป็นรอมโบฮีดรอล ดังนั้น ด้วยการเพิ่ม x สมมาตรของผลึกควรจะมีการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากผลของการเพิ่มสัดส่วน PCoN และการลดลงของ T_c

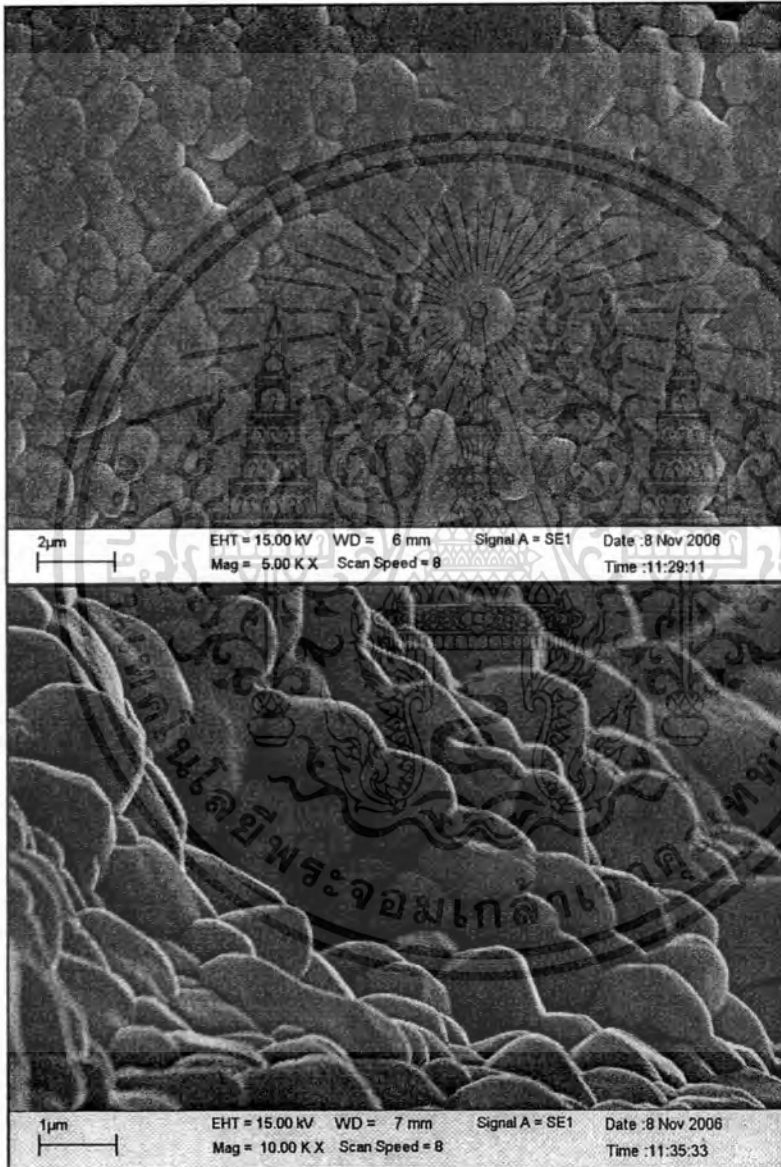
รูปที่ 6.11 แสดงการเปลี่ยนแปลงของฟีก (2 0 0) เทียบกับสัดส่วน รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ความเข้มข้นของ PCoN เท่ากับ 0.0 นั้น พบว่ามีการแยกของฟีก (2 0 0) อย่างมาก ซึ่งแสดงว่าเป็นเฟสเทอร์โกนอล เนื่องจากเฟสเทอร์โกนอลมีระนาบ (2 0 0) และ (0 0 2) ไม่เท่ากัน จึงเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ได้ไม่เท่ากัน เกิดเป็น 2 ฟีก ในขณะที่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PCoN ฟีก (2 0 0) จะเปลี่ยนเป็นฟีกเดี่ยว ซึ่งคาดเดาได้ว่าเป็นสมมาตรแบบคิวบิกเหมือน เนื่องจากทุกระนาบของ (2 0 0) ของเฟสคิวบิกเหมือนกัน มีแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากัน จึงเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ได้เท่ากัน เกิดเป็นฟีกเดี่ยว สรุปได้ว่าการเพิ่ม PCoN มีอิทธิพลในการเปลี่ยนเฟสของระบบ PZT โดยบริเวณสัดส่วน $x = 0.2$ หรือ $x = 0.3$ น่าจะเป็นบริเวณที่มีทั้งเฟสเทอร์โกนอลและเฟสคิวบิกเหมือนกันทั้ง 2 เฟส อยู่ร่วมกัน ซึ่งนั่นคือ มอร์โฟโทรปิกเฟสบาแดรี (Morphotropic phase boundary; MPB) โดยสามารถสรุปได้ชัดเจนขึ้นเมื่อนำสารตัวอย่างไปตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งจะกล่าวต่อไป



รูปที่ 6.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟีก (2 0 0) ของเซรามิก $(1-x)\text{PZT} - x\text{PCoN}$ โดยที่ $x = 0.0-0.5$

6.2.2 การตรวจสอบทางสัณฐานวิทยา

รูปที่ 6.12 แสดงโครงสร้างจุลภาคที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของพื้นผิวของเม็ดตัวอย่างเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$; $x = 0.1$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้ว พบว่าเซรามิกมีโครงสร้างจุลภาคที่มีรูพรุนต่ำ และลักษณะของเกรนมีขนาดใกล้เคียงกัน เรียงตัวชิดกัน โดยขนาดของเกรนอยู่ในช่วง 0.5-4 ไมครอน ซึ่งจากการที่โครงสร้างมีรูพรุนต่ำ และขนาดของเกรนใกล้เคียงกันทำให้ตัวอย่างมีความหนาแน่นสูง โดยมีค่าประมาณ 7.3-7.7 ดังตารางที่ 6.1



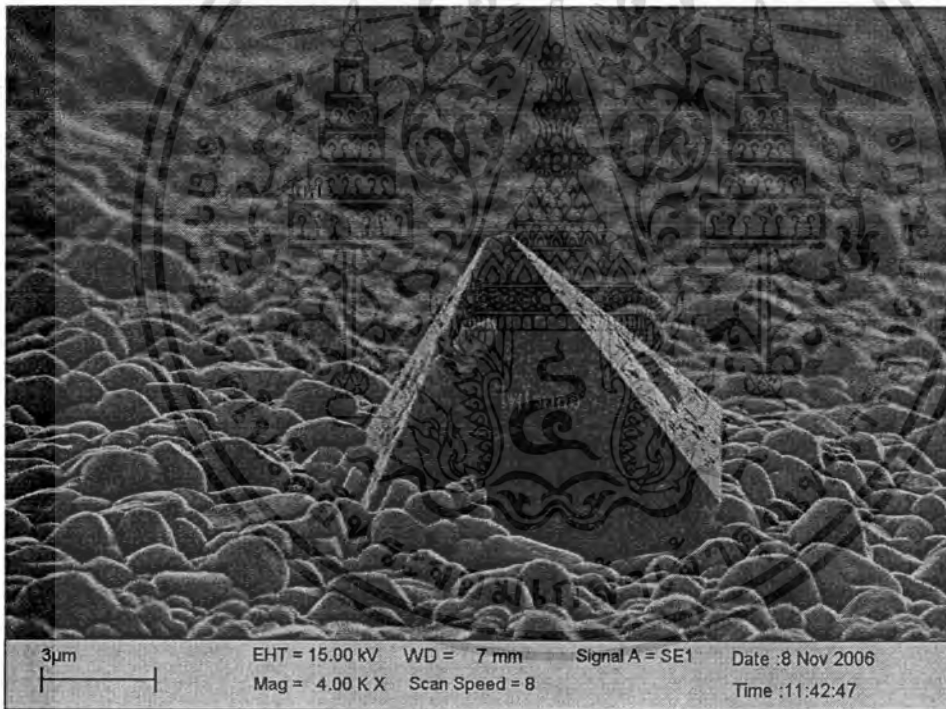
รูปที่ 6.12 โครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของพื้นผิวของตัวอย่างที่ $x = 0.1$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 6.1 แสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x)\text{PZT} - x\text{PCoN}$

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

สิ่งที่น่าสนใจ คือ พบเฟสไพโรคลอรับนพื้นผิวของตัวอย่างเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ที่ $x = 0.5$ ดังแสดงในรูปที่ 6.13 โดยเฟสไพโรคลอรัที่พบนั้นมีลักษณะรูปทรงเป็นพีรามิด อยู่ท่ามกลางเฟสเพอรอฟสไกต์ โดยมีขนาดที่ใหญ่มากเมื่อเทียบกับเฟสเพอรอฟสไกต์ข้างเคียง โดยเฟสไพโรคลอรัมีขนาดประมาณ 9 ไมครอน



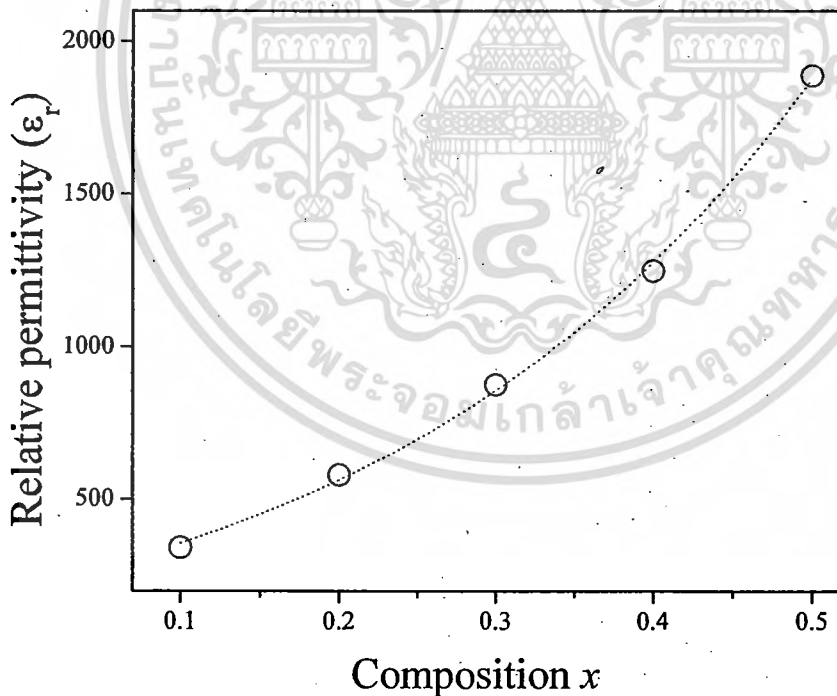
รูปที่ 6.13 โครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงเฟสไพโรคลอรัที่พบบนพื้นผิวของตัวอย่างเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ที่สัดส่วน $x = 0.5$

6.2.3 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

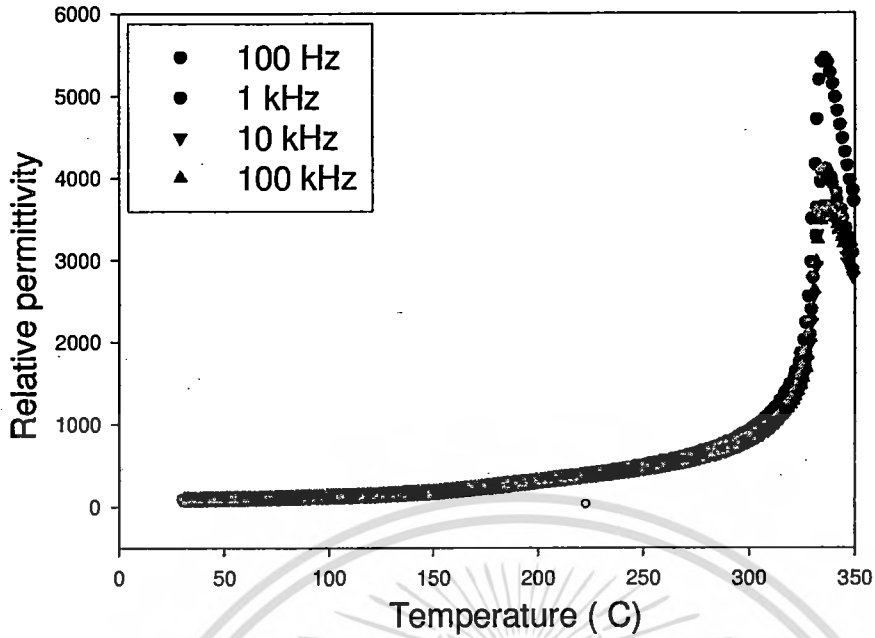
6.2.3.1 สมบัติไดอิเล็กทริก

รูปที่ 6.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ กับสัดส่วน พบว่าเมื่อสัดส่วนของ PCoN (x) เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ผลของการเพิ่มของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องด้วยการเพิ่มปริมาณ PCoN นั้นสามารถชี้แจงได้ว่าเนื่องมาจากการลดลงของอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของวัสดุอุณหภูมิห้อง เนื่องจากเมื่อเติม PCoN ลงใน PZT อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZT-PCoN จะเคลื่อนเข้าสู่อุณหภูมิห้อง ดังนั้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่วัดที่อุณหภูมิห้องจึงเพิ่มขึ้น

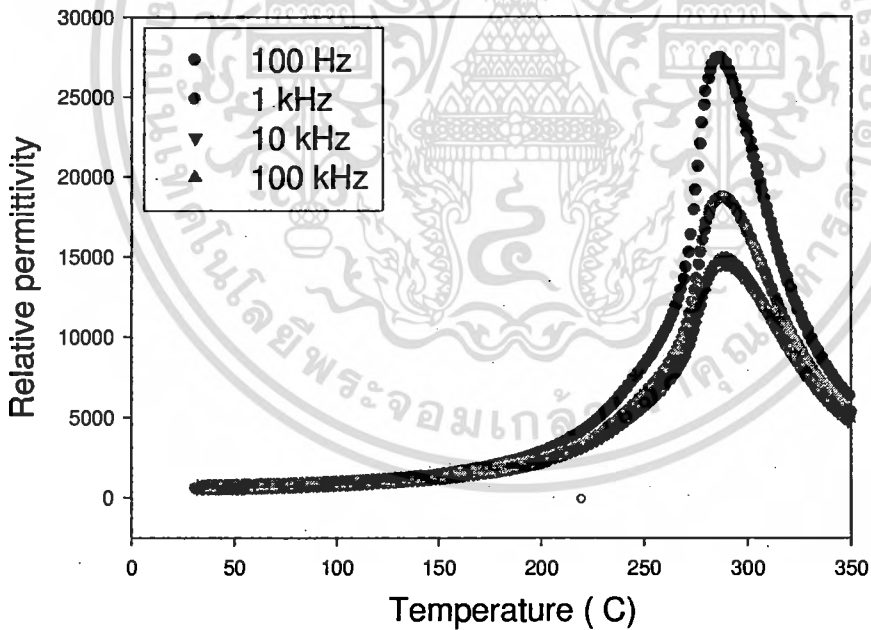
รูปที่ 6.15-6.19 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ที่ $x = 0.1-0.5$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ต่างๆ จากรูปที่ 6.15 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สัดส่วน $x = 0.1$ จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิห้องจนถึง 300 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก เมื่ออุณหภูมิมากกว่า 300 องศาเซลเซียส พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นอย่างฉับพลัน และจะลดลงทันทีเมื่ออุณหภูมิมากกว่า 330 องศาเซลเซียส โดยที่สัดส่วนอื่นจะแสดงลักษณะการเปลี่ยนแปลงในลักษณะเดียวกันนี้ ดังนั้น บริเวณของอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างฉับพลัน แสดงว่าเป็นอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ในที่นี้เป็นการเปลี่ยนสมบัติจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก



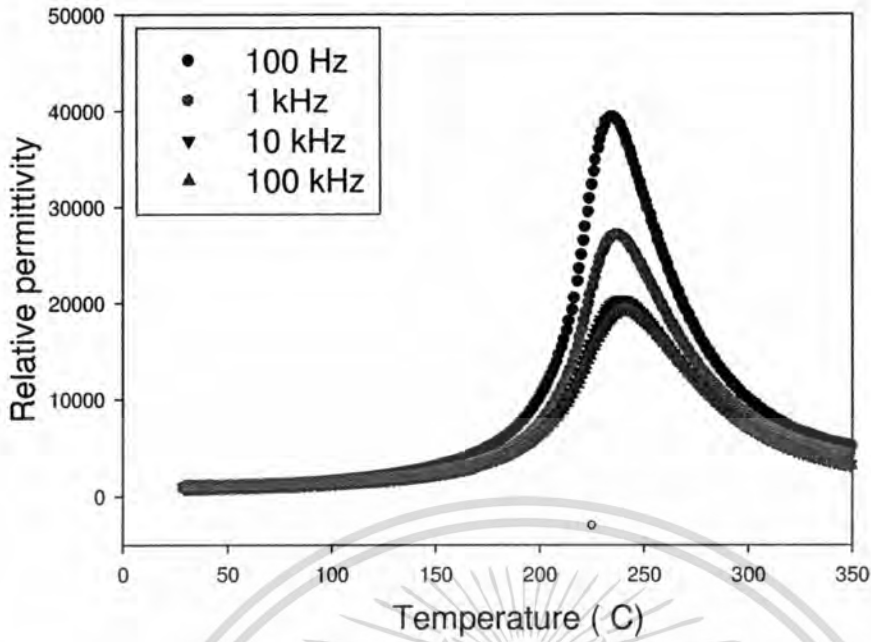
รูปที่ 6.14 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ กับสัดส่วน



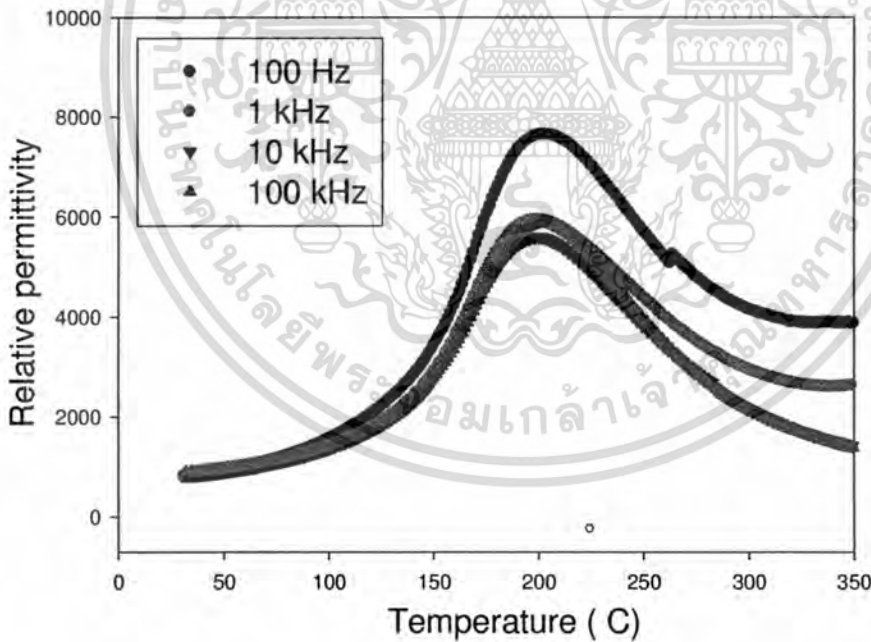
รูปที่ 6.15 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ที่ $x = 0.1$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz



รูปที่ 6.16 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ที่ $x = 0.2$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz

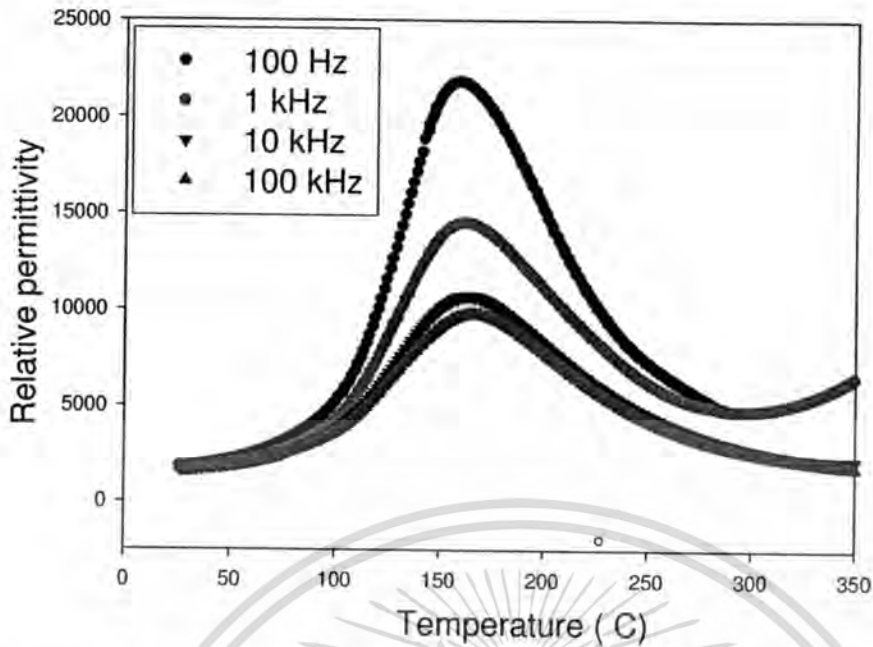


รูปที่ 6.17 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ที่ $x = 0.3$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz



รูปที่ 6.18 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ที่ $x = 0.4$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 6.19 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ที่ $x = 0.5$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz

จากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สัดส่วน $x = 0.1-0.3$ (รูปที่ 6.15-6.17) พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT-PCoN จะเปลี่ยนตามอุณหภูมิ แต่เป็นอิสระต่อความถี่ ยกเว้นบริเวณใกล้เคียงกับอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเปลี่ยนแปลงโดยขึ้นกับความถี่ แต่เป็นที่น่าสังเกตว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สัดส่วน $x = 0.4$ และ $x = 0.5$ (รูปที่ 6.18-6.19) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเปลี่ยนแปลงโดยขึ้นกับความถี่ตั้งแต่บริเวณใกล้เคียงกับอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสขึ้นไป ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการที่ Co เป็นโลหะทรานซิชัน ซึ่งมีประจุ $2+$ และ $3+$ จึงเกิดการเปลี่ยนแปลงจาก Co^{2+} เปลี่ยนไปเป็น Co^{3+} ดังนั้น ที่สัดส่วนของ PCoN (x) เพิ่มสูงขึ้นซึ่งมีจำนวนประจุอิสระเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย ทำให้ที่สัดส่วนของ PCoN (x) สูง เกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นกับความถี่ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ซึ่งการควบคุมจำนวนประจุอิสระและอิทธิพลของประจุอิสระนี้จำเป็นต้องทำการศึกษาให้ละเอียดต่อไป

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

ตารางที่ 6.2 แสดงอุณหภูมิที่ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (T_m) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องและที่ T_m สำหรับทุกสัดส่วน

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

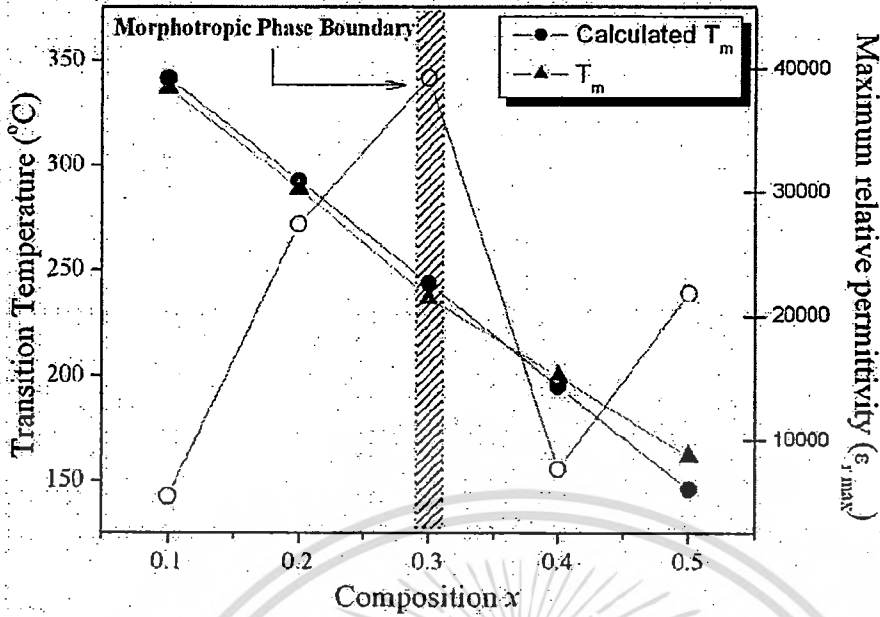
T = เฟสเทตระโกนอล, PC = เฟสคิวบิกเสมือน

จากรูปที่ 6.15-6.19 และจากตาราง 4.2 แสดงให้เห็นว่าที่สัดส่วน 0.7PZT-0.3PCoN แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดประมาณ 39,000 (ที่ 1 kHz) ด้วย T_m ประมาณ 236 องศาเซลเซียส ดังนั้น MPB ซึ่งแยกระหว่างเฟสเทตระโกนอลกับเฟสคิวบิกเสมือนนั้นอยู่ที่สัดส่วน $x = 0.3$ เนื่องจากที่สัดส่วนนี้แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด และจากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $(1-x)$ PZT- x PCoN (รูปที่ 6.11)

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสเทียบกับสัดส่วน โมลของ PCoN (x) แสดงดังรูปที่ 6.20 พบว่ามีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงระหว่างค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสกับค่า x ซึ่งแสดงให้เห็นว่าระบบนี้เป็นสารละลายของแข็งที่สมบูรณ์ เนื่องจากเกิดการเข้ากันได้ระหว่าง PCoN ในสารละลายของแข็ง PZT ค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของสารประกอบ PCoN และ PZT เท่ากับ -70 องศาเซลเซียส และ 390 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งสามารถใช้คำนวณหาค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสทางทฤษฎีได้ดังสมการ

$$T_m = x(-70) + (1-x)(390) \quad (6.1)$$

จากรูปที่ 6.20 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่มีค่ามากที่สุดอยู่ที่ 39,000 ที่ 236 องศาเซลเซียส ที่ 1 kHz ซึ่งคาดว่าจะจะเป็นบริเวณของ MPB ที่สัดส่วน 0.7PZT-0.3PCoN จากผลที่ได้นี้คาดว่าโดยการควบคุมปริมาณของ PCoN ในระบบ จะทำให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของระบบ $(1-x)$ PZT- x PCoN สามารถเปลี่ยนแปลงภายในช่วงจาก -70 -390 องศาเซลเซียส ได้



รูปที่ 6.20 ค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่วัดได้ (T_m), ค่า T_m ทางทฤษฎี และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด เทียบกับสัดส่วน (x)

จากรูปที่ 6.15-6.19 พบว่าสารตัวอย่างที่สัดส่วนของ PCoN (x) มีค่าน้อย พิกของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีลักษณะแคบ และพิกของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีลักษณะกว้าง เมื่อสัดส่วนของ PCoN (x) มีค่าสูง ซึ่งจากการสังเกตพบว่าพิกที่ได้มีความกว้างมากขึ้นตามสัดส่วนของ PCoN ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งตัวแปรที่บอกความกว้างของพิกคือ พารามิเตอร์ของการกระจาย (diffusiveness parameter ; δ) โดยสามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

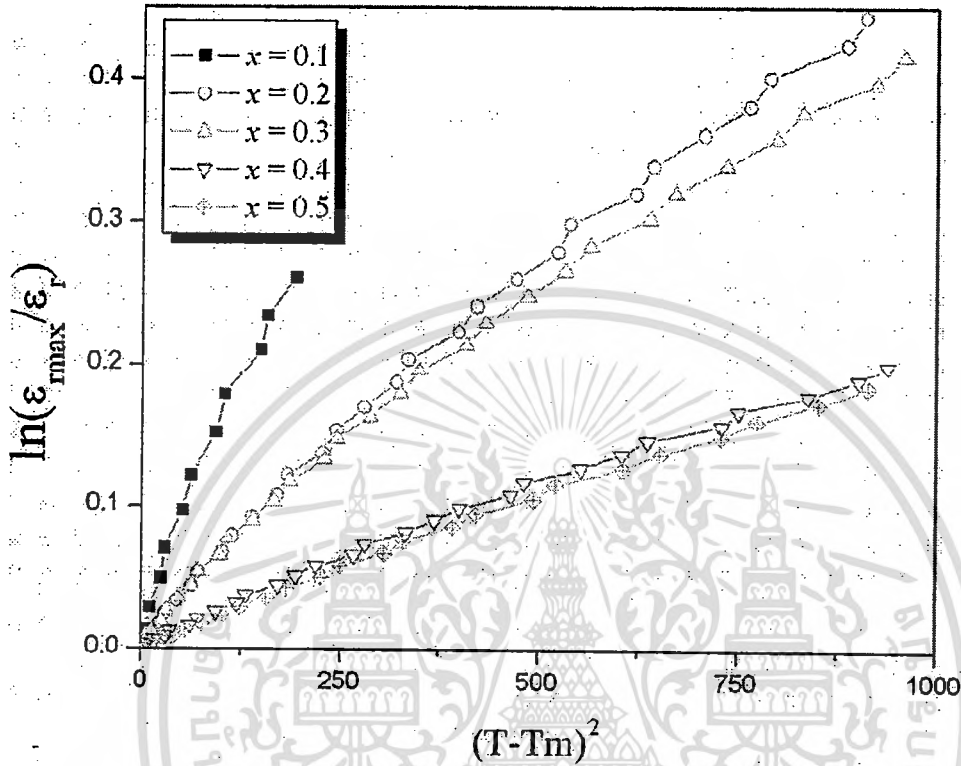
$$\frac{K_m}{K(f, T)} = \exp\left(\frac{(T - T_m(f))^2}{2\delta^2}\right) \tag{6.2}$$

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

จากรูปที่ 6.21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ln (K_m/ K_(f,T)) กับ (T-T_m)² ภายใต้สภาวะของ K_m/K_(f,T) < 1.5 โดยที่ 1/(2δ²) คือ ความชันของกราฟ ซึ่งจะให้ค่าพารามิเตอร์ของการกระจาย

ค่าพารามิเตอร์ของการกระจายมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PCoN เพิ่มขึ้น ดังตาราง 4.3 แสดงว่าเมื่อสัดส่วนโมลของ PCoN เพิ่มมากขึ้น สารละลายของแข็งนี้จะแสดงลักษณะการเปลี่ยนเฟส

เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ ยังพบว่าค่าพารามิเตอร์ของการกระจายนั้น ไม่เพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรง ทั้งนี้ อาจมีสาเหตุมาจากการเกิดการเปลี่ยนแปลงจาก Co^{2+} ไปเป็น Co^{3+} ซึ่งยังต้องทำการศึกษาในรายละเอียดต่อไป



รูปที่ 6.21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(K_m/K_{g,m})$ กับ $(T-T_m)^2$ ของเซรามิก $(1-x)PZT-xPCoN$

ตารางที่ 6.3 ค่าพารามิเตอร์ของการกระจายเทียบกับสัดส่วนของ PCoN

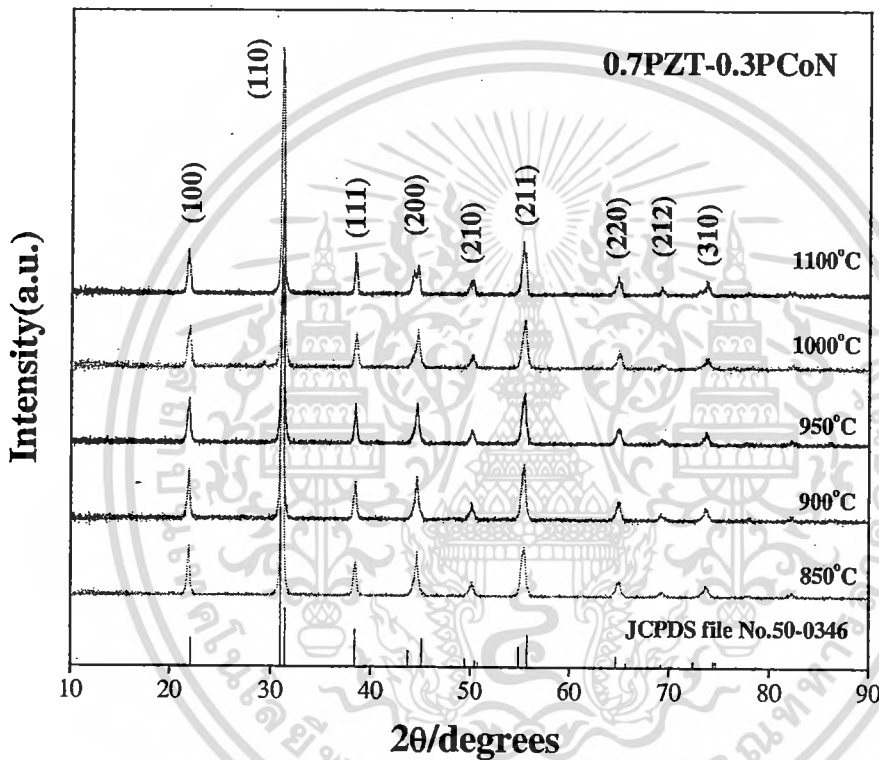
สัดส่วน (x)	พารามิเตอร์ของการกระจาย (δ)
x = 0.1	10.1
x = 0.2	32.4
x = 0.3	33.9
x = 0.4	48.6
x = 0.5	49.6

6.3 การตรวจสอบเซรามิกหลังผ่านการอบอ่อน

6.3.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก

เมื่อทำการอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์สารตัวอย่างในอัตราส่วนบริเวณแนวรอยต่อเฟส (MPB) และทำการอบอ่อนเซรามิกที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 850-1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมงโดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที จากนั้นทำการตรวจสอบองค์ประกอบและโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

รูปที่ 6.22 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 6.22 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

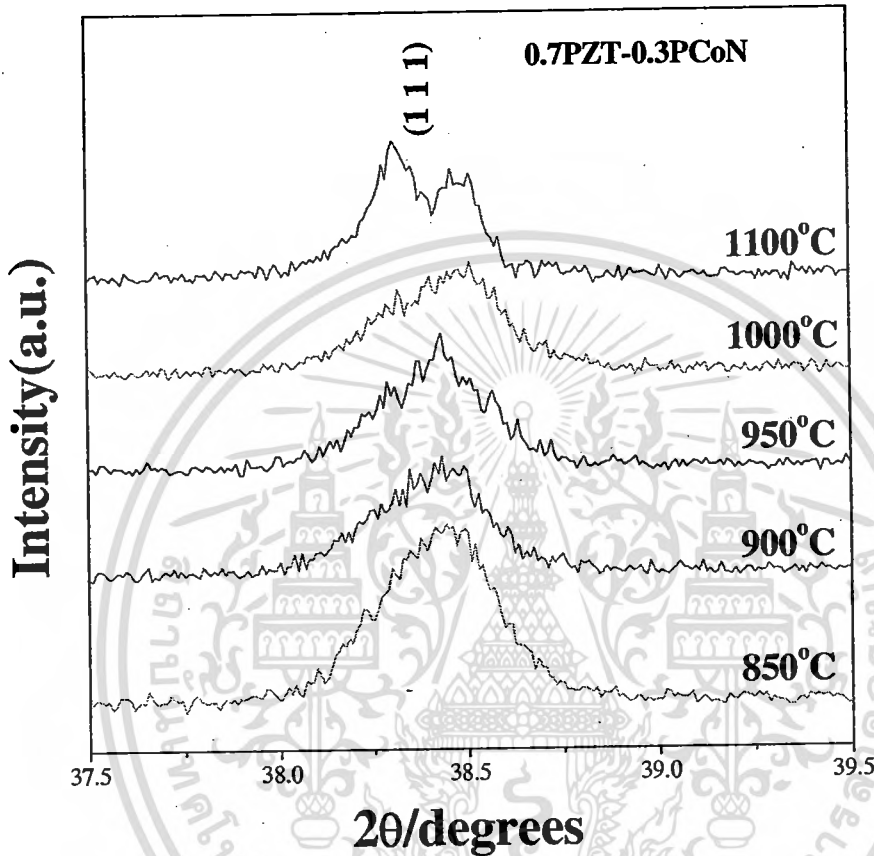
จากรูปที่ 6.22 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS พบว่ามีลักษณะใกล้เคียงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของระบบ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.56})\text{O}_3$ ที่เป็นฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS file No.50-0346 โดยผลการทดลองแสดงถึงเฟสเชิงเดี่ยว ไม่พบเฟสไพโรคลออร์หรือเฟสอื่นๆ ไม่ว่าเซรามิกนั้นจะผ่านการอบอ่อนที่

อุณหภูมิใดๆ ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า เฟสไฟโรคลอร์มักจะถูกพบบริเวณ มุม 2θ มีค่าระหว่าง 20-30 องศา ซึ่งปรากฏอยู่ระหว่างพีค (1 0 0) และ (1 1 0) ซึ่งพบว่าเมื่อสัดส่วนของ PCoN ในระบบ $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ มากขึ้นเท่ากับ 0.5 จะพบเฟสไฟโรคลอร์ของ $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ เนื่องจากการเพิ่มสัดส่วน PCoN ในสารละลายของแข็งนั้น เป็นการลดความเสถียรในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของ PZT เพราะ PCoN มีค่าทอลาแรนซ์แฟกเตอร์ (tolerance factor) และค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน (electron affinity) ที่ต่ำ ซึ่งปัจจัย 2 ปัจจัยนี้จะบ่งบอกถึงความสามารถในการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ นอกจากนั้นยังพบว่า อุณหภูมิ เวลาและบรรยากาศในการอบอ่อนก็มีผลต่อการเกิดเฟสไฟโรคลอร์ จากงานวิจัยของ Feng Xia และคณะ [28] พบว่าเมื่อเซรามิกในระบบ PZN-BT-PT ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสเป็นเวลามากกว่า 4 ชั่วโมง จะพบเฟสไฟโรคลอร์ โดยปริมาณเฟสไฟโรคลอร์นี้จะเพิ่มมากขึ้นตามเวลาการอบอ่อนที่มากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการอบอ่อนในบรรยากาศที่มีการไหลผ่านของแก๊สออกซิเจน พบปริมาณเฟสไฟโรคลอร์ถึงร้อยละ 5 เนื่องจากการแก๊สออกซิเจนมีผลทำให้อัตราการระเหยของ PbO ออกจากระบบมีมากยิ่งขึ้น

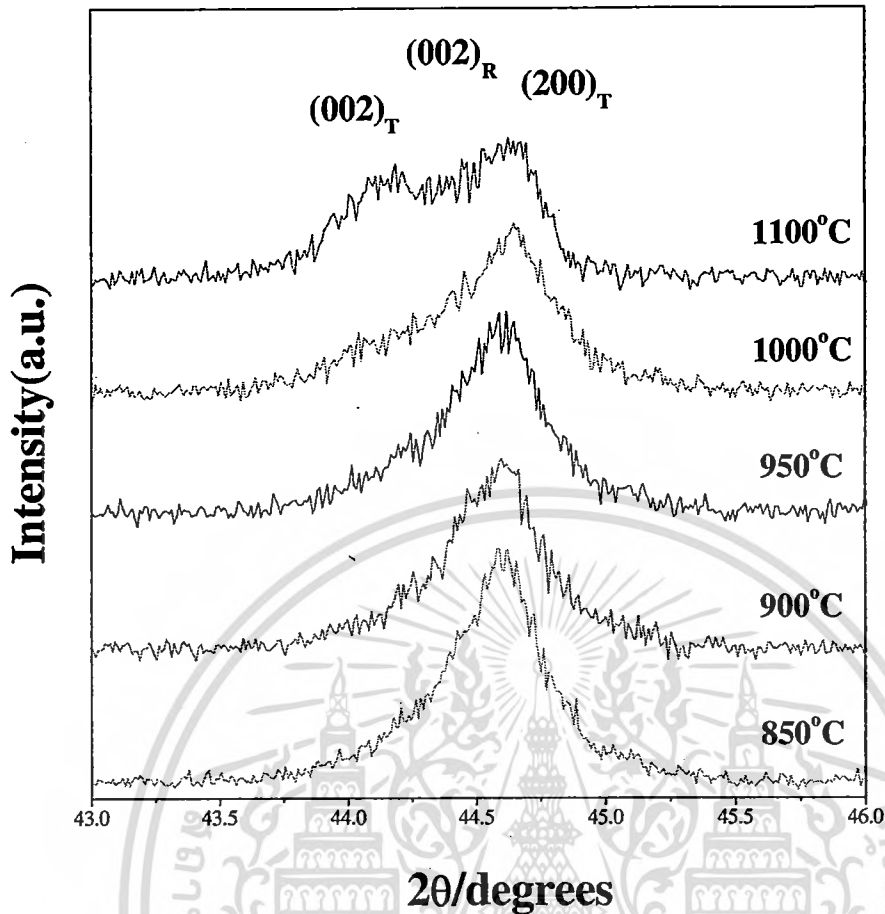
ทั้งนี้รูปแบบการเลี้ยวเบนที่แสดงเฟสเชิงเดี่ยวดังกล่าว จึงเป็นการยืนยันความเหมาะสมของสถานะที่ใช้ในการสังเคราะห์ผงและเซรามิกของสารตัวอย่างในระบบ $0.7\text{PZT}-0.3\text{PCoN}$ ว่าเป็นสถานะที่สามารถเตรียมตัวอย่างให้มีความบริสุทธิ์ได้เป็นอย่างดี อีกทั้งกระบวนการอบอ่อนในช่วงอุณหภูมิ 850-1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมงนั้น ไม่ก่อให้เกิดการสูญเสียของ PbO ออกจากระบบ เนื่องจากไม่พบเฟสไฟโรคลอร์นั่นเอง [29]

รูปที่ 6.23 และ 6.24 แสดงการเปลี่ยนแปลงของพีค (1 1 1) และพีค (2 0 0) เทียบกับอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส พบว่าพีค (1 1 1) และพีค (2 0 0) มีลักษณะเป็นพีคเดี่ยว ซึ่งคาดเดาว่าเป็นเฟสคิวบิกเสมือน เนื่องจากเมื่อพิจารณาพีค (2 0 0) ทิศระนาบของ $\{2 0 0\}$ ของเฟสคิวบิกเสมือนมีแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากัน มีการเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์ได้เท่ากัน จึงแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของพีค (2 0 0) เป็นพีคเดี่ยว ซึ่งในขณะที่อุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มมากขึ้น พบว่าเกิดการแยกของพีคมากขึ้น ทั้งพีค (1 1 1) และ พีค (2 0 0) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเฟสคิวบิกเสมือนกลายเป็นเฟสรวมโบฮีตรอลและเฟสเทอร์โกนอลพร้อมๆกัน โดยเฟสรวมโบฮีตรอลจะแสดงพีค (1 1 1) ที่มีลักษณะแยกเป็น 2 พีค และเฟสเทอร์โกนอลจะแสดงพีค (2 0 0) ที่มีลักษณะแยกเป็น 2 พีค เนื่องจากระนาบ (2 0 0) และ (0 0 2) ของเฟสเทอร์โกนอลไม่เท่ากัน จึงเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์ได้ไม่เท่ากัน ทำให้เกิดการแยกของพีค [12, 28-33] ซึ่งการแยกของพีคทั้ง 2 พีคเห็นได้ชัดในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส อันเป็นการแสดงว่าน่าจะมีเฟสรวมโบฮีตรอลอยู่ร่วมกับเฟสเทอร์โกนอลในระบบ ซึ่งนั่นคือ มอร์โฟทรอปิกเฟสบาแดรี (morphotropic phase boundary; MPB) จากผลการตรวจสอบการเบี่ยงเบนของรังสีเอกซ์สามารถสรุปได้ว่า การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน มีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนเฟสของสารใน

ระบบ 0.7PZT-0.3PCoN ซึ่งเกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟสคิวบิกเสมือนกลายเป็นเฟสเทอร์โกนอล และรวมโบฮีครอล และการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นสภาวะที่ทำให้ได้เซรามิกที่ใกล้เคียงกับ MPB มากที่สุด ซึ่งจะสามารถสรุปได้ชัดเจนมากขึ้นเมื่อพิจารณาพร้อมกับผลจากการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า



รูปที่ 6.23 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟีก (1 1 1) ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 6.24 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟีก (2 0 0) ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

6.3.2 การตรวจสอบทางสัณฐานวิทยา

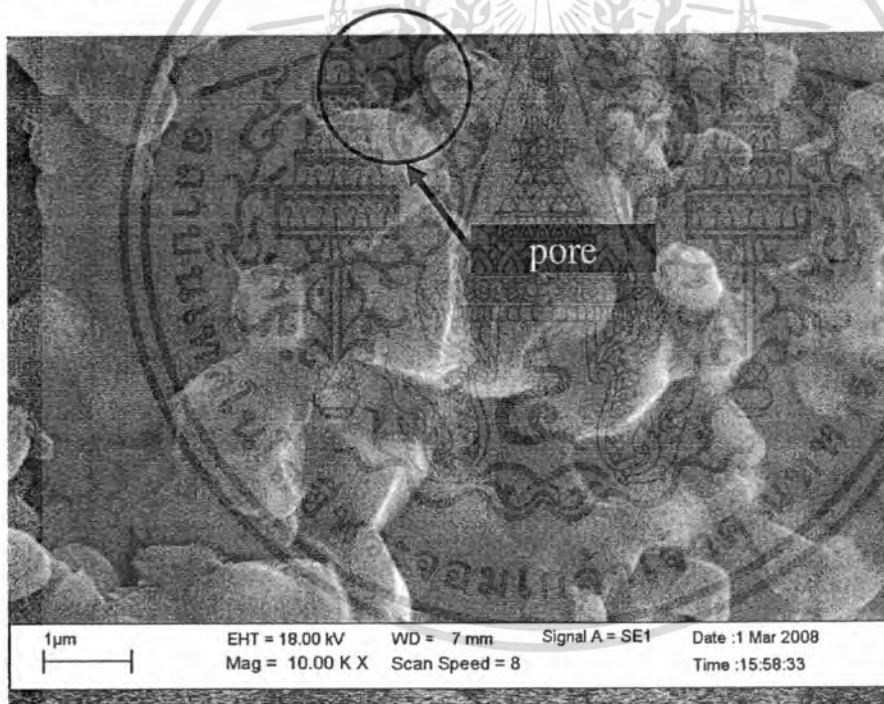
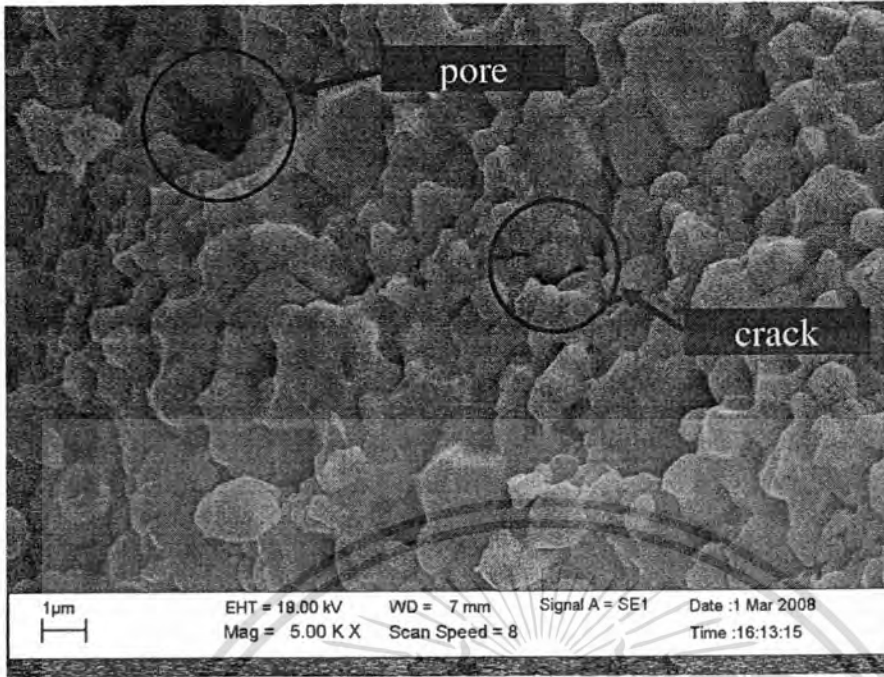
ขนาดเกรนและความหนาแน่นของเซรามิกเป็นปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งการเปลี่ยนแปลงขนาดเกรนและความหนาแน่นของเซรามิกนั้น อาจเป็นผลอันเนื่องมาจากการอบอ่อนได้ ดังนั้น ต้องมีการศึกษาผลของขนาดเกรนและความหนาแน่นของเซรามิกที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริกด้วย เพื่อเป็นการลดปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกให้น้อยลงเพื่อจะศึกษาอิทธิพลจากการอบอ่อนที่สนใจเท่านั้น [28, 33]

รูปที่ 6.25-6.26 แสดงโครงสร้างจุลภาคที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของรอยหักของเม็ดเซรามิกที่ยังไม่ผ่านการอบอ่อนและเม็ดเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่า ขนาดของเกรนโดยเฉลี่ยมีค่าระหว่าง 1.45-2.05 ไมครอน และเกรนมีลักษณะใกล้เคียงกัน ไม่พบเกรนที่มีลักษณะแตกต่างซึ่งคาดว่าเป็นของเฟสอื่น โดยเกรนมีการเรียงตัวชิดติดกัน แต่

โครงสร้างเซรามิกยังคงมีรูพรุน ความหนาแน่นของเซรามิกมีค่าประมาณ $6.2-7.8 \text{ g/cm}^3$ ตาราง 4.1 แสดงค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN จากการเปรียบเทียบขนาดเกรนและค่าความหนาแน่นของเซรามิกที่ยังไม่ผ่านการอบอ่อนกับเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850-1100 องศาเซลเซียส แล้วพบว่าไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญจนเป็นผลให้เกิดความแตกต่างของสมบัติทางไฟฟ้า ดังนั้น จึงสามารถคาดการณ์ได้ว่าการเปลี่ยนแปลงและความแตกต่างของสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนนั้น ไม่ได้เป็นผลอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงของขนาดเกรนและความหนาแน่นของเซรามิก

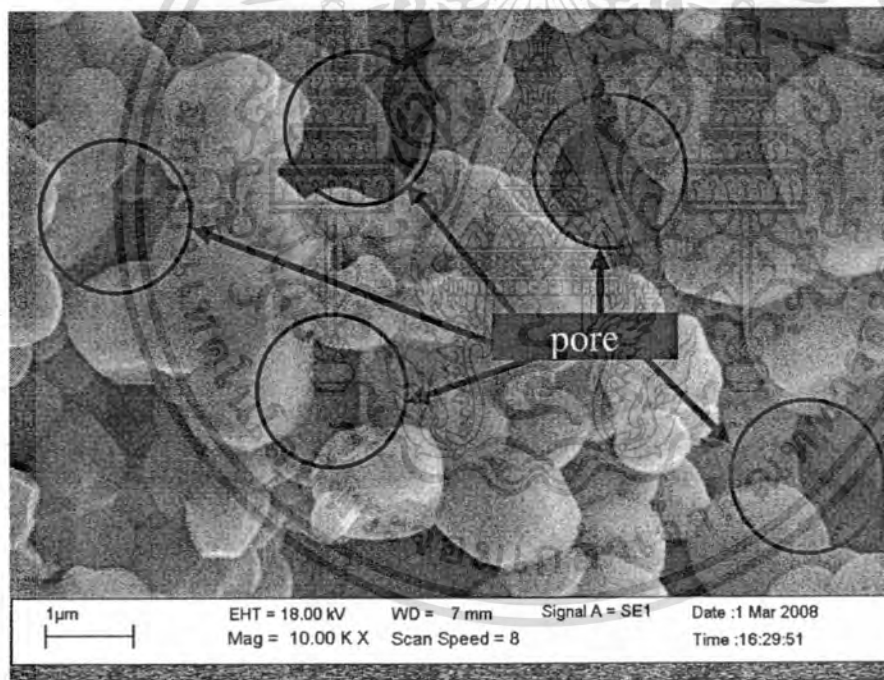
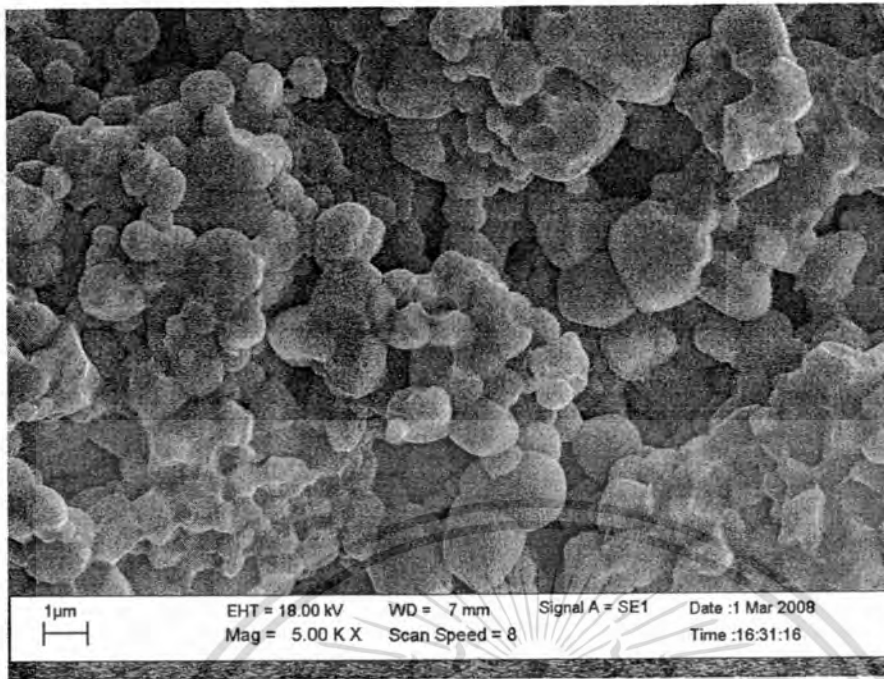
ตารางที่ 6.4 แสดงค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN

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



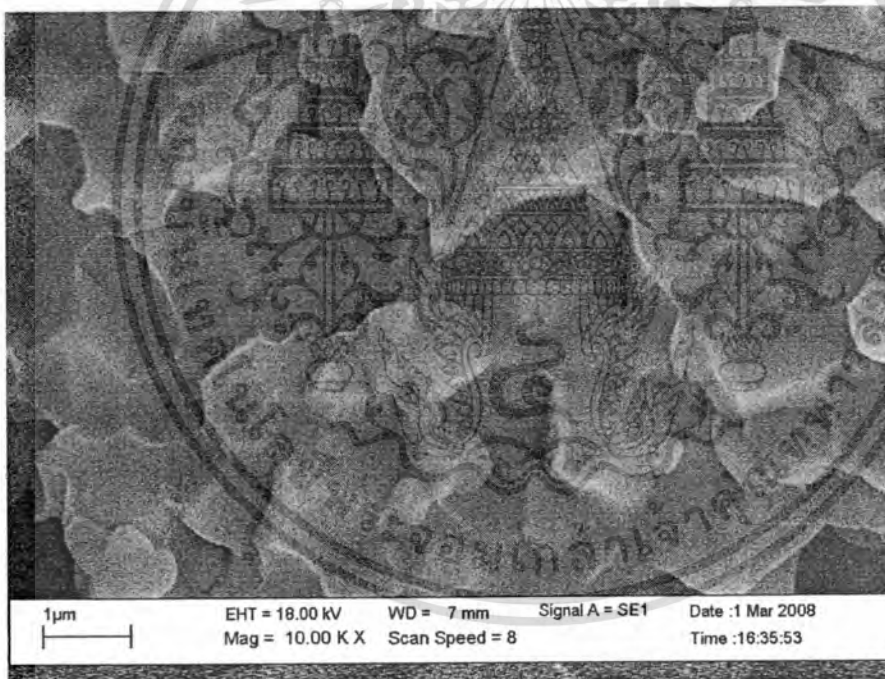
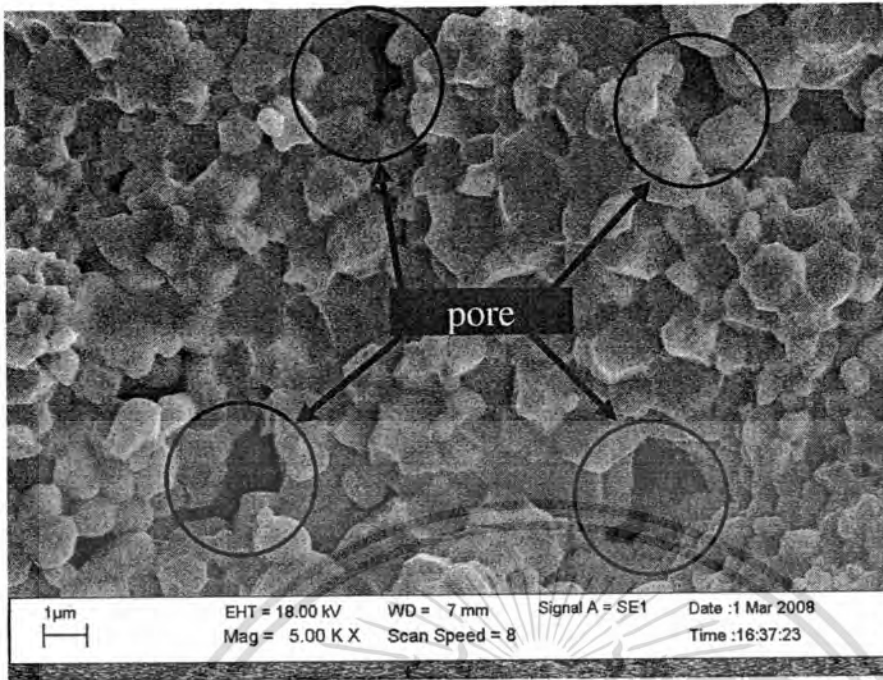
รูปที่ 6.25 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN หลังการซินเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



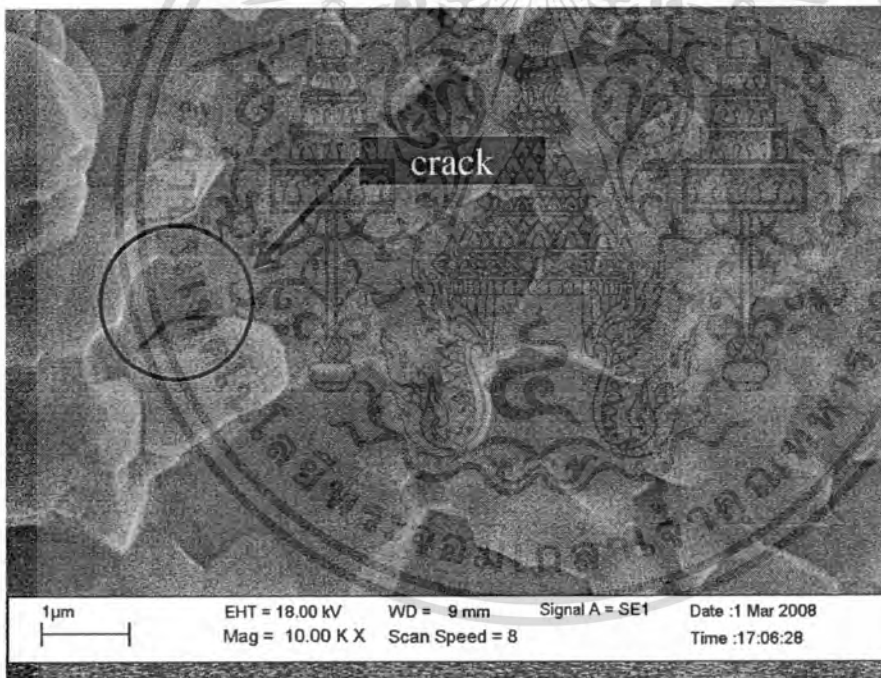
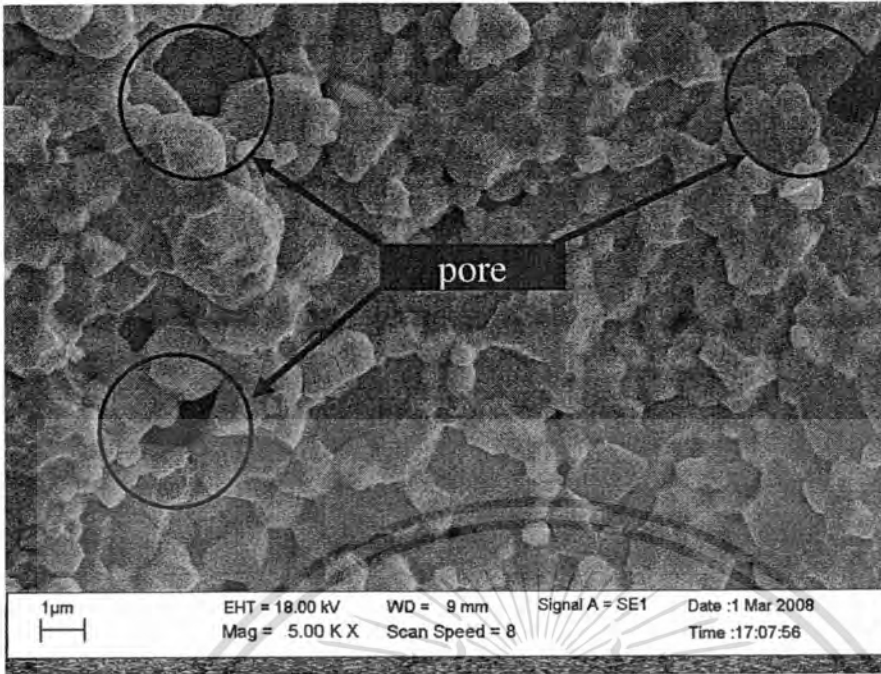
รูปที่ 6.26 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่อบอ่อนที่ อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



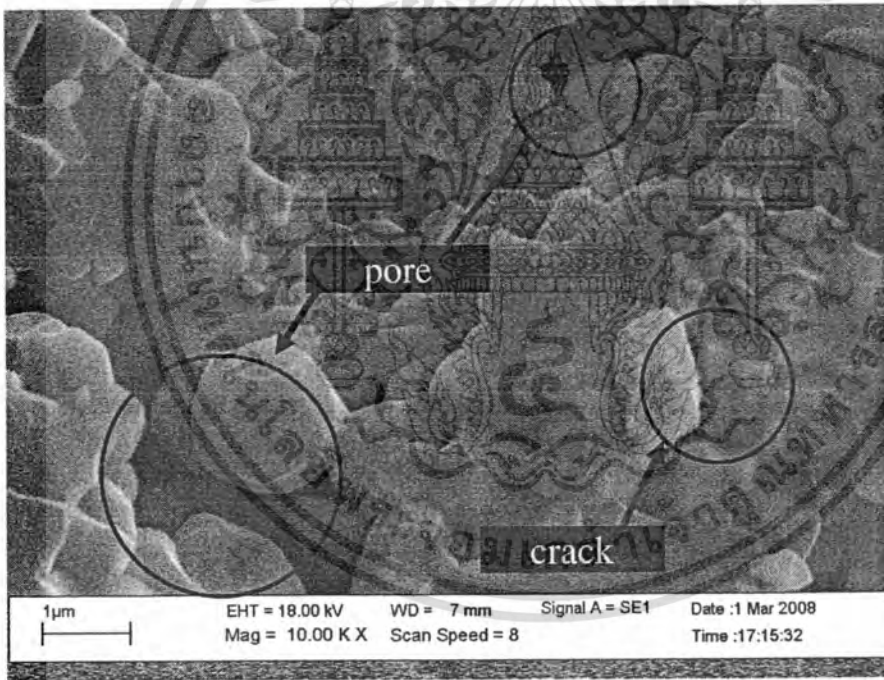
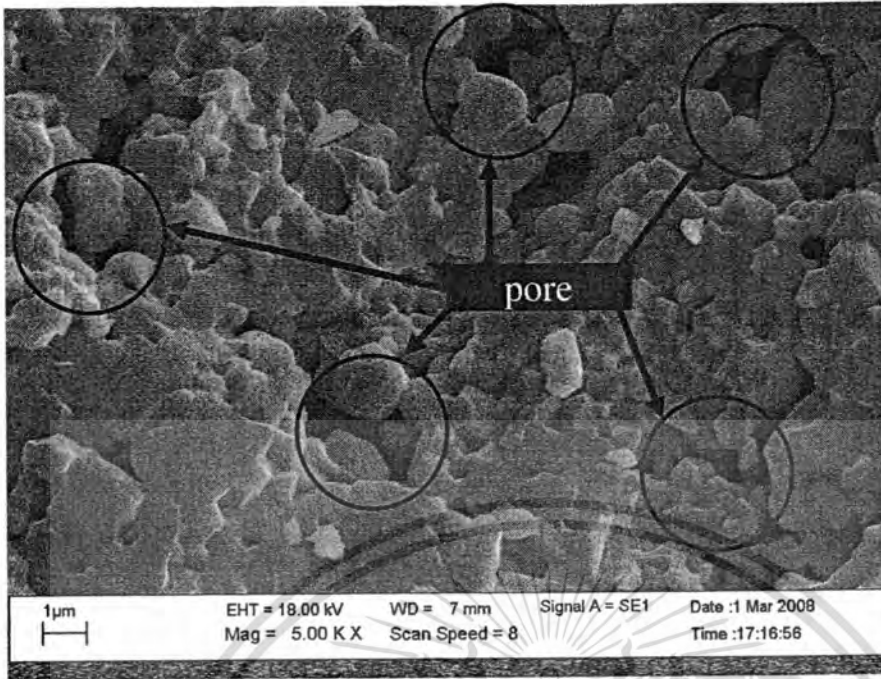
รูปที่ 6.27 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิก $0.7\text{PZT}-0.3\text{PCoN}$ ที่อบอ่อนที่ อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



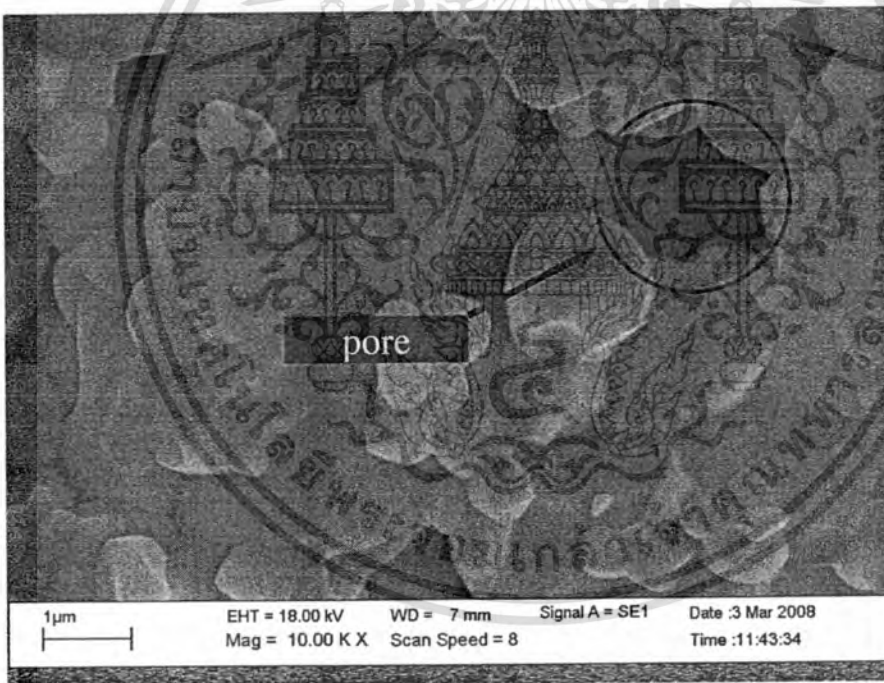
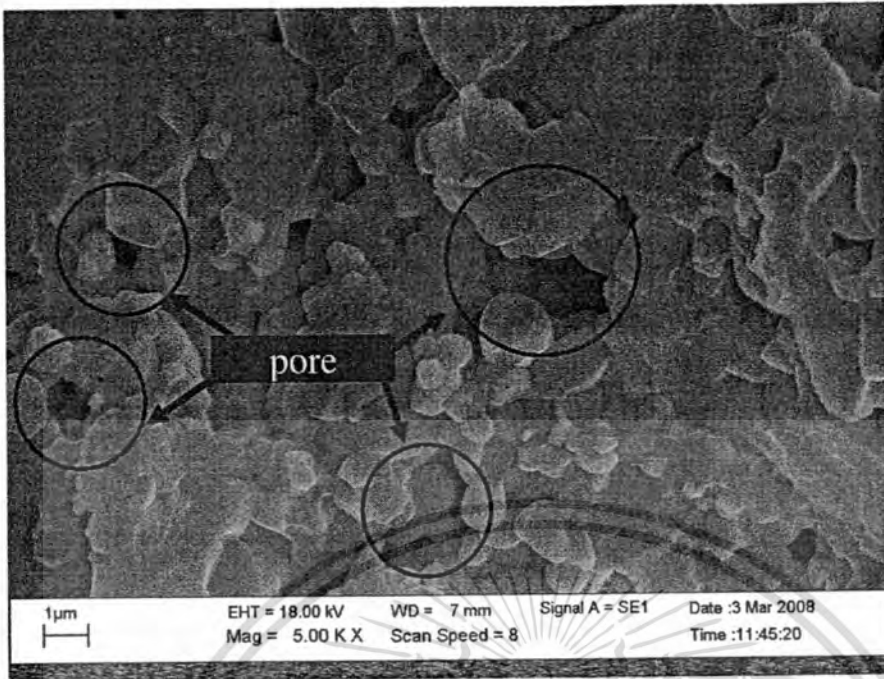
รูปที่ 6.28 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่อบอ่อนที่ อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

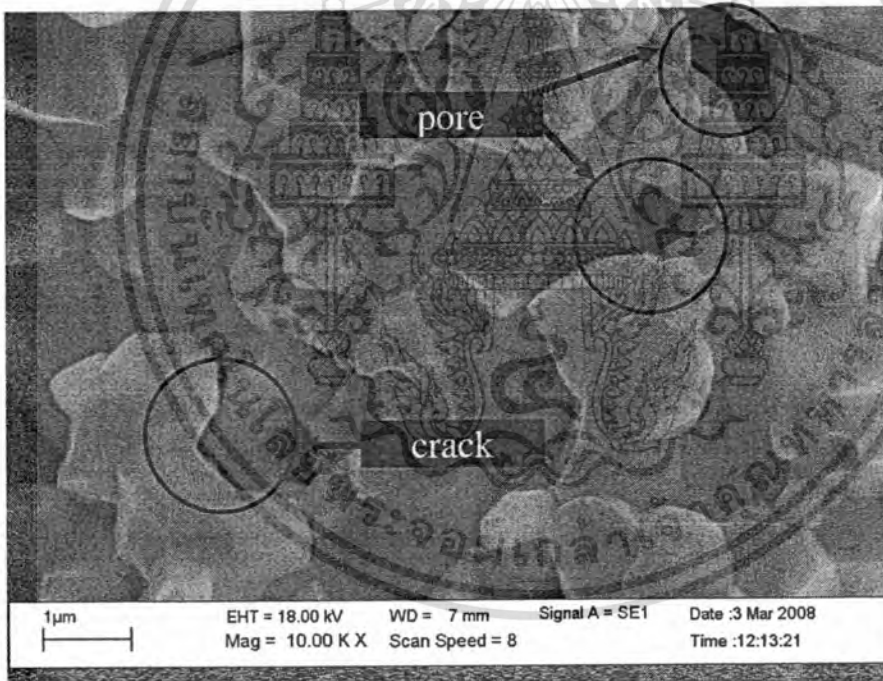
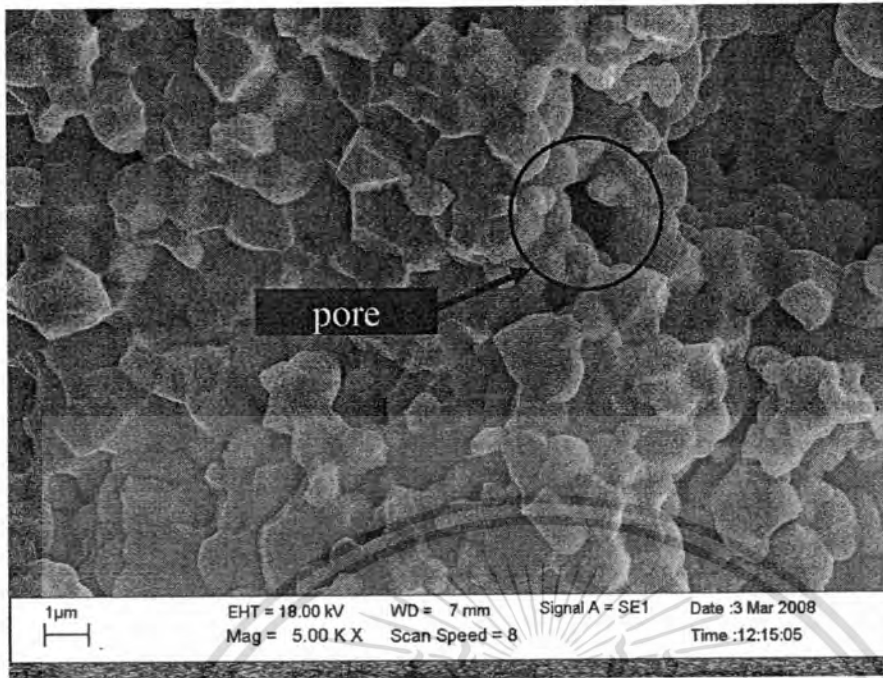


รูปที่ 6.29 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 6.30 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส



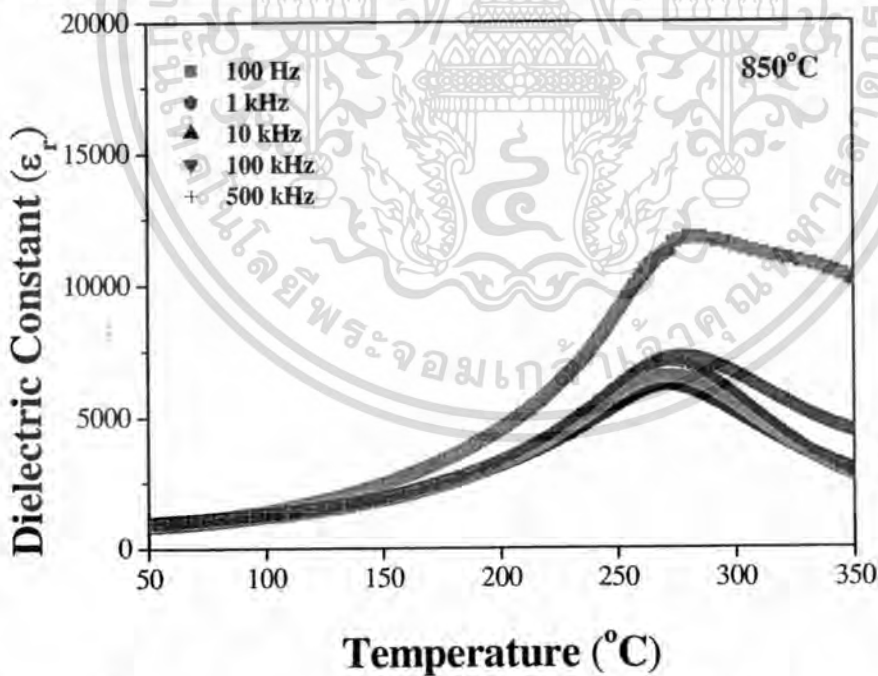
รูปที่ 6.31 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

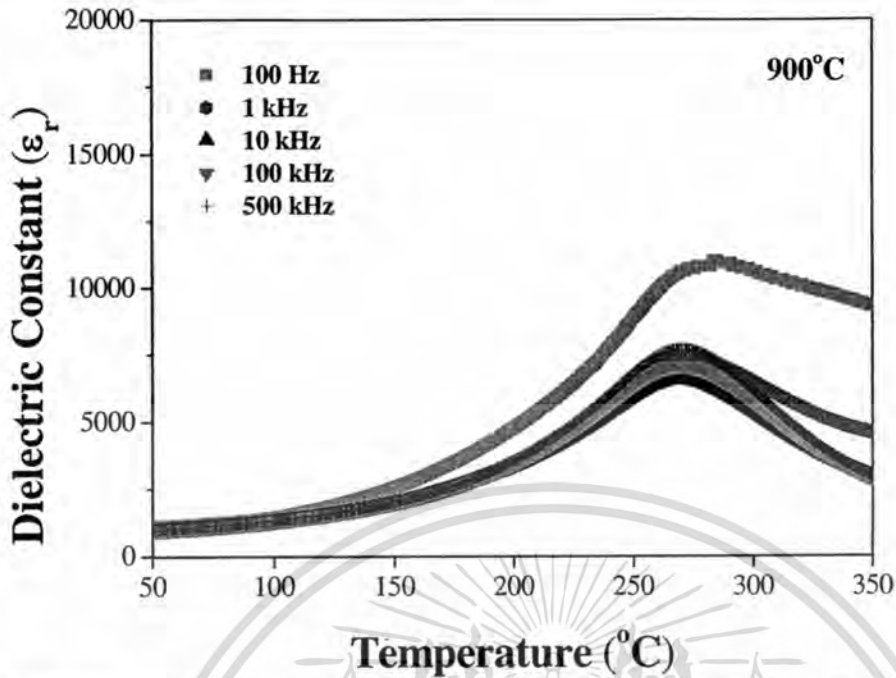
6.3.3 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

6.3.3.1 สมบัติไดอิเล็กทริก

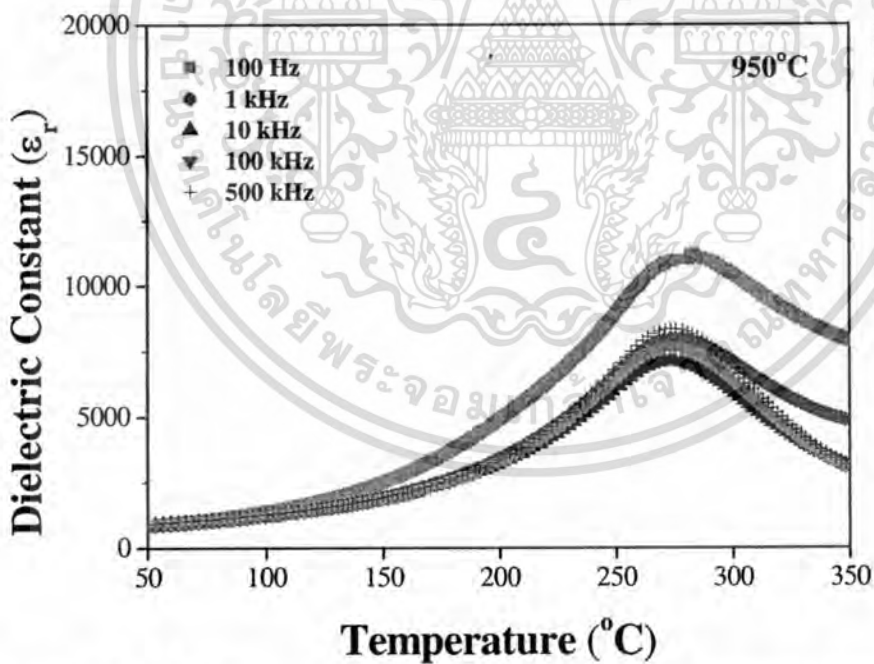
รูปที่ 6.32-6.36 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ จากรูปที่ 4.32 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสเทียบกับอุณหภูมิ พบว่าที่บริเวณอุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีการเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก โดยเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เกือบเป็นเส้นตรง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่า 200 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มมากขึ้น จนเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบฉับพลัน โดยเพิ่มขึ้นและลดลงอย่างรวดเร็ว ที่บริเวณอุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ซึ่งเซรามิกที่ทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิอื่นก็แสดงลักษณะการเปลี่ยนแปลงที่ช่วงอุณหภูมิดังกล่าว ยกเว้นเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส พบว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแบบฉับพลันนั้นเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 250 องศาเซลเซียส ซึ่งการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแบบฉับพลันนี้แสดงถึงการเปลี่ยนเฟสของสารตัวอย่าง เรียกว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ซึ่งในระบบ 0.7PZT-0.3PCoN นี้เป็นการเปลี่ยนสมบัติจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก อีกทั้งยังพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับความถี่โดยเฉพาะที่ความถี่ต่ำ จะเห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 100 Hz จะมีค่าสูงกว่าที่ความถี่อื่นๆ และมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิด้วย ซึ่งพบการเปลี่ยนแปลงนี้ในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนทุกๆ อุณหภูมิ ทั้งนี้ที่ความถี่อื่น ไม่พบความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ



รูปที่ 6.32 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz

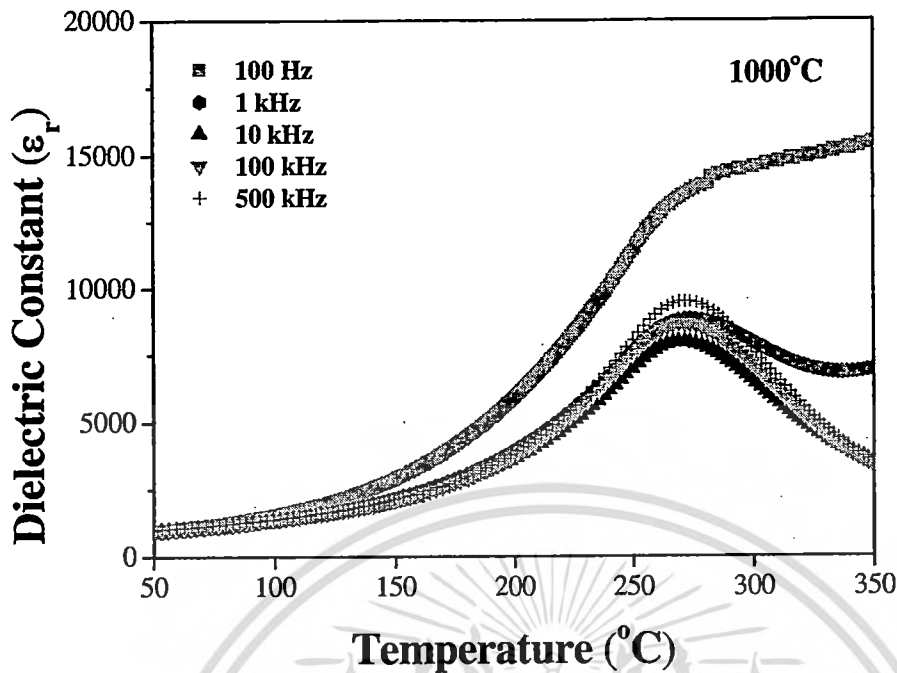


รูปที่ 6.33 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเทียบกับอุณหภูมิ ที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz.

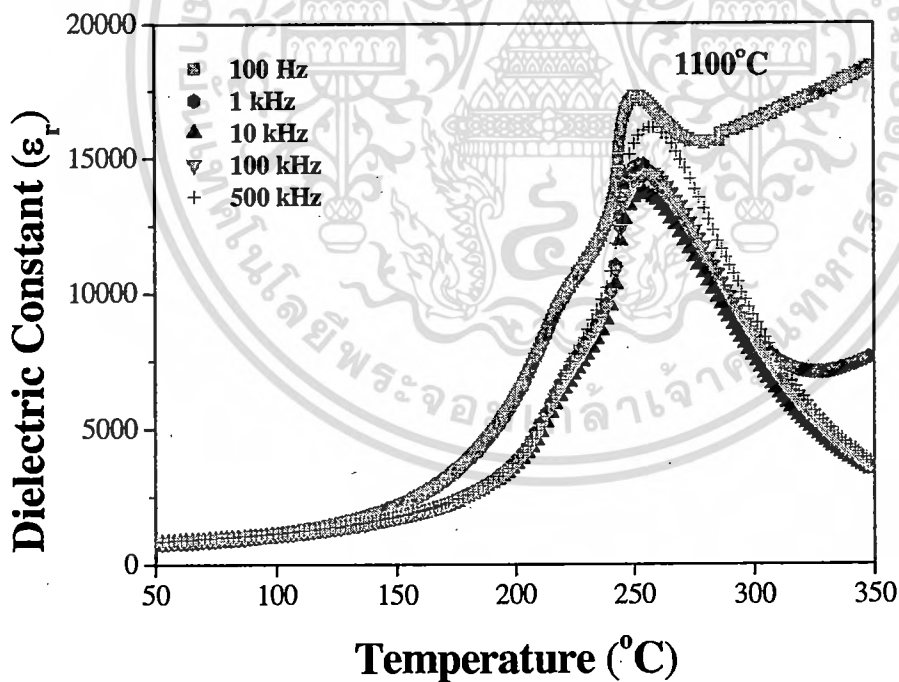


รูปที่ 6.34 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก เซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิ ที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 6.35 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก เซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz



รูปที่ 6.36 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก เซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz

รูปที่ 6.37-6.41 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ต่างๆ รูปที่ 6.37 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 100 Hz พบว่าเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850-950 องศาเซลเซียส มีความแตกต่างของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกบริเวณอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสไม่มากนัก อยู่ในช่วง 11000-11800 แต่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิสูงขึ้น และเพิ่มขึ้นสูงอย่างเห็นได้ชัดในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเป็น 17300 ซึ่งเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ ก็แสดงผลในลักษณะเดียวกัน โดยที่ความถี่ 500 kHz เซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกบริเวณอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสมีค่ามากที่สุด เท่ากับ 16100 โดยเพิ่มขึ้นจากเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส มากกว่าร้อยละ 200 แสดงให้เห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่ออุณหภูมิที่ใช้สูงเท่ากับ 1100 องศาเซลเซียส

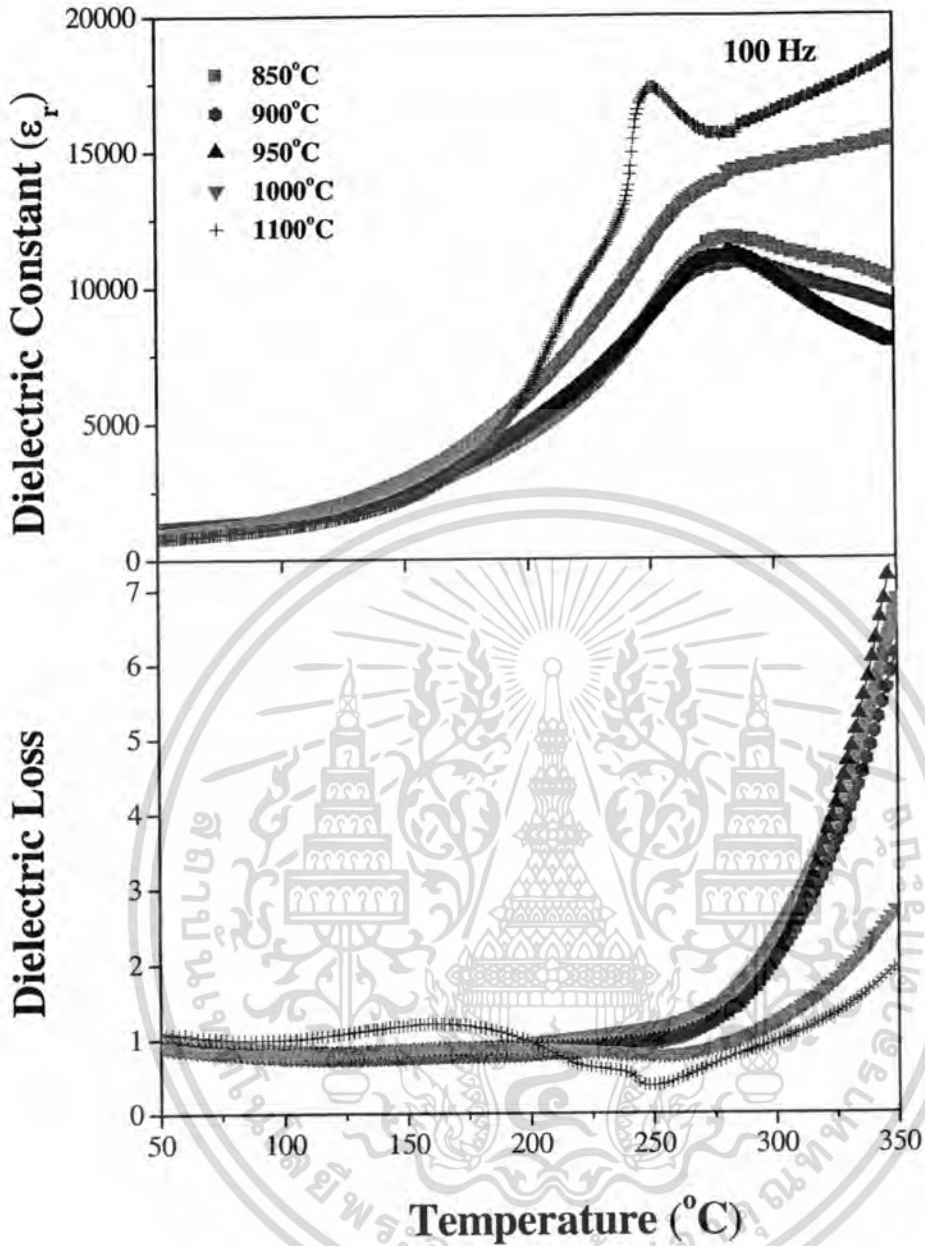
การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นอาจมีสาเหตุอันเนื่องมาจากปัจจัยหลายประการ อาทิ เช่น ผลจากเฟสไพโรคลออร์ การเปลี่ยนแปลงขนาดเกรน การเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่น ผลจากขนาดของขอบเกรน การลดลงของความเครียดภายในเซรามิก การจัดเรียงองค์ประกอบในตำแหน่ง B (B-site) รวมทั้งความบกพร่อง (defect) ต่างๆ และการเคลื่อนของผนังโดเมน เป็นต้น แต่จากการตรวจสอบเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แล้วไม่พบเฟสแปลกลบหรือเฟสไพโรคลออร์แต่อย่างใด การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเม็ดเซรามิกนั้น พบว่าการอบอ่อนไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของขนาดเกรนและความหนาแน่นให้มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้การมี PbO ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในปริมาณมากเกินไปจะทำให้เกิดความแตกต่างของขนาดของขอบเกรนได้ ซึ่งมักมีการเติม PbO ให้มีปริมาณมากเกินไป เพื่อชดเชยปริมาณที่ระเหยไป เพราะมักเกิดการสูญเสีย PbO อันเนื่องมาจากกระบวนการทางความร้อนต่างๆ แต่อย่างไรก็ตาม ในงานวิจัยครั้งนี้มีการเติม PbO ที่มากเกินไปในปริมาณที่เท่ากันทุกตัวอย่าง หากการมีปริมาณมากเกินไปของ PbO ดังกล่าวมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติไดอิเล็กทริก ก็จะมีผลกระทบต่อทุกๆ ตัวอย่างเท่ากัน ทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนอย่างเป็นระบบ [28, 29, 33] ทั้งนี้จึงสามารถคาดเดาได้ว่า การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนนั้น อาจมาจากสาเหตุที่การอบอ่อนมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของเซรามิกให้เข้าใกล้สมอร์โฟทรอปิกเฟสบาเวนเดรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากขึ้น ทั้งนี้ เมื่อแรกเริ่มเซรามิกที่ยังไม่ผ่านการอบอ่อนอาจมีองค์ประกอบที่เป็นเฟสวิวิธพันธ์ (heterogeneous) ในระดับนาโนเมตรหรือระดับที่เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ไม่สามารถตรวจสอบได้ เมื่อตัวอย่างผ่านการอบอ่อนแล้ว การอบอ่อนไม่ได้ทำให้ขนาดเกรนและความหนาแน่นเปลี่ยนแปลงไปอย่างมีนัยสำคัญ แต่พลังงานจากการอบอ่อนนั้นไปทำให้

เกิดความเป็นเนื้อเดียวกันขององค์ประกอบมากยิ่งขึ้น ทำให้เกิดเฟสเอกพันธ์ (homogeneous) ในระดับนาโนเมตรขึ้น

การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างเห็นได้ชัดที่บริเวณอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) นั้น สามารถอธิบายได้โดยอาศัยการเคลื่อนที่ของผนังโดเมน เนื่องจากที่อุณหภูมิห้องนั้นการเคลื่อนที่ของผนังโดเมนเกิดขึ้นได้ยาก ทำให้มีผลน้อยต่อการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และอุณหภูมิหลังจากอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ก็ทำให้เกิดสมบัติพาราไดอิเล็กทริกซึ่งไม่มีโดเมน อย่างไรก็ตาม ที่อุณหภูมิลดลงกับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) จะพบความแตกต่างของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างมาก อันเนื่องมาจากเคลื่อนที่ของผนังโดเมนที่มีขนาดระดับนาโนเมตร [28]

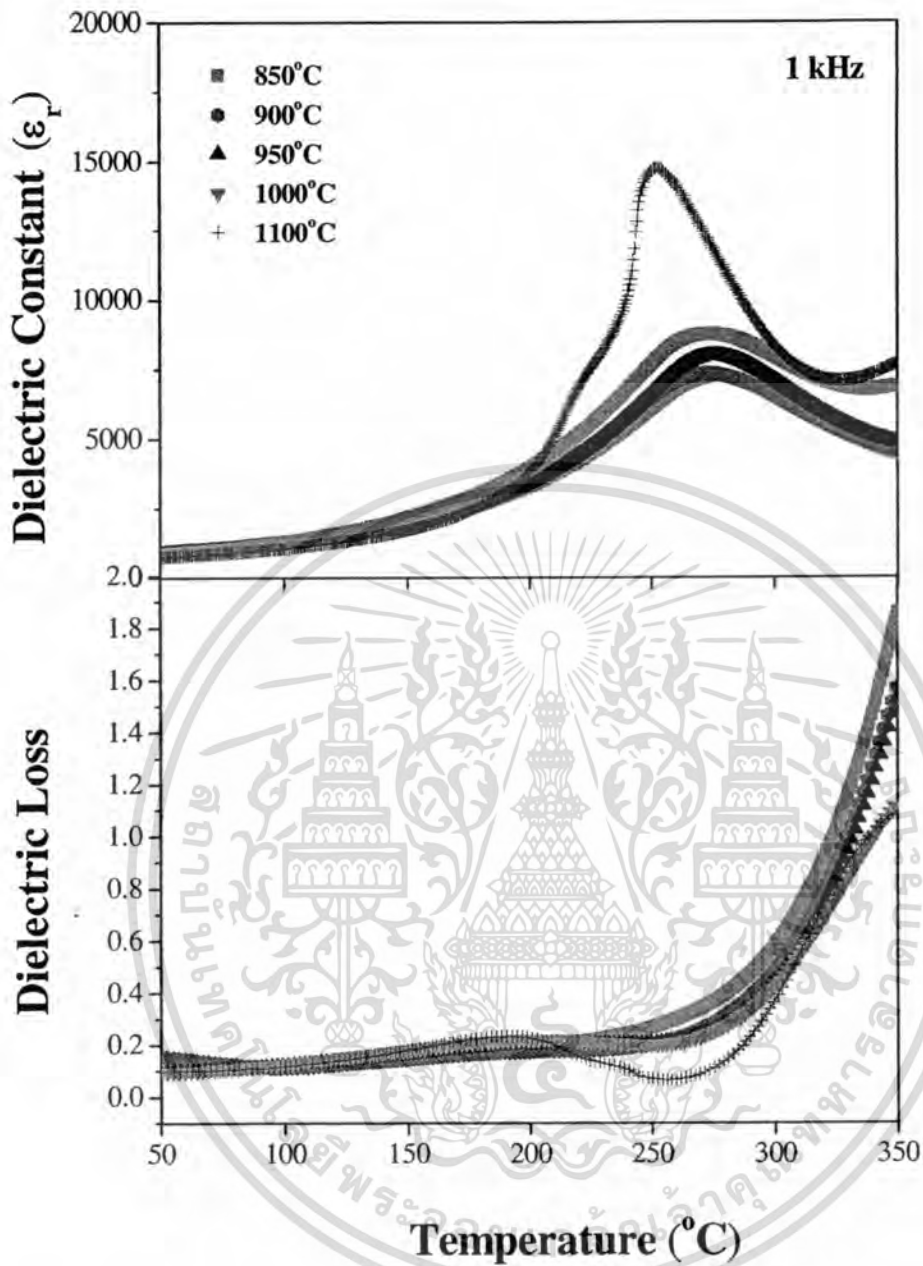
จากปัจจัยที่กล่าวมาแล้วข้างต้นทำให้สามารถสรุปได้ว่า การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นมีผลจากการอบอุ่น โดยเห็นได้อย่างชัดเจนเมื่อทำการอบอุ่นที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งคาดเดาว่าทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของเซรามิก ทำให้มีความใกล้เคียงกับ MPB มากที่สุด ทำให้มีค่าทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมากยิ่งขึ้น โดยไม่ทำให้ขนาดเกรนและความหนาแน่นของเซรามิกเปลี่ยนแปลง



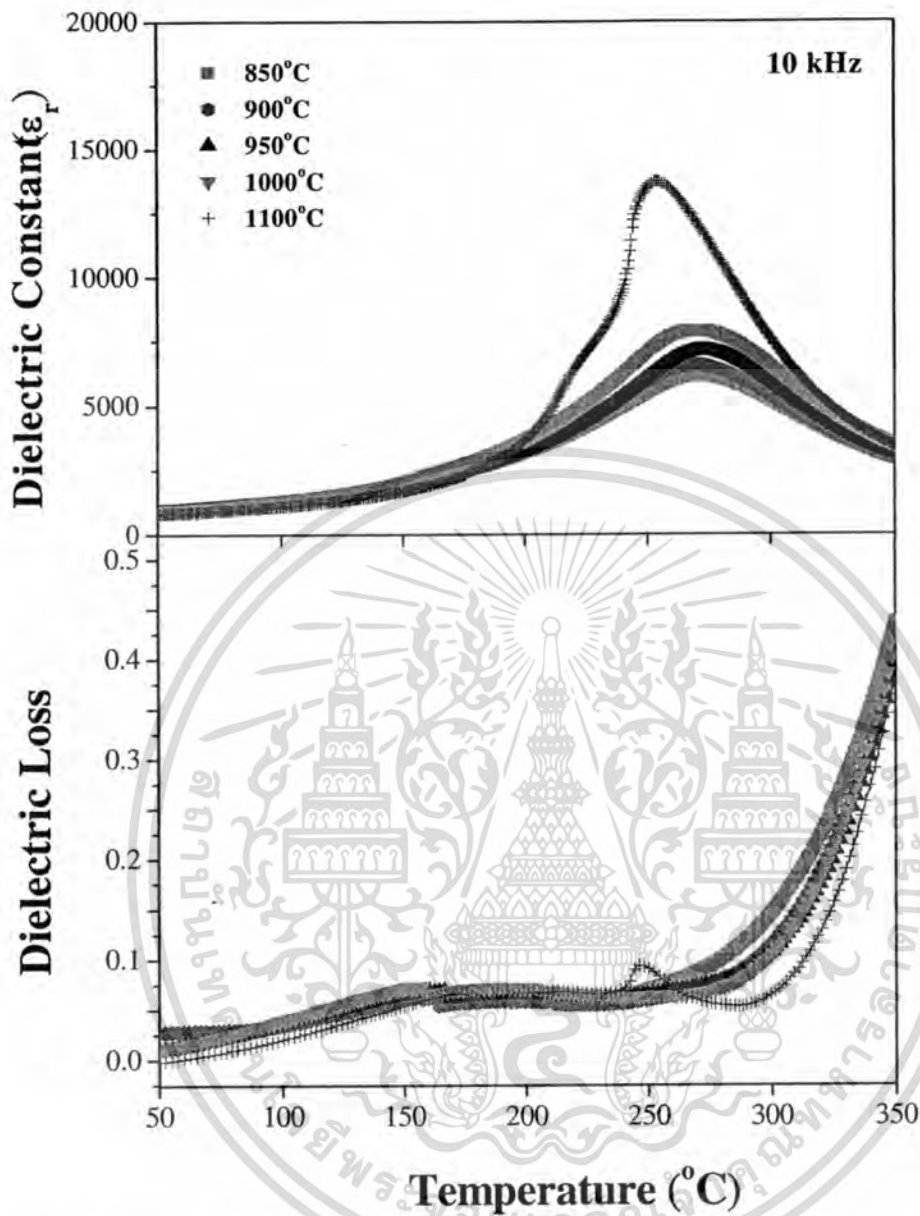


รูปที่ 6.37 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 100 Hz

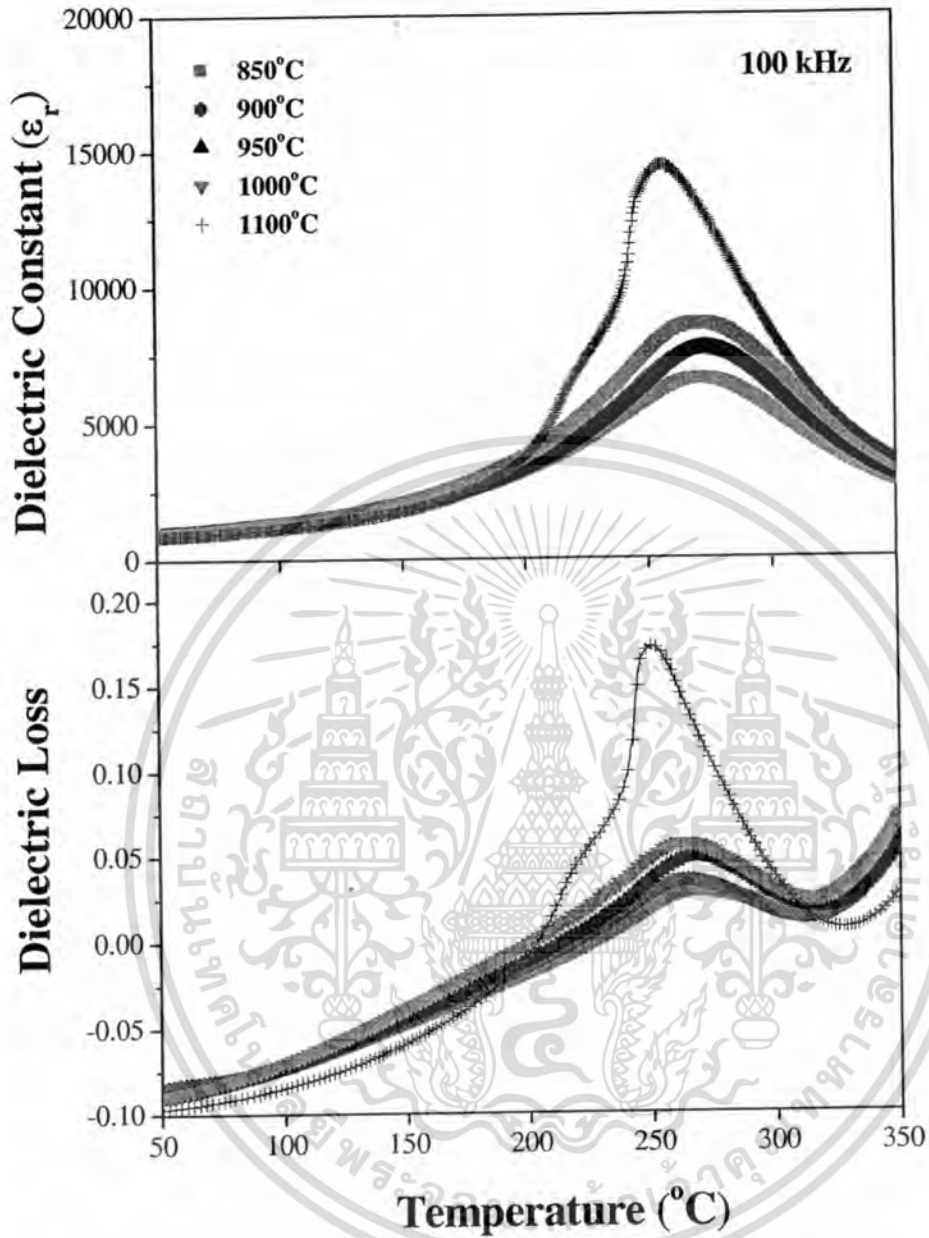
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



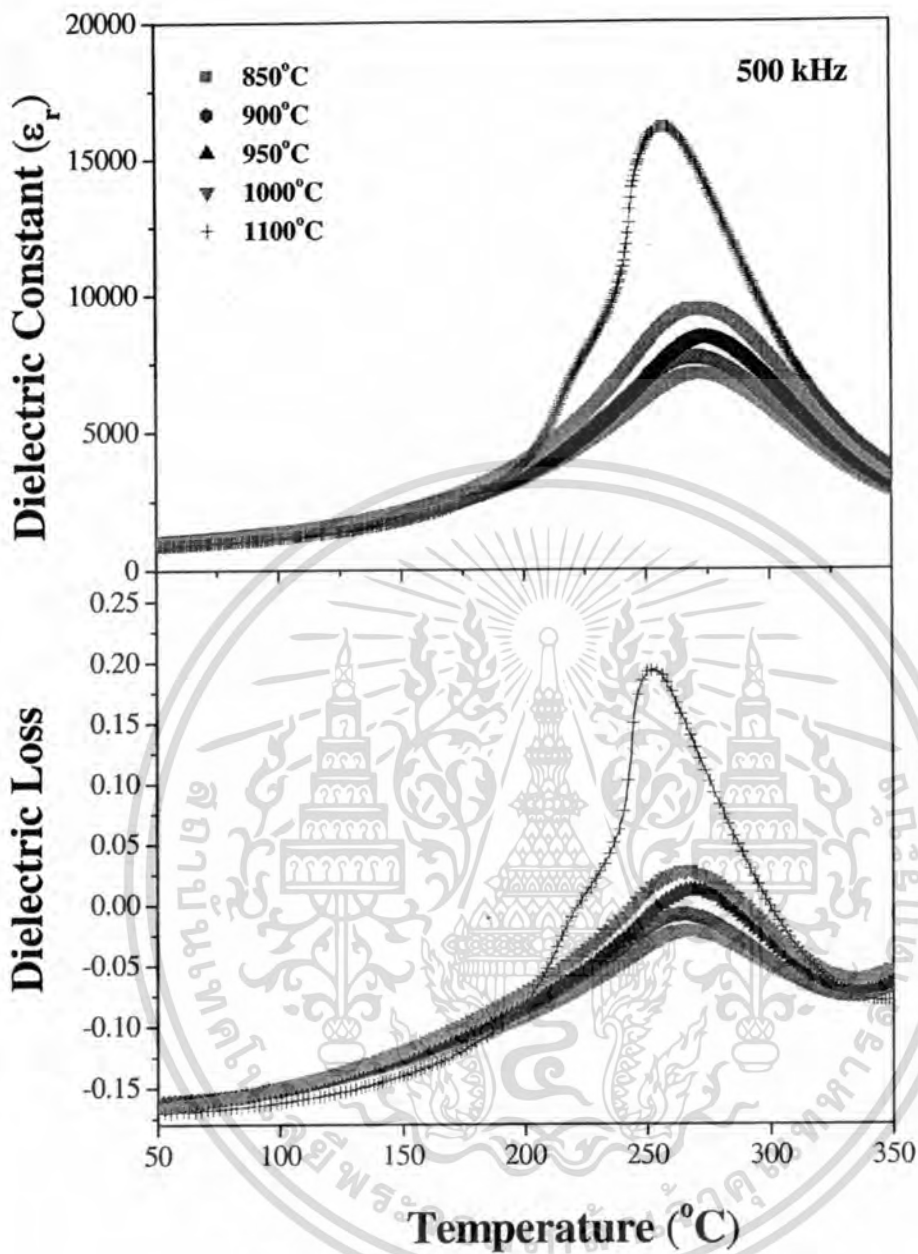
รูปที่ 6.38 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 1 kHz



รูปที่ 6.39 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 10 kHz



รูปที่ 6.40 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 100 kHz



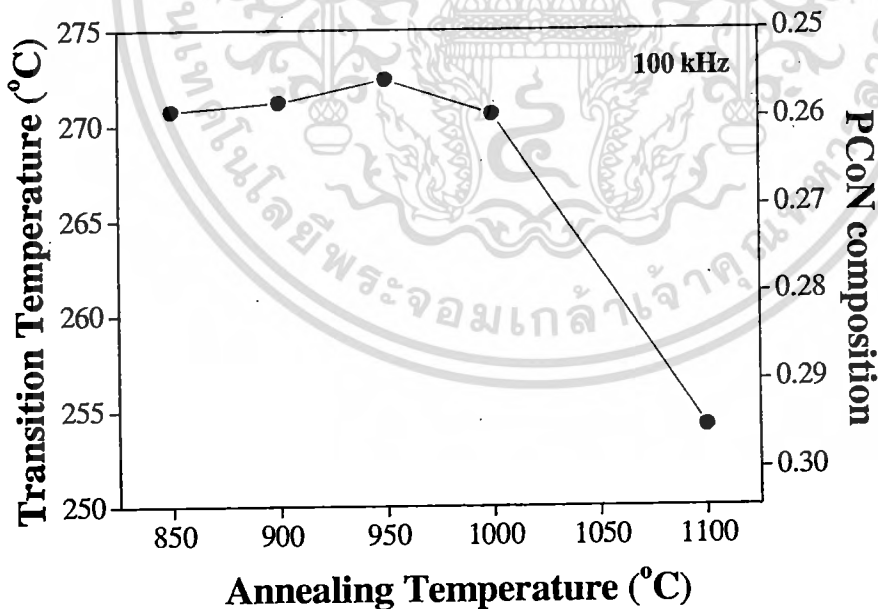
รูปที่ 6.41 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 500 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจาก PZT มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ~390 องศาเซลเซียส และ PCoN มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ~(-70) องศาเซลเซียส ดังนั้นค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ 0.7PZT-0.3PCoN โดยทฤษฎีเท่ากับ ~252 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถคำนวณจากสมการที่ 6.1 [32]

ทั้งนี้เมื่อพิจารณาค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 100 kHz ซึ่งค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) มีค่า ~270 องศาเซลเซียส นั้น เมื่อนำไปแทนค่าในสมการ (6.1) แล้ว สามารถคำนวณสัดส่วนขององค์ประกอบในเซรามิกได้ ซึ่งจากการคำนวณพบว่าเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสนั้น เป็นเซรามิกในอัตราส่วน 0.74PZT-0.26PCoN

รูปที่ 6.42 แสดงค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่วัดได้ (T_m) เทียบกับอุณหภูมิการอบอ่อนที่ความถี่ 100 kHz ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิการอบอ่อนระหว่าง 850-1000 องศาเซลเซียส ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง 270.6-272.4 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นเซรามิกในอัตราส่วน 0.74PZT-0.26PCoN แต่จะเกิดความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญเมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนสูงถึง 1100 องศาเซลเซียส อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเท่ากับ 254.2 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากการคำนวณตามสมการ (6.1) ของระบบ 0.7PZT-0.3PCoN ซึ่งในที่นี้สามารถสรุปได้ว่า การอบอ่อนที่อุณหภูมิมากกว่า 1000 องศาเซลเซียส นั้น ทำให้เซรามิกมีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบให้มีความใกล้เคียงกับมอร์โฟโทรปิกเฟส บาวเดรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากยิ่งขึ้น



รูปที่ 6.42 ค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่วัดได้ (T_m) เทียบกับอุณหภูมิการอบอ่อนที่ความถี่ 100 kHz

เมื่อพิจารณาอัตราส่วนขององค์ประกอบจากการคำนวณข้างต้นและแผนภาพภูมิภาคของ PZT-รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก พบว่า ที่อัตราส่วน 0.74PZT-0.26PCoN เซรามิกจะเป็นเฟสควิบิก เสมือน และที่อัตราส่วน 0.7PZT-0.3PCoN นั้นเซรามิกจะมีเฟสร่วมของเฟสรวม โบฮีครอลและเฟส เทตระโกนอล ซึ่งลักษณะของเฟสนี้สอดคล้องกับผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและ โครงสร้างผลึก ที่ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงจากเฟสควิบิก เสมือนเมื่อเซรามิกผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และพบเฟสร่วมของเฟสรวม โบฮีครอลและเฟสเทตระโกนอลในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

สมการที่ 6.3 แสดงความสัมพันธ์ตามกฎของ Curie-Weiss ซึ่งนิยมนำใช้ในการอธิบายการ เปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกหลังอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ของสารที่มีสมบัติเป็นสาร เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) ซึ่งจะมีการจะมีการเปลี่ยนแปลงเฟสระหว่าง เฟอร์โรอิเล็กทริกกับพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมิแน่นอน ณ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่เรียกว่า อุณหภูมิ คูรี (Currie temperature; T_c) ดังนั้นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) กับอุณหภูมิจะมีลักษณะเป็นพิกแหลม ณ อุณหภูมิคูรี ซึ่งเรียกว่ามีการเปลี่ยนเฟสอันดับที่ 1 (first-order) [1, 3, 34]

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{T - \theta}{C} \quad (6.3)$$

เมื่อ θ คือ อุณหภูมิคูรี และ C คือค่าคงที่คูรี ส่วนการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก หลังอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) นั้นจะมีการ เปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิ มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสในช่วงกว้าง เป็นการเปลี่ยนเฟสอันดับที่ 2 (second-order) จึงใช้ความสัมพันธ์ควอดราติก (quadratic relationship) ดังสมการที่ 6.4

$$\frac{\epsilon'_m}{\epsilon'(f, T)} = 1 + \frac{(T - T_m(f))^\gamma}{2\delta_\gamma^2} \quad (1 \leq \gamma \leq 2) \quad (6.4)$$

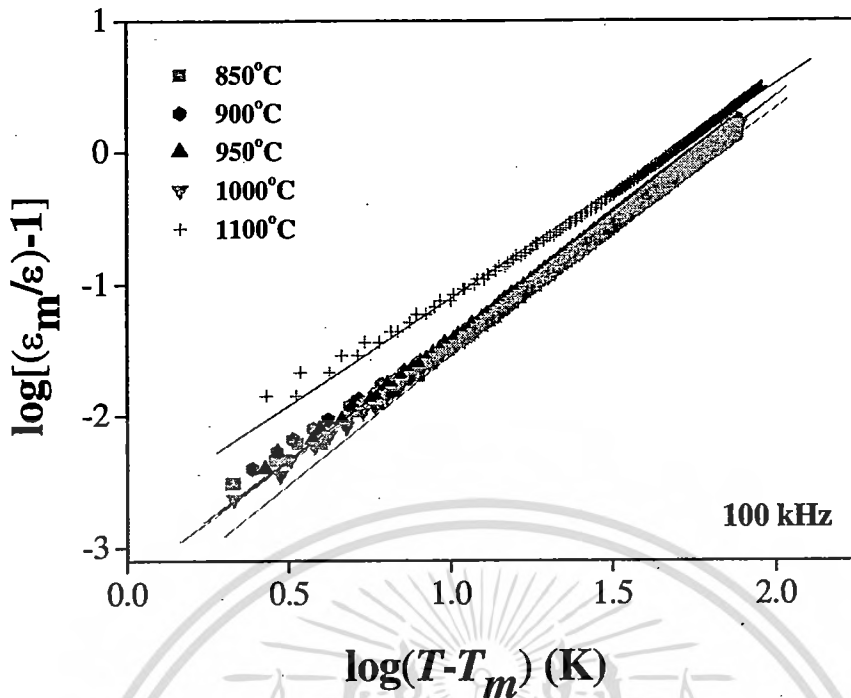
เมื่อ ϵ'_m คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มากที่สุด ณ อุณหภูมิ (T) เท่ากับ $T_m(f)$ ค่าพารามิเตอร์ γ จะแสดงสมบัติความเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) เมื่อพารามิเตอร์ γ มีค่า เท่ากับ 1 ความสัมพันธ์ตามสมการ 6.5 จะแสดงถึงสมบัติความเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) ซึ่งเป็นไปตามกฎของ Curie-Weiss แต่เมื่อพารามิเตอร์ γ มีค่าเท่ากับ 2 จะ เป็นความสัมพันธ์แบบควอดราติก (quadratic relationship) โดยที่พารามิเตอร์ δ_γ จะแสดงถึง ค่าพารามิเตอร์การกระจาย (degree of diffuseness) ในสารละลายของแข็งระหว่างสาร

เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) กับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) ซึ่งพารามิเตอร์ δ , และ γ นั้นเป็นค่าคงที่ที่มีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับองค์ประกอบและโครงสร้างของสาร [28, 29, 32, 33]

รูปที่ 6.43 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(T-T_m)$ กับ $\log[(\epsilon_m/\epsilon)-1]$ ที่ความถี่ 100 KHz ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ตามความสัมพันธ์ในสมการ (6.4) พบว่ากราฟมีลักษณะเป็นเส้นตรง มีค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 6.5

เมื่อพิจารณาความชันของกราฟเส้นตรง (γ) จะพบว่าความชันของกราฟที่อุณหภูมิการอบอ่อน 850-1000 องศาเซลเซียส มีค่าระหว่าง 1.79-1.87 ซึ่งไม่พบความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ เซรามิกเหล่านี้จะแสดงสมบัติเป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) มากกว่าเมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนเท่ากับ 1100 องศาเซลเซียส ความชันของกราฟเส้นตรงมีค่าเท่ากับ 1.62 ซึ่งมีค่าน้อยลงแตกต่างกับความชันที่อุณหภูมิการอบอ่อนอื่นอย่างมีนัยสำคัญ เซรามิกจะแสดงสมบัติเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) มากขึ้น ซึ่งคาดเดาได้ว่า ที่อุณหภูมิการอบอ่อน 850-1000 องศาเซลเซียสนั้น เซรามิกยังไม่มีเปลี่ยนแปลงใดๆ ที่ทำให้เกิดความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่เมื่อทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิสูงถึง 1100 องศาเซลเซียส เกิดการเปลี่ยนแปลงในเซรามิกซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งอาจเนื่องมาจากเกิดการเปลี่ยนแปลงในองค์ประกอบของเซรามิก ทำให้เซรามิกมีองค์ประกอบใกล้เคียงกับมอร์โฟทรอปิกเฟสขาวเดรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากยิ่งขึ้น

อีกทั้งเมื่อพิจารณาผลจากความชันของกราฟในรูปที่ 6.43 ร่วมกับผลจากการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและ โครงสร้างผลึก และจากผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกแล้ว ทำให้สามารถสรุปได้ว่า การอบอ่อนที่อุณหภูมิมากกว่า 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สามารถปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ 0.7PZT-0.3PCoN ให้ดีขึ้นได้ โดยที่เซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศา มีองค์ประกอบในอัตราส่วน 0.74PZT-0.26PCoN มีลักษณะของเฟสคิวบิกเหมือน เมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนสูงมากกว่า 1000 องศาเซลเซียส จะทำให้เซรามิกมีองค์ประกอบเปลี่ยนไปเป็นอัตราส่วน 0.7PZT-0.3PCoN มีลักษณะของเฟสเทระโกนอลร่วมกับเฟสโรมโบฮีดรอล ซึ่งแสดงถึงการเข้าใกล้กับมอร์โฟทรอปิกเฟสขาวเดรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากยิ่งขึ้น



รูปที่ 6.43 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(T-T_m)$ กับ $\log[(\epsilon_m/\epsilon)-1]$ ตามกฎของ Curie-Weiss ที่ความถี่ 100 kHz

ตารางที่ 6.5 แสดงพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ความถี่ 100 kHz ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN

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

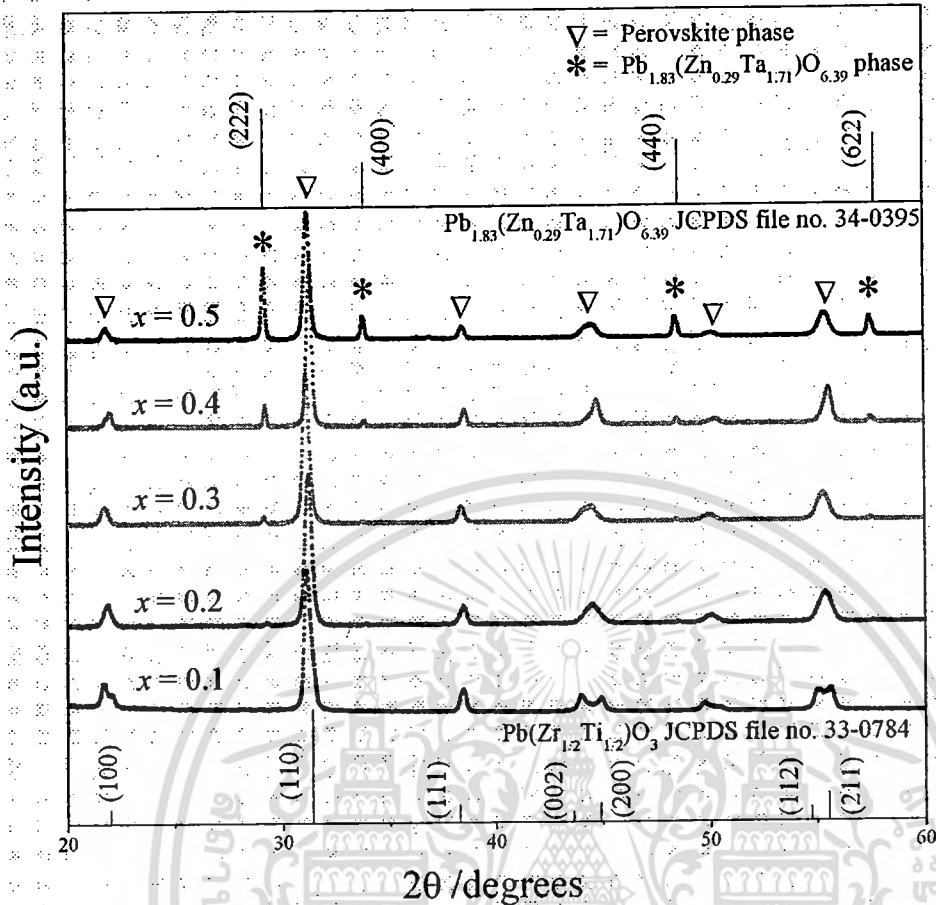
บทที่ 7

เซรามิกในระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$

7.1 ผลการตรวจสอบเซรามิกหลังการเผาซินเตอร์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

เมื่อนำเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZTa}$; $x = 0.1-0.5$ ที่เตรียมผงผลึกจากเทคนิคการตั้งต้นแบบโคลัมไบต์ (Columbite precursor) โดยใช้ ZnTa_2O_6 และ ZrTiO_4 เป็นสารตั้งต้น ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750-950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และภายหลังจากผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100-1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำเซรามิกมาตรวจสอบโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ได้ผลรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 7.1 พบว่าลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.1$ และ 0.2 นั้นแสดงถึงเฟสเดี่ยวของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ และเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.3$ พบว่ามีฟีกของไพโรคลออร์เกิดขึ้น เมื่อตรวจสอบกับข้อมูลในแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 34-395 พบว่าเป็นฟีกของ $\text{Pb}_{1.83}(\text{Zn}_{0.29}\text{Ta}_{1.71})\text{O}_{6.39}$ ที่มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก ซึ่งในรูปที่ 7.1 แสดงเป็นสัญลักษณ์ “*” แต่ไม่พบเฟสของ $\text{Pb}_{1.49}\text{Ta}_2\text{O}_{6.28}$ (JCPDS เลขที่ 84-1732) โดยความเข้มฟีกของเฟสไพโรคลออร์มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วน x มากขึ้น จากผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นี้แสดงให้เห็นว่าอิทธิพลของ PZTa ในสารละลายของแข็งนี้คือการลดความเสถียรของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของ PZT โดยเป็นผลจากค่าโทเลอแรนซ์ (tolerance factor) และอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity) ของ PZTa นั้นเอง [35]

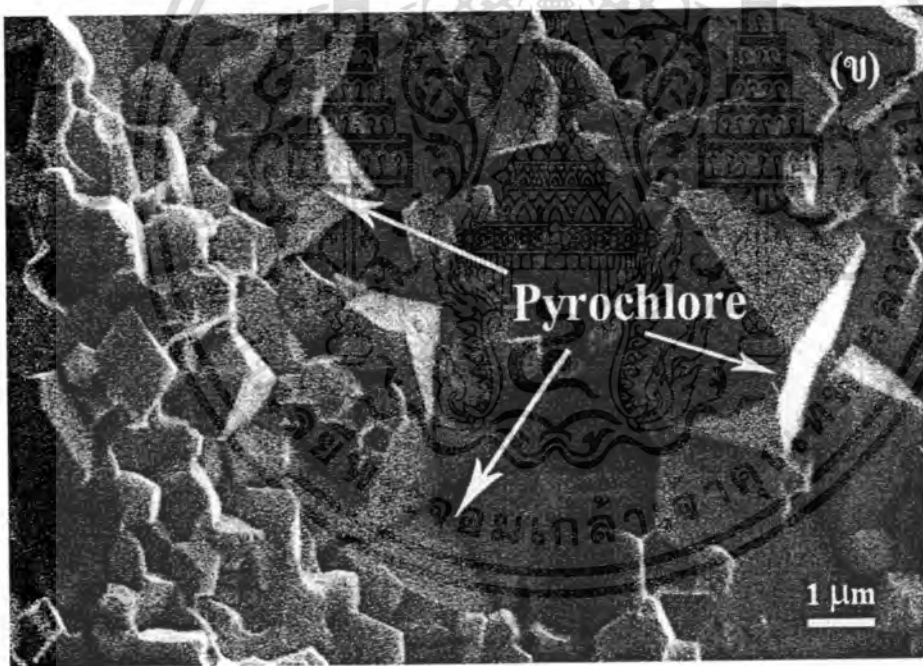
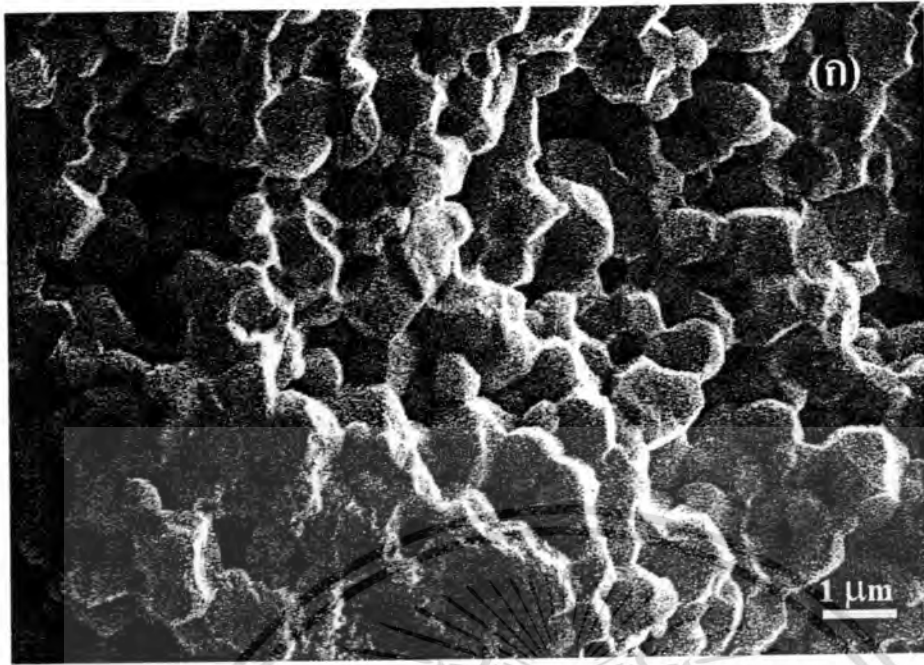
เมื่อพิจารณาระบบ $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZTa}$ พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x \leq 0.2$ สามารถเตรียมเซรามิกที่มีเฟสเพอโรฟสไกต์เพียงเฟสเดียว ไม่พบเฟสไพโรคลออร์ ซึ่งตรงกันข้ามกับผลการวิจัยในระบบ $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZN}$ ที่สามารถพบเฟสเพอโรฟสไกต์ได้เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบสูงถึง $x \leq 0.5$ จากผลดังกล่าวนี้ชี้ให้เห็นว่าการเตรียมเฟสเพอโรฟสไกต์ในระบบแทนทาละนั้นมีความยากกว่าการเตรียมในระบบไนโอเบต แม้ว่าหากพิจารณาตารางธาตุจะพบว่า Nb และ Ta เป็นธาตุที่อยู่หมู่เดียวกัน แต่อย่างไรก็ตาม Ta^{5+} ($[\text{Xe}] 4f^4 \cdot 5d^3 \cdot 6s^2$) นั้นมีจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกมากกว่า Nb^{5+} ($[\text{Kr}] 4d^4 \cdot 5s^1$) หนึ่งวงทำให้ Ta^{5+} นั้นมีสมบัติความเป็นโคเวเลนต์สูง จึงส่งผลกระทบต่อในระบแทนทาละนั้นเตรียมได้ยากกว่า เพราะเมื่อความยาวพันธะโคเวเลนต์เพิ่มขึ้นความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์จะลดลง เมื่อทำการศึกษาถึงความเสถียรของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของ PZN และ PZTa โดยการเติม BT PMN และ PMT พบว่าโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ใน PZN นั้นจะทำให้เสถียรได้ง่ายกว่าเนื่องจากมีความยาวพันธะไอออนิกของ Nb-O สูงกว่า



รูปที่ 7.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(1-x)$ PZT- x PZTa; $x = 0.1-0.5$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1100-1250$ °ซ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

7.2 โครงสร้างทางจุลภาค

การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกทำโดยการถ่ายภาพภาคตัดขวางรอยแตกของเซรามิกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในรูปที่ 7.2(ก) และ 7.2(ข) โดยรูปที่ 7.2(ก) แสดงสัณฐานวิทยาของเซรามิก 0.9 PZT- 0.1 PZTa ซึ่งพบว่าไม่มีโครงสร้างทางจุลภาคและลักษณะเกรนที่คล้ายคลึงกัน ไม่มีเกรนที่ลักษณะแตกต่างของเฟสแปลกปลอมอื่นใด ขนาดเกรนอยู่ในช่วง 1.27 ไมโครเมตร รอยหักที่เกิดขึ้นนั้นส่วนใหญ่จะเป็นไปตามแนวของขอบเกรนภายในเซรามิก ส่วนรูปที่ 7.2(ข) แสดงสัณฐานวิทยาของเซรามิก 0.5 PZT- 0.5 PZTa ซึ่งเกรนมีลักษณะวิวิธพันธ์ (heterogeneous) อย่างมาก ประกอบด้วยเกรนที่มีลักษณะแตกต่างกัน โดยมีเฟสไพโรคลออร์อยู่เป็นจำนวนมากซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่แสดงถึงเฟสไพโรคลออร์



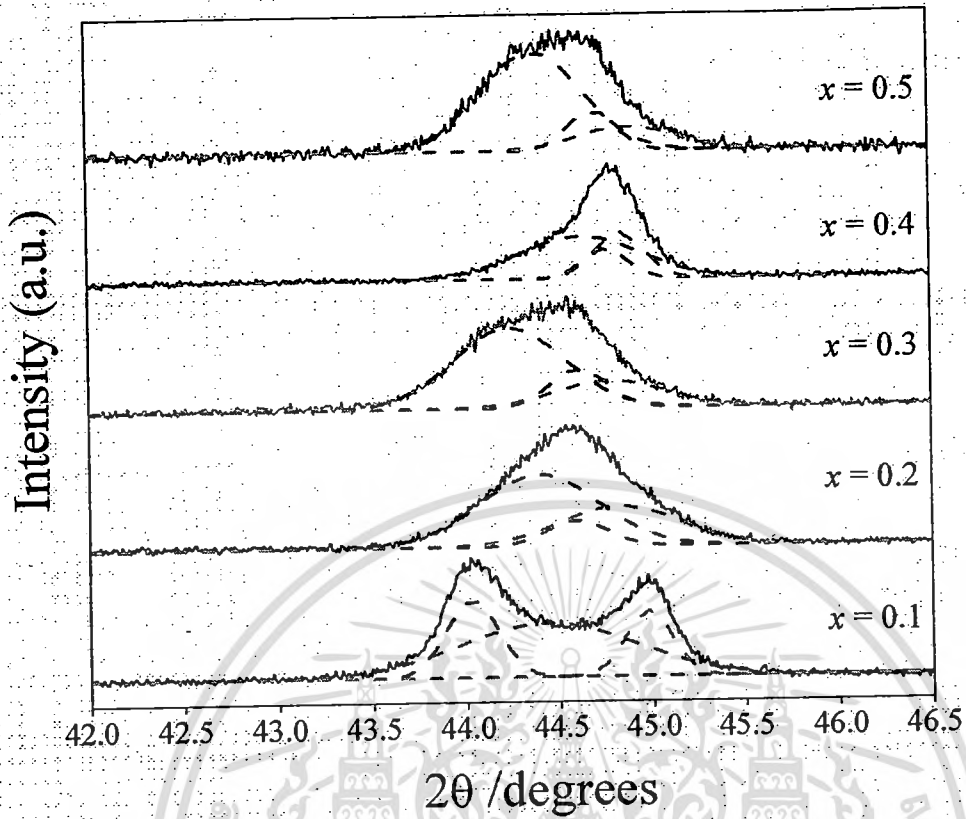
รูปที่ 7.2 แสดงภาพถ่ายภาคตัดขวางโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก $(1-x)$ PZT- x PZTa ที่อัตราส่วน (ก) $x = 0.1$ และ (ข) $x = 0.5$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7.3 โครงสร้าง การเปลี่ยนเฟส และ แนวรอยต่อเฟส

จากการศึกษาแผนภาพวัฏภาคของ $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ ทำให้สามารถคาดได้ว่าที่อุณหภูมิห้องนั้น PZT จะมีโครงสร้างเป็นแบบเฟสทอโรโกนอลที่บริเวณใกล้กับบริเวณแนวรอยต่อเฟส (MPB) และสมมาตรของผลึกเพอรอฟสไกต์ที่มี PZTa เป็นองค์ประกอบหลักนั้นจะเป็นแบบคิวบิกที่อุณหภูมิห้อง เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส โครงสร้างจะเปลี่ยนเป็นรอมโบฮีดรอลเนื่องจาก PZTa มีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสต่ำ ดังนั้นเมื่อปริมาณ PZTa เพิ่มขึ้นจึงส่งผลให้อุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสลดลงและสมมาตรผลึกจึงเกิดการเปลี่ยนแปลง จากการเป็นที่ทราบกันดีว่าระนาบที่อยู่ในกลุ่มของโครงสร้างแบบคิวบิกเหมือนกันจะแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นพีกเดี่ยว เนื่องจากทุกระนาบของ $\{2\ 0\ 0\}$ จะเกิดพีกที่ตำแหน่งเดียวกันเพราะมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากัน ในขณะที่กลุ่มระนาบ $\{2\ 0\ 0\}$ ของโครงสร้างแบบเฟสทอโรโกนอลนั้นจะแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แยกออกเป็นสองพีก โดยที่พีก 002 นั้นจะมีความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของ $\{2\ 0\ 0\}$ เพราะที่กลุ่มระนาบ $[14]\{2\ 0\ 0\}$ นั้นมีพีกของระนาบ 200 และ 020 อยู่ด้วยกันเนื่องจากมีแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากัน

รูปที่ 7.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงของพีกที่ระนาบ 200 ที่เป็นฟังก์ชันกับสัดส่วนองค์ประกอบ โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่มีอัตราส่วนของ PZTa ต่างๆ อาทิเช่นที่ $x = 0.1$ นั้นจะแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนเป็นพีกที่แยกออกเป็นสองพีกอย่างชัดเจนซึ่งชี้ให้เห็นว่าเป็นสมมาตรเฟสทอโรโกนอล และเมื่อปริมาณของ PZTa เพิ่มขึ้น พีกที่ระนาบ 200 นั้นจะรวมกันกลายเป็นพีกเดี่ยวซึ่งแสดงลักษณะของคิวบิกเหมือนกันและคาดว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.1$ นั้นน่าจะเป็นอัตราส่วนที่บริเวณแนวรอยต่อเฟส (MPB) ของระบบ $(1-x)PZT-xPZTa$ เนื่องจากโครงสร้างของ $(1-x)PZT-xPZTa$ นั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงที่ละน้อยจากเฟสทอโรโกนอลเปลี่ยนไปเป็นเฟสคิวบิกเหมือนกัน และเมื่อนำผลจากข้อมูลไดอิเล็กทริกที่จะแสดงต่อไปมาพิจารณาร่วมกันจะช่วยยืนยันสมมุติฐานข้างต้นด้วย ซึ่งการเปลี่ยนเฟสของ PZT จากเฟสทอโรโกนอลไปเป็นเฟสคิวบิกเหมือนกันเมื่อปริมาณ PZTa เพิ่มขึ้นนั้น มีความสอดคล้องกับการเปลี่ยนเฟสที่เกิดขึ้นในระบบ PZT-PNN PZT-PCoN และ PZT-PZN [36-39]



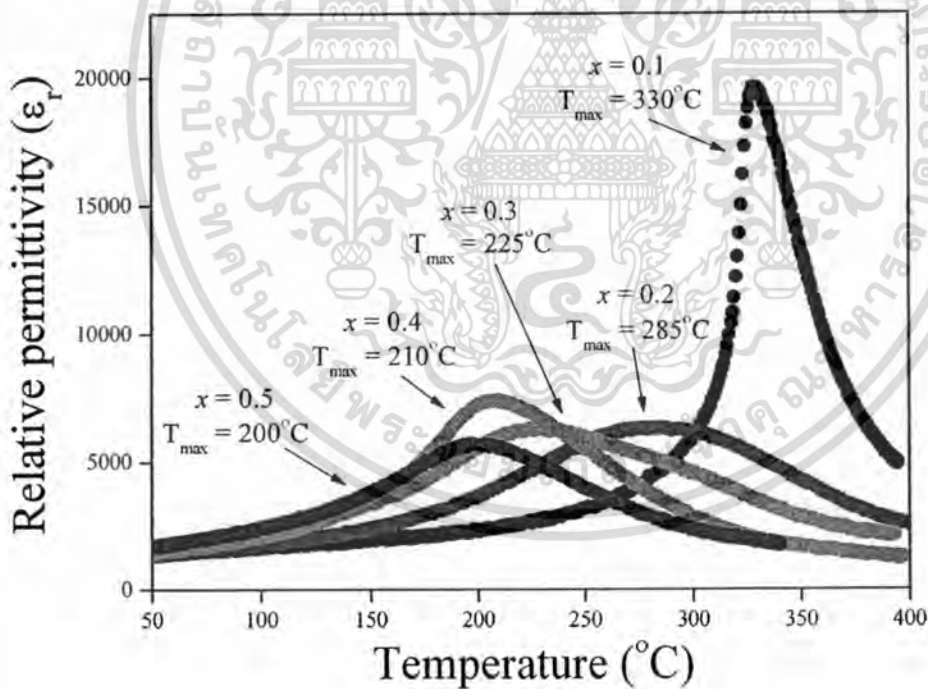
รูปที่ 7.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟีก 200 ของเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZTa}$ $x = 0.1-0.5$

7.4 สมบัติไดอิเล็กทริก

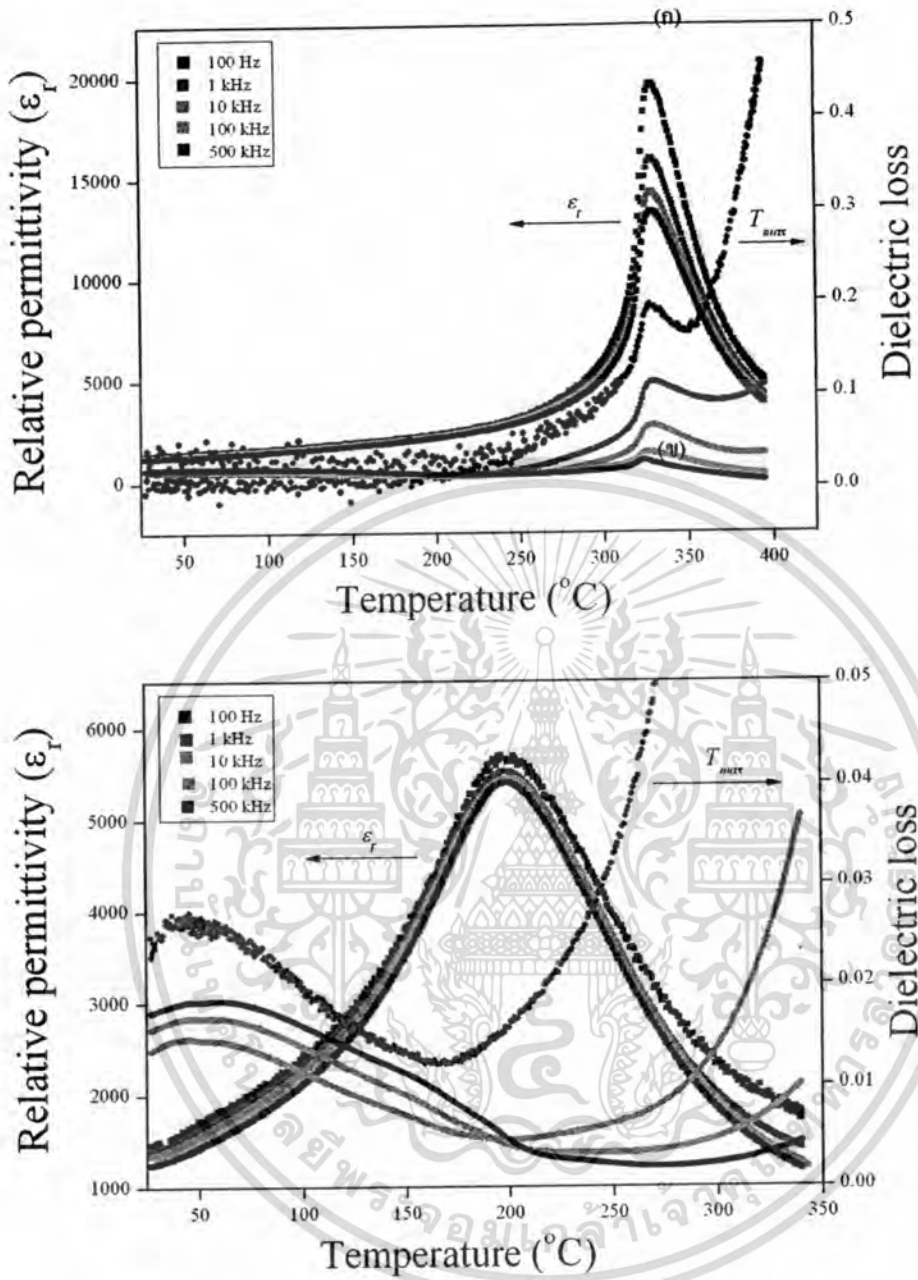
หลังจากตรวจสอบ ความบริสุทธิ์ โครงสร้างผลึกของ เซรามิก ทำการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องถึง 450 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาหาอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกและเพื่อศึกษาหาผลของ PZTa ต่อค่าไดอิเล็กทริกของเซรามิก รูปที่ 7.4 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ') ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ที่ความถี่ 100 Hz ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZTa}$ เมื่อ $x = 0.1-0.5$ จากกราฟความสัมพันธ์พบว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (T_{\max}) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดนั้นเป็นของเซรามิกที่มีสัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.1$ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 330 องศาเซลเซียส และ 19,600 ตามลำดับ ส่วนสมบัติไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับความถี่ของสัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.1$ และ 0.5 นั้นแสดงในรูปที่ 7.5(ก) และ 7.5(ข) สำหรับเซรามิก 0.9PZT-0.1PZTa (รูปที่ 7.5(ก)) ฟีกของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ') จะมีลักษณะแหลมและมีค่าเข้าใกล้ค่า 19,600 และสมบัติไดอิเล็กทริกนี้จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ แต่เกือบจะไม่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ ยกเว้นบริเวณที่ใกล้กับอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส [40, 41] ซึ่งเป็นที่ทราบกันคืออยู่แล้วว่า PZT นั้นแสดงพฤติกรรมเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติที่มีโครงสร้างที่เรียงกันอย่างเป็นระเบียบในช่วงยาว (long-range ordered) ส่วน PZTa

นั้นแสดงพฤติกรรมเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกและมีโครงสร้างที่เรียงกันอย่างมีระเบียบในช่วงสั้นๆ (short-range ordered) ทำให้ในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบมีความแตกต่างกันในระดับนาโนเมตร [42] โดยทั่วไปแล้วเชื่อว่าสามารถควบคุมการโพลาไรซ์ให้เป็นเอกพันธ์ (homogeneous) หรือเป็นเนื้อเดียวกันทั้งหมดได้ ด้วยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ PZTa เมื่อเติม PZTa ลงในระบบให้มีปริมาณมากขึ้นจะทำให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (T_{max}) ลดลง นอกจากนี้พีคไดอิเล็กทริกที่ค่อยๆ กว้างขึ้นนี้อธิบายได้ว่าจะค่อยๆ เกิดการเปลี่ยนเฟส (diffused phase transition) จากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก (paraelectric) เพิ่มขึ้น

ข้อมูลไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (T_{max}) แสดงในตารางที่ 7.1 โดยอุณหภูมิคูรี (Curie temperature) จะลดลงเมื่อปริมาณ PZTa เพิ่มขึ้นมากกว่าร้อยละ 30 โดยโมล อย่างไรก็ตามที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.3 \leq x \leq 0.5$ อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสนั้นจะไม่ขึ้นกับปริมาณของ PZTa และมีค่าคงที่อยู่ระหว่าง 200 องศาเซลเซียส และ 225 องศาเซลเซียส โดยเป็นผลเนื่องมาจากเฟสไพโรคลอว์ที่เกิดขึ้นในระบบ PZT-PZTa



รูปที่ 7.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZTa}$; $x = 0.1-0.5$ เทียบกับอุณหภูมิ ที่ความถี่ 100 Hz



รูปที่ 7.5 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับความถี่ของเซรามิก (1-x)PZT-xPZTa ที่อัตราส่วน
(ก) $x = 0.1$ และ (ข) $x = 0.5$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

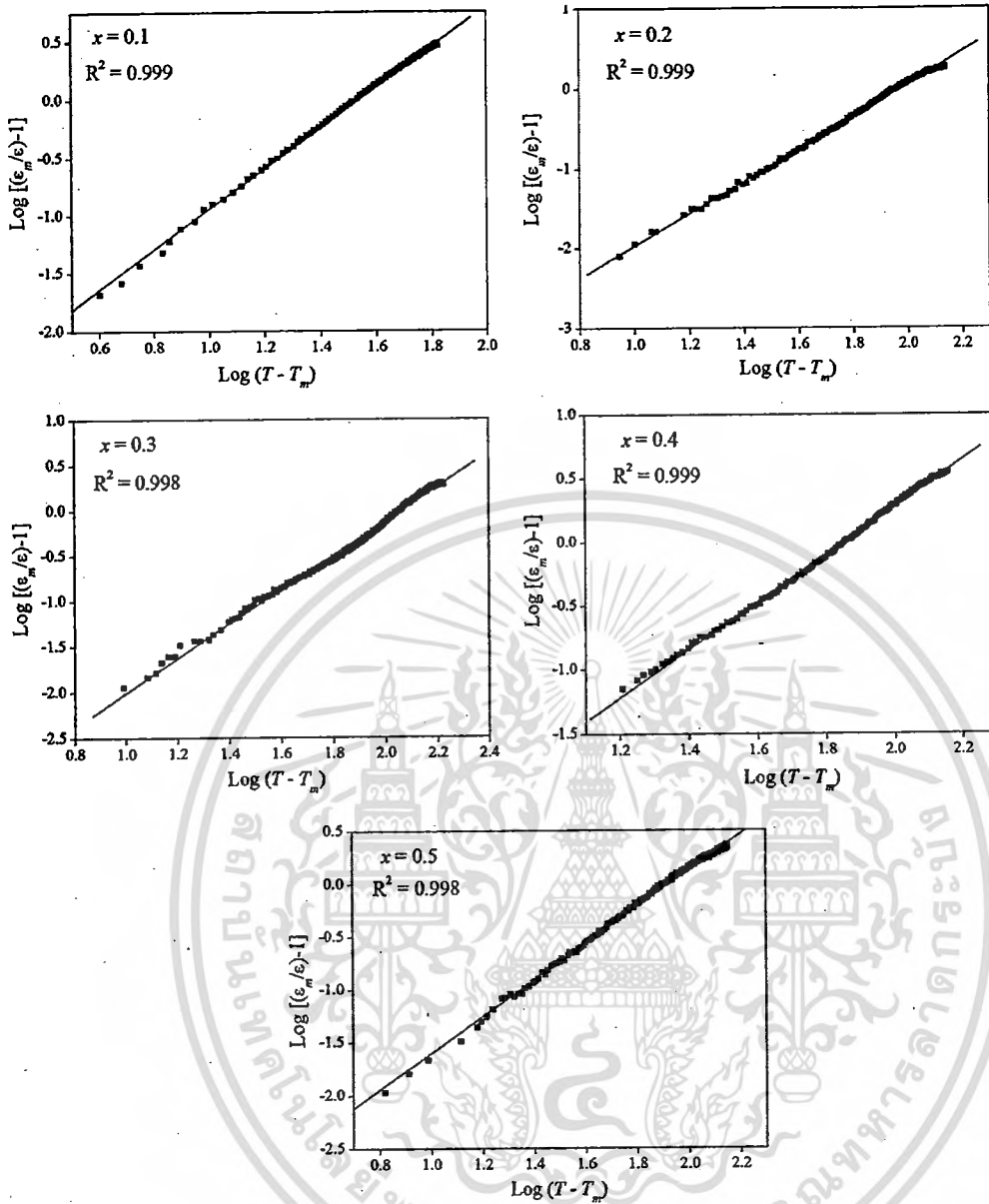
ตารางที่ 7.1 ข้อมูลไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZT-PZTa ที่ 100 Hz

PZTa content (x)	T_{max} (°C)	ϵ_r at T_{max}	$\tan \delta$ at T_{max}	δ_r (°C)	γ
0.1	330	19600	0.193	13.51	1.74
0.2	285	6310	0.081	22.36	1.98
0.3	225	6290	0.066	21.11	1.89
0.4	210	7410	0.072	12.57	1.80
0.5	200	5690	0.039	11.87	1.72

การอธิบายพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกเมื่อพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นสามารถใช้กฎ Curie-Weiss ประยุกต์ (modified Curie-Weiss law) อธิบายพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติที่เป็นสารละลายของแข็งกับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ได้ดังสมการที่ 7.1

$$\frac{\epsilon'_m}{\epsilon'(f,T)} = 1 + \frac{(T - T_m(f))^{\gamma}}{2\delta_r^2} \quad (7.1)$$

เมื่อ $1 \leq \gamma \leq 2$ ถ้า $\gamma = 1$ สมการที่ 7.1 นี้จะเป็นไปตามกฎ Curie-Weiss (Curie-Weiss law) แต่ถ้า $\gamma = 2$ จากสมการที่ 7.1 นี้จะอธิบายได้ว่าเป็นพฤติกรรมของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกในอุดมคติ ส่วนค่า ϵ'_m คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่ $T = T_m(f)$ และ $\epsilon'(f,T)$ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวอย่าง และเมื่อสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln[\epsilon'_m/\epsilon'(f,T) - 1]$ เทียบกับ $[T - T_m(f)]^2$ แล้ว จะได้สามารถหาค่า γ และ δ_r จากกราฟความสัมพันธ์นั้น ซึ่งกราฟที่ได้นั้นแสดงดังรูปที่ 7.6 โดยจากกราฟ ค่า γ นั้นจะมีค่าในอยู่ช่วง 1.72-1.98 และ δ_r มีค่าประมาณ 11.81-22.36 ซึ่งเป็นการช่วยยืนยันเกิดการเปลี่ยนเฟสอย่างค่อยเป็นค่อยไปในเซรามิก PZT-PZTa เมื่อปริมาณของ PZTa เพิ่มขึ้น แต่เนื่องจากที่สัดส่วนองค์ประกอบ x สูงๆ นั้นจะมีผลของปริมาณเฟสไพโรคลอรัที่เพิ่มขึ้นด้วยจึงทำให้ค่าที่คำนวณได้นั้นไม่เป็นแนวทางเดียวกัน



รูปที่ 7.6 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[\epsilon'_m/\epsilon'(f,T)-1]$ เทียบกับ $[T-T_m(f)]^2$ ของเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{ZTa}$; $x = 0.1-0.5$

บทที่ 8

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษา การเกิดสารละลายของแข็งของเซรามิกในระบบ $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZ-PT) กับ รีแลกเซอร์หลากหลายชนิดเช่น $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$;PZN, $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$;PNN, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$;PZnTa และ $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$;PCoN โดยมุ่งเน้นศึกษา โครงสร้างผลึกของเซรามิก แนวรอยต่อเฟสของเซรามิก ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของเซรามิก และ อิทธิพลของรัศมีไอออน ณ บริเวณแนวรอยต่อเฟส โดยงานวิจัยเริ่มจากการศึกษา การสังเคราะห์ผงบริสุทธิ์ และ เตรียมเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูง จากนั้นทำการวัดสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกดังกล่าว และ หาความสัมพันธ์ของโครงสร้างของเซรามิก กับ สมบัติของเซรามิก โดยทำการสังเคราะห์ผง และเตรียมเซรามิกในระบบ PZT-PZN PZT-PNN PZT-PZnTa PZ-PNN และ PZ-PCoN และจากผลการทดลองพบว่า สามารถสังเคราะห์ผง และ เตรียม เซรามิก PZT-PZN ให้มีความบริสุทธิ์สูง และ พบแนวรอยต่อเฟสของเซรามิกในระบบ PZT-PZN อยู่ 2 บริเวณ คือ ที่สัดส่วน 0.7PZT-0.3PZN และ 0.5PZT-0.5PZN โดยเซรามิกในสัดส่วน MPB I (0.7PZT-0.3PZN) ให้ค่า สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก สูง ถึง 690 pC/N และ แสดงสัมประสิทธิ์คูควบ สูง ถึง 0.7 และเซรามิกในสัดส่วน MPB II (0.5PZT-0.5PZN) ให้ค่าให้ค่า สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก และ สัมประสิทธิ์คูควบ = 600 pC/N และ 0.67 ตามลำดับ

ในเซรามิก PZT-PNN งานวิจัยได้ทำการสังเคราะห์และประดิษฐ์ เซรามิก PZT-PNN ที่มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูง โดยสังเคราะห์ผงผลึกด้วยวิธี Columbite-(wolframite) พบว่า สามารถสังเคราะห์ผงผลึก PZT-PNN ให้มีความบริสุทธิ์สูงถึง 100 % (เทียบกับข้อจำกัดของเครื่องมือวัด) ได้ทุกสัดส่วนที่ศึกษา และ โครงสร้างผลึกของเซรามิกที่สัดส่วนที่มีปริมาณ PZT สูงนั้น แสดงโครงสร้างแบบ เทตระโกนอล และ โครงสร้างผลึกเกิดการเปลี่ยนเป็น รอบโบฮีตรอน เมื่อสัดส่วนของ PNN เพิ่มสูงขึ้น และเมื่อเพิ่มสัดส่วนของ PNN สูงถึง 0.5 โครงสร้างผลึกของเซรามิกเปลี่ยนโครงสร้างเป็น คิวบิกเสมือน โดยจากการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกเซรามิกในระบบ PZT-PNN แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง 40000 ณ สัดส่วน 0.8PZT-0.2PNN โดยการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบการอยู่ร่วมกันของโครงสร้าง เทตระโกนอลและ รอบโบฮีตรอน ซึ่งจากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า สัดส่วนนี้เป็นแนวรอยต่อของเซรามิก PZT-PNN

ในเซรามิก PZT-PZnTa งานวิจัยได้ทำการสังเคราะห์และประดิษฐ์ เซรามิก PZT-PZnTa ที่มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูง โดยสังเคราะห์ผงผลึกด้วยวิธี Columbite-(wolframite) พบว่า สามารถสังเคราะห์ผงผลึก PZT-PZnTa ให้มีความบริสุทธิ์ 100 % (เทียบกับข้อจำกัดของเครื่องมือวัด) ได้ในสัดส่วน 0.9PZT-0.1PZnTa และ 0.8PZT-0.2PZnTa เท่านั้น เมื่อเพิ่มสัดส่วนของ PZnTa สูงขึ้นพบการเกิด ไพโรคลอที่มีองค์ประกอบ $\text{Pb}_{1.83}\text{Zn}_{1.71}\text{Ta}_{0.29}\text{O}_{6.39}$ ปะปนอยู่ด้วย และมีปริมาณ

เพิ่มสูงขึ้นเมื่อสัดส่วน PZnTa เพิ่มขึ้น และ โครงผลึกของเซรามิกในสัดส่วนที่มีปริมาณ PZT สูง นั้นแสดงโครงผลึกแบบ เทตระโกนอล และ โครงผลึกเกิดการเปลี่ยนเป็น รอบโบฮีตรอน เมื่อ สัดส่วนของ PZnTa เพิ่มขึ้น งานวิจัยพบอีกว่า ปริมาณไฟโรคอล มีอิทธิพลต่อสมบัติทางไฟฟ้า ของเซรามิก PZT-PZnTa อย่างมีนัยสำคัญ โดยเมื่อปริมาณไฟโรคอลเพิ่มสูงขึ้น เซรามิก PZT-PZnTa แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกลดลง

ในเซรามิก PZT-PCoN งานวิจัยได้ทำการสังเคราะห์และประดิษฐ์ เซรามิก PZT-PCoN ที่มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูง โดยสังเคราะห์ผงผลึกด้วยวิธี Columbite-(wolframite) โดยพบว่าสามารถเตรียมเซรามิกดังกล่าวให้มีความบริสุทธิ์สูง ได้ ในสัดส่วน 0.9PZT-0.1PCoN 0.8PZT-0.2PCoN 0.7PZT- 0.3PCoN และ 0.4PZT-0.6PCoN โดยในสัดส่วน 0.5PZT-0.5PCoN พบปริมาณ เฟส ไฟโรคอล ที่มีองค์ประกอบ $Pb_{1.83}Co_{1.71}Nb_{0.29}O_{6.39}$ ปะปนอยู่ โดยเซรามิกในระบบ นี้แสดงแนวรอยต่อเฟส (MPB) ที่สัดส่วน 0.7PZT-0.3PCoN โดยแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงถึง 40000 และจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก พบการอยู่ร่วมกันของโครงสร้าง เทตระโกนอล และ รอบโบฮีตรอนอยู่ในสัดส่วนดังกล่าว ส่งผลให้เซรามิกดังกล่าวแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น ซึ่ง เชื่อว่าเป็นสัดส่วนของแนวรอยต่อเฟสของเซรามิกในระบบ PZT-PCoN และงานวิจัยยังพบอีกว่า เซรามิกในระบบ PZT-PCoN นั้นสามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าได้เมื่อผ่านกระบวนการอบอ่อน



เอกสารอ้างอิง

- [1] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2000.
- [2] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. New York: Chapman and Hall, 1990.
- [3] A. S. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, "The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology," *Mat. Res. Innovat.*, vol. 4, p. 3, 2000.
- [4] T. R. Shrout and A. Halliyal, "Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 66, p. 704, 1987.
- [5] T. R. Shrout, R. Eitel, and C. A. Randall, "New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectric ceramics," *IEEE Tr. UFFC.*, vol. 44, p. 1140, 2002.
- [6] A. Halliyal, T. R. Shrout, U. Kumar, and A. Safari, "Stability of perovskite phase in $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ and other $A(B'B'')O_3$ perovskite," in *IEEE Int'l Conf. on Appl. of Ferro.*, Lehigh University, Bethlehem, PA, 1986.
- [7] P. Seung-Eek and T. R. Shrout, "Characteristics of relaxor-based piezoelectric single crystals for ultrasonic transducers," *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*, vol. 44, pp. 1140-1147, 1997.
- [8] K. Uchino, *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [9] C. A. Randall and A. S. Bhalla, "Nanostructure-property relation in complex lead perovskites," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 29, p. 327, 1990.
- [10] L. E. Cross, "Relaxor ferroelectrics," *Ferroelectrics*, vol. 76, p. 241, 1987.
- [11] B. Noheda, J. A. Gonzalo, R. Guo, S.-E. Park, L. E. Cross, and D. E. Cox, *The monoclinic phase in PZT: new light on morphotropic phase boundaries*: AIP, New York, 2000.
- [12] A. Bouzid, E. M. Bourim, M. Gabbay, and G. Fantozzi, "PZT phase diagram determination by measurement of elastic moduli," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, pp. 3213-3221, 2005.
- [13] www.hkbu.edu.hk/~chem/thermal.htm.
- [14] <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/xrpd.htm>.
- [15] www.mecheng.dcu.ie/MPRC/MatCharac.htm.
- [16] www.angstrom.us/equipment_zeiss.html.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

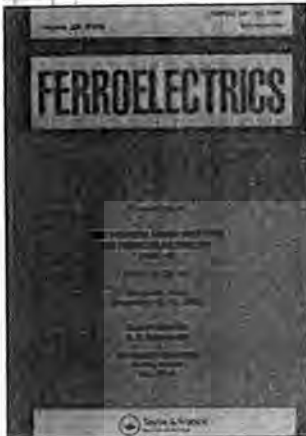
- [17] http://fys.kuleuven.be/atf/rt_dielectric.htm.
- [18] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. González, L. E. Cross, and S.-E. Park, "A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, p. 2059, 1999.
- [19] M. L. Mulvihill, L. E. Cross, W. Cao, and K. Uchino, "Domain-Related Phase Transitionlike Behavior in Lead Zinc Niobate Relaxor Ferroelectric single crystals," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, p. 1462, 1997.
- [20] G. Robert, M. D. Maeder, D. Damjanovic, and N. Setter, "Separation of Nonlinear and Friction-like Contributions to the piezoelectric Hysteresis," *JACS.*, vol. 84, p. 2869, 2001.
- [21] T. R. Shrout, Z. P. Chang, N. Kim, and A. Markgraf, *Ferroelectr. Lett.*, vol. 12, p. 63, 1990.
- [22] R. Yimnirun, S. Ananta, and P. Laoratanakul, "Dielectric and ferroelectric properties of lead magnesium niobate-lead zirconate titanate ceramics prepared by mixed-oxide method," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, pp. 3235-3242, 2005.
- [23] S. M. Pilgrim, A. E. Sutherland, and S. R. Winzer, "Diffuseness as a useful parameter for relaxor ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, p. 3122, 1990.
- [24] http://en.wikipedia.org/wiki/Polymer_degradation.
- [25] http://www.camd.lsu.edu/msds/l/lead_oxide.htm.
- [26] ว. ไชยสาร, "ผลของอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิในการแคลไซน์ต่อพฤติกรรมการเกิดเฟสของ PbZrO_3 มงละเอียดที่เตรียมโดยวิธีผสมออกไซด์," in คณะวิทยาศาสตร์. vol. วิทยาศาสตร์บัณฑิต (วัสดุศาสตร์) เชียงใหม่: มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2543.
- [27] K. S. R. Senthilkumar, A. Subramania, M. S. Vijaya "Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors.," *Ferroelectrics*, pp. 43-48, 2005.
- [28] F. Xia and X. Yao, "Postsintering annealing induced extrinsic dielectric and piezoelectric responses in lead-zinc-niobate-based ferroelectric ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, pp. 2709-2715, 2002.
- [29] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, and D. P. Cann, "Investigation of the influence of thermal treatment on the morphologies, dielectric and ferroelectric properties of PZT-based ceramics " *Journal of Alloys and Compounds*, vol. In Press, Corrected Proof, 2007.

- [30] N. Vittayakorn, S. Wirunchit, S. Traisak, R. Yimnirun, and G. Rujijanagul, "Development of perovskite and phase transition in lead cobalt niobate modified lead zirconate titanate system," *Current Applied Physics*, vol. 8, pp. 128-133, 2008.
- [31] X. Wang and H. Chen, "Effect of annealing on the dielectric properties of PZN-PT-BT ceramics," *Materials Science and Engineering B*, vol. 99, pp. 36-40, 2003.
- [32] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M. A. Marquardt, and D. P. Cann, "The morphotropic phase boundary and dielectric properties of the $x\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ -(1-x) $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ perovskite solid solution," *J. Appl. Phys.*, vol. 96, p. 5103, 2004.
- [33] M. Adamczyk, Z. Ujma, L. Szymczak, and J. Koperski, "Influence of post-sintering annealing on relaxor behaviour of $(\text{Pb}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$ ceramics," *Ceramics International*, vol. 31, pp. 791-794, 2005.
- [34] B. Jaffe and W. R. Cook, *Piezoelectric ceramic*: R.A.N. Publishers, 1971.
- [35] A. H. T. R. Shrout, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 66, p. 704, 1987.
- [36] C. P. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, D. P. Cann, *Curr. Appl. Phys.*, vol. 6, pp. 303-306, 2006.
- [37] G. R. N. Vittayakorn, X. Tan, H. He, M. A. Marquardt, D. P. Cann, *J. Electroceramic*, vol. 16, pp. 141-149, 2006.
- [38] G. R. N. Vittayakorn, X. Tan, M. A. Marquardt, D. P. Cann, *J. Appl. Phys.*, vol. 96, p. 5103, 2004.
- [39] T. T. N. Vittayakorn, *Phys. Scr.*, vol. T129, pp. 199-204, 2007.
- [40] C. A. V. Koval, J. Brianin, H. Bruncková, *Electroceram*, vol. 10, pp. 19-29, 2004.
- [41] S. A. R. Yimnirun, P. Laoratanakul, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, pp. 3235-3242, 2005.
- [42] A. S. B. C. A. Randall, T. R. Shrout, L. E. Cross, *Ferroelectrics*, vol. 11, p. 103, 1990.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This article was downloaded by:[2007 Chiang Mai University]
On: 30 November 2007
Access Details: [subscription number 780894008]
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>

Influence of Strontium Doping on the Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Lead Zinc Niobate-Lead Zirconate Titanate Ceramics

Naratip Vittayakorn ^a; Theerachai Bongkarn ^b

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

^b Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Pitsanuloke, Thailand

First Published on: 01 November 2007

To cite this Article: Vittayakorn, Naratip and Bongkarn, Theerachai (2007) 'Influence of Strontium Doping on the Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Lead Zinc Niobate-Lead Zirconate Titanate Ceramics', *Ferroelectrics*, 358:1, 54 - 59

To link to this article: DOI: 10.1080/00150190701533967
URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00150190701533967>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

This article maybe 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

Influence of Strontium Doping on the Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Lead Zinc Niobate-Lead Zirconate Titanate Ceramics

NARATIP VITTAYAKORN¹
AND THEERACHAI BONGKARN^{2,*}

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

²Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Pitsanuloke 65000, Thailand

The crystal structure, ferroelectric and piezoelectric properties of pyrochlore-free lead zinc niobate-lead zirconate titanate ceramics were investigated systematically as a function of Sr doping as well as thermal treatment. The results showed that the remanent polarization (P_r) has decreased significantly with increase in strontium content. After annealing, the value of squareness of hysteresis loop (R_{sq}) increased from 1.48 to 1.74 for the annealed sample. Furthermore the annealed samples exhibited larger P_r and lower coercive fields (E_c) compared with as-sintered samples. The results indicated that the ferroelectric and piezoelectric properties in Sr-modified PZT-PZN were further improved by thermal annealing.

Keywords Thermal treatment; hysteresis loop; ferroelectric properties

Introduction

Lead zirconate titanate (PZT) occupies an important place in the field of ferroelectricity since the mid 1950s, as its properties can easily be tailored for specific applications by the addition of appropriate dopants or substituents [1, 2]. Recently, Zheng et al. [3] have reported that Sr-modified PZT ceramics generally have higher dielectric and piezoelectric properties than pure PZT. Sr substitutions on the A-site in PZT tended to shift the MPB composition toward the tetragonal phase.

Lead zinc niobate, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, (PZN) is a well known relaxor ferroelectric that has been noted for its high permittivity and extremely high piezoelectric coefficients [4]. It is known that perovskite PZN ceramics cannot be synthesized by the conventional mixed-oxide method without doping [5]. It is well known that replacement of the A-site ion (Pb) by an ion with a large radius such as Ba or Sr is also considered to be a good approach to stabilize the perovskite phase [5].

Recently our previous work [6, 7] observed large coupling coefficients and large piezoelectric constants in PZN-PZT ceramics. Work by Kim et al. [8] on PZN-PZT

Received September 3, 2006; accepted September 14, 2006.

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

[936]/54

ceramics reported that a dielectric and piezoelectric properties were improved with increased annealing time. This study is concerned with the effect of Sr substituted PZT modified with the relaxor ferroelectric PZN. Special emphasis is placed on the piezoelectric and ferroelectric properties before and after thermal treatment. Based on our previous [6] results for the PZN-PZT system, PZT containing 30 mol% of PZN was selected as the starting composition which is close to the rhombohedral MPB in this system.

Experimental

The composition selected for the present study is $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sr}_x[0.7(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})0.3(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})]\text{O}_3$, where $x = 0-0.06$. The mixture was calcined at 900°C for 4 h in air, remilled, pressed into disks ~ 10.0 mm in diameter at around 80 MPa, and then sintered at 1200°C for 2 h in a sealed alumina crucible with a PbZrO_3 powder atmosphere. To determine the effect of thermal annealing, all of the sintered samples were thermally annealed at 900°C in the same PbO atmosphere for 24 h. The crystal structure of solid solutions was analyzed using X-ray diffractometry XRD (PW1729, Philips, Netherlands). The bulk density was measured using the Archimedes method. The piezoelectric constant (d_{33}) was measured using a quasi-static piezoelectric d_{33} meter (Model 8000 d_{33} Tester). The planar coupling coefficient (k_p) was determined by the resonance and anti-resonance technique using an impedance analyzer (Model HP4194A, Hewlett-Packard, CA). In addition, the polarization (P) was measured as a function of electric field (E), using a ferroelectric tester system (Radiant Technologies, Inc., PT66A).

Results and Discussions

Figure 1 shows the XRD diffraction patterns of $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sr}_x[0.7(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})0.3(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})]\text{O}_3$, where $x = 0-0.06$ specimens, each exhibiting a phase-pure perovskite phase within the detection limit of the equipment. The XRD data is consistent with rhombohedral symmetry, which is indicative of a ferroelectric phase. With the peaks properly indexed, lattice parameter was determined using UnitCell, a linear least squares refinement program. The calculated lattice parameters of the perovskite structures and the densities of the as-sintered and annealed specimens containing different amounts of strontium are presented in Table 1. An increase in the mole fraction of Sr^{2+} did not show any evidence of a change in symmetry. Also, the lattice constant linearly decreases with the replacement of Pb^{2+} by Sr^{2+} according to the Vegard rule. It indicates that, together with the XRD patterns in Fig. 1, complete series of perovskite solid solutions are formed. In general, the lattice parameters of the perovskite structure also decreased gradually as x increased, undoubtedly because of the introduction of the smaller strontium ion ($r = 1.27 \text{ \AA}$) into the lead site ($r = 1.49 \text{ \AA}$), resulting in decreasing of the unit cell. The densification behavior of the specimen was greatly influenced by the strontium content. The density decreased almost linearly with increasing strontium concentration for both of the samples. Figure 2(a) and (b) display the hysteresis curves of doped PZT-PZN samples in the as-sintered state (Fig. 2(a)) and after annealing (Fig. 2(b)). As one can expect the polarization decreased with increasing Sr dopant concentration.

Haertling and Zimmer [9] derived an empirical relationship between remanent polarization, saturation polarization and polarization at fields above the coercive field. This permits the quantification of changes in the hysteresis behavior for each sample through the

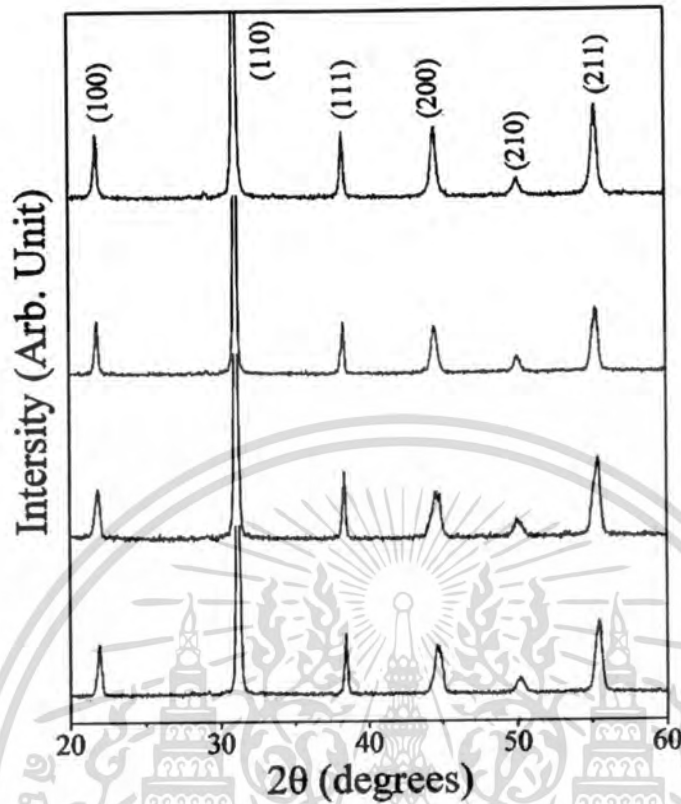


Figure 1. XRD patterns of $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sr}_x[0.7(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})0.3(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})]\text{O}_3$, where $x = 0-0.06$ ceramic samples sintered at different temperatures.

following equation:

$$R_{\text{sq}} = \frac{P_r}{P_s} + \frac{P_{1.1E_c}}{P_r} \quad (1)$$

where, R_{sq} is the squareness of hysteresis loop, P_r is remanent polarization, P_s is saturation polarization, $P_{1.1E_c}$ is the polarization at an electric field equal to 1.1 times the coercive field

Table 1
Physical characteristic of $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sr}_x[0.7(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})0.3(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})]\text{O}_3$, where $x = 0-0.06$ ceramics

Composition	Lattice parameter (Å)	Density(g/cm ³)	
		As-sintered	Annealed
$x = 0.0$	4.0642 ± 0.008	7.71 ± 0.05	7.82 ± 0.06
$x = 0.02$	4.0568 ± 0.009	7.64 ± 0.03	7.76 ± 0.03
$x = 0.04$	4.0556 ± 0.012	7.58 ± 0.03	7.68 ± 0.08
$x = 0.06$	4.0462 ± 0.011	7.47 ± 0.06	7.54 ± 0.04

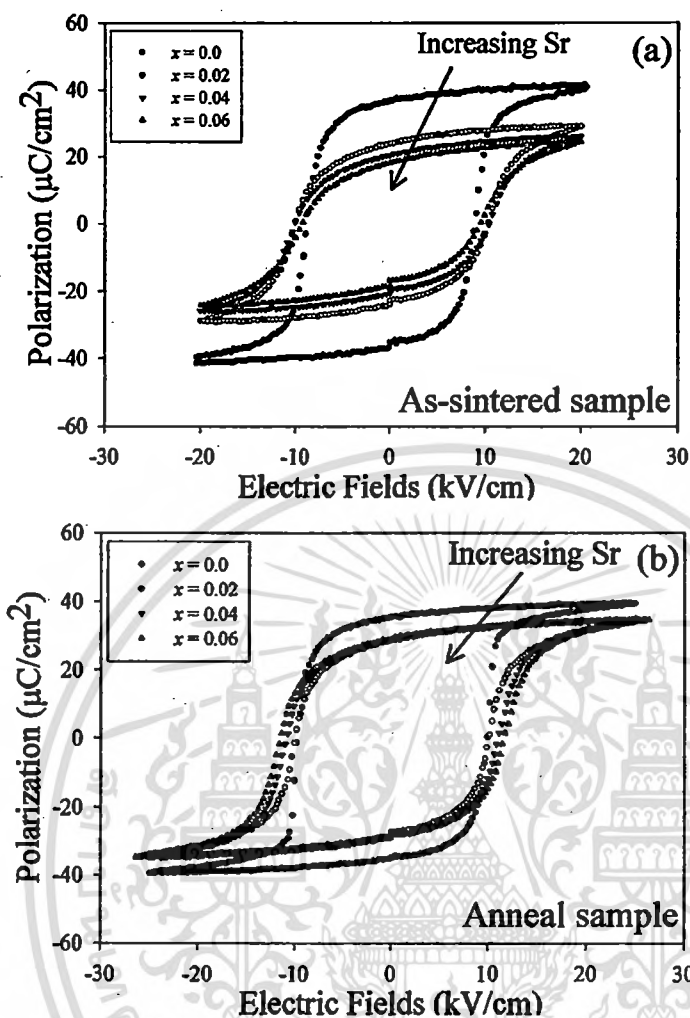


Figure 2. Dependence of the polarization versus electric field (P-E) loop on the Sr dopant concentration (a) as-sintered (b) anneal sample.

(E_c). For an ideal hysteresis loop, the squareness parameter is equal to two. Normal square ferroelectric P-E loops were observed in undoped as-sintered samples. After annealing, the value of R_{sq} increased from 1.48 to 1.74 for the annealed sample. In the as-sintered samples, the hysteresis curves also become more slanted with increasing Sr content. The remanent polarization decreased from $31.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ to $20.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ for the sample doped with 0.04 mol Sr.

However the coercive field increased from $10.6 \text{ kV}/\text{cm}$ to $12.7 \text{ kV}/\text{cm}$ after doping with 0.06 mol Sr. Furthermore the annealed samples exhibited larger remnant polarizations (P_r) and lower coercive fields (E_c) compared with as-sintered samples, which mean that the annealed ceramic samples are more easily poled and should have better piezoelectric properties. It is interesting to note that in annealed samples, the value of P_r was largely independent of the doping concentration and amounts to approximately $29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. However the coercive fields were found to increase with increasing Sr concentration. Figure 3(a)

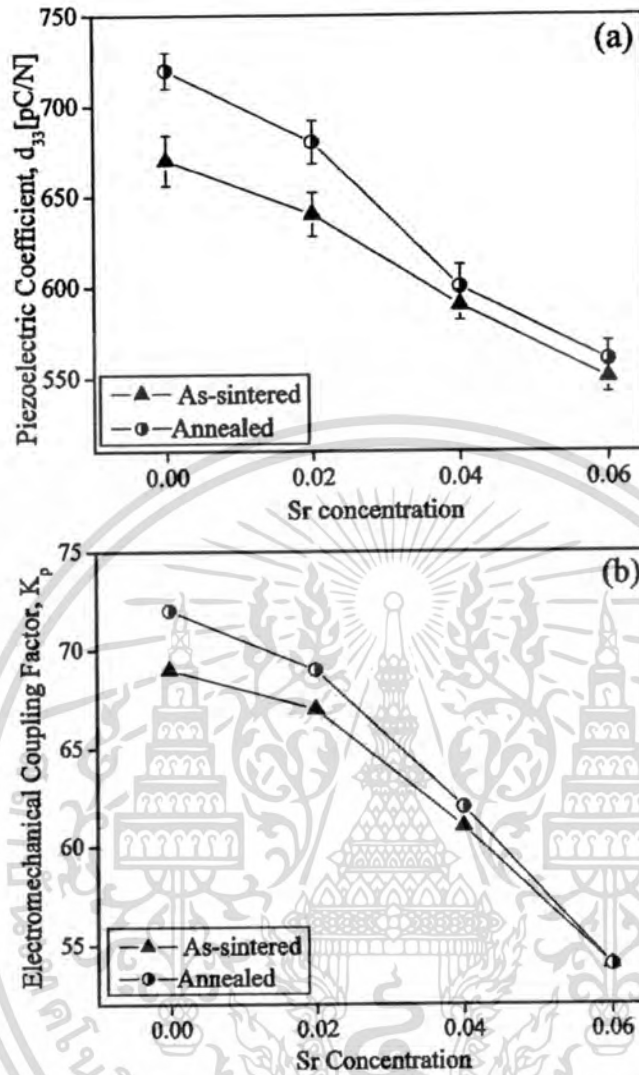


Figure 3. Electromechanical coupling factor and piezoelectric constant (d_{33}) of PZT-PZN specimens with Sr doping concentration.

and (b) shows the changes in the piezoelectric constant (d_{33}) and the electromechanical coupling factor (k_p) as a function of the amount of Sr addition. As can be seen, both k_p and d_{33} show a similar variation with increasing Sr content. The piezoelectric constant (d_{33}) and the electromechanical coupling factor (k_p) decreases with increasing Sr content. After annealing at 900°C for 24 h, d_{33} increases from 670 to 720 pC/N, and k_p increases from 69% to 72% for 0.7PZT-0.3PZN, while there is only a slight change in k_p and d_{33} for 6 mol% Sr-doped PZT-PZN.

Conclusions

The ferroelectric properties of Sr-modified PZT-PZN ceramics formed via the columbite process were investigated. The lattice parameters of the perovskite structure decreased

gradually as x increased, undoubtedly because of the introduction of the smaller strontium ion into the lead site. The best ferroelectric properties were attained in the annealed samples. Furthermore, the piezoelectric constant (d_{33}) and the electromechanical coupling factor (k_p) decreases with increasing Sr content in the annealed samples.

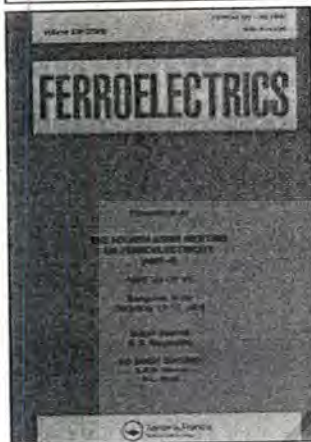
Acknowledgments

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

References

1. B. Jaffe and W. R. Cook, Piezoelectric ceramic (R.A.N. Publishers, 1971).
2. K. Uchino, Ferroelectric Devices (Marcel Dekker, Inc., New York, 2000).
3. H. Zheng, I. M. Reaney, W. E. Lee, N. Jones, and H. Thomas, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1371–1375 (2001).
4. Y. Yokomizo, T. Takahashi, and S. Nomura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **28**, 1278–1284 (1970).
5. T. R. ShROUT and A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 704 (1987).
6. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, and D. P. Cann, *Mat. Sci. Eng.* **B108**, 258 (2004).
7. N. Vittayakorn, C. Puchmark, G. Rujijanagul, X. Tan, and D. P. Cann, *Current Applied Physics* **6**, 303–306 (2006).
8. H. Fan and H.-E. Kim, *J. Appl. Phys.* **91**, 317 (2002).
9. G. H. Haertling and W. J. Zimmer, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **45**, 1084 (1966).

This article was downloaded by:[Vittayakorn, Naratip]
On: 11 November 2007
Access Details: [subscription number 784417142]
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>

Perovskite Phase Formation, Phase Transformations and Electrical Properties of Lead Nickel Niobate - Lead Zirconate Ceramics

Naratip Vittayakorn ^a; Supamas Wirunchit ^a; Sakda Trisak ^a; Rangsan Muanghlua ^b; Susasak Niemcharoem ^b

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

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

First Published on: 01 November 2007

To cite this Article: Vittayakorn, Naratip, Wirunchit, Supamas, Trisak, Sakda, Muanghlua, Rangsan and Niemcharoem, Susasak (2007) 'Perovskite Phase

Formation, Phase Transformations and Electrical Properties of Lead Nickel Niobate - Lead Zirconate Ceramics', *Ferroelectrics*, 358:1, 42 - 48

To link to this article: DOI: 10.1080/00150190701533884

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00150190701533884>

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 อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Perovskite Phase Formation, Phase Transformations and Electrical Properties of Lead Nickel Niobate—Lead Zirconate Ceramics

NARATIP VITTAYAKORN,^{1,*} SUPAMAS WIRUNCHIT,¹
SAKDA TRISAK,¹ RANGSAN MUANGHLUA,²
AND SUSASAK NIEMCHAROEM²

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

²Electronics Research Center, Faculty of Engineering, 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) with $x = 0.0-0.5$, were synthesized via the columbite precursor method. The formation of the perovskite phase in the calcined powders has been investigated as a function of calcination conditions by TG-DTA and XRD techniques. The complete solid solutions of perovskite phase of PZ–PNN ceramics were obtained over a wide compositional range. The results showed that the concentration of the PNN phase increased the calcination temperature must be increased in order to obtain phase-pure perovskite. In addition, x-ray diffraction indicated a phase transformation from a orthorhombic to a pseudo-cubic phase when the fraction of PNN was increased. A higher relative permittivity value, as a consequence of the higher PNN concentration, was observed.

Keywords Perovskite; columbite precursor; lead zirconate; lead nickel niobate

Introduction

Lead Zirconate, PbZrO_3 (PZ), is one end member of the industrially interesting solid-solution series $\text{PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3$ [1] and the first antiferroelectric identified by Sawaguchi et al. [2]. At room temperature PZ has an antiferroelectric phase (AFE) which has an orthorhombic structure [2]. Lead nickel niobate $[\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$, PNN] was one of the first known relaxor ferroelectrics reported by Smolenskii and Agránovskaya [3]. Ferroelectric relaxor PNN exhibits a broad maximum in the dielectric constant, and a diffuse phase transition. Its Curie temperature is about -110°C and the maximum dielectric constant is about 3500 at 1 kHz [4]. Using this compound as one end member, the ternary solid solutions of PNN–PZ–PT [5] have been developed and utilized for sensors and actuators because of their excellent piezoelectric behavior.

As one part of a series of the investigations on the solid solutions with PZ, this study deals with the binary compound of PNN–PZ because of there has been no detailed report

Received September 3, 2006; accepted November 18, 2006.

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

[924]/42

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

on dielectric and piezoelectric properties of this entire system. In the present work, the columbite precursor method was used to synthesize the $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN) with $x = 0-0.5$. The phase formation and morphology of the powder calcined at various conditions are studied and discussed. Dielectric properties of PZ-PNN ceramics obtained from the columbite precursor method are presented and analyzed.

Experimental

Ceramics of $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN) with $x = 0-0.5$ were synthesized using the columbite precursor method. The NiNb_2O_6 precursor, PbO (Fluka, >99% purity) and ZrO_2 (99%) were mixed and milled in ethyl alcohol for 18 h using a ball-milling. After drying at 120°C for 2 h, the reaction of the uncalcined powders taking place during heat treatment was investigated by thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA, Shimadzu), using a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in air from room temperature up to 1400°C . Based on the TG-DTA results, the mixture was calcined at various temperatures ranging from 650 to 900°C , dwell times 4 h and heating/cooling rates ranging $20^\circ\text{C}/\text{min}$, in closed alumina crucible, in order to investigate the perovskite phase formation. Each composition was sintered at $1100-1200^\circ\text{C}$ in Pb atmosphere for 4 h in a closed alumina crucible. X-ray diffraction (XRD; Philips PW 1729 diffractometer) using CuK_α radiation was used to determine the phases formed and optimum firing temperatures for the formation of desired phase. Lattice parameters of the perovskite phases were determined by Cohen's method in conjunction with the least squares method. Dielectric constant and loss measurements were made using an automated measurement system. This system consisted of an LCR meter (HP-4284, Hewlett-Packard Inc.). The capacitance and loss were measured at frequencies between 100 Hz and 1 MHz.

Results and Discussion

The result of TG-DTA simultaneous analysis of a powder mixed in the stoichiometric proportions of 0.5PZ-0.5PNN is shown in Fig. 1. In the temperature range $200-400^\circ\text{C}$, the sample

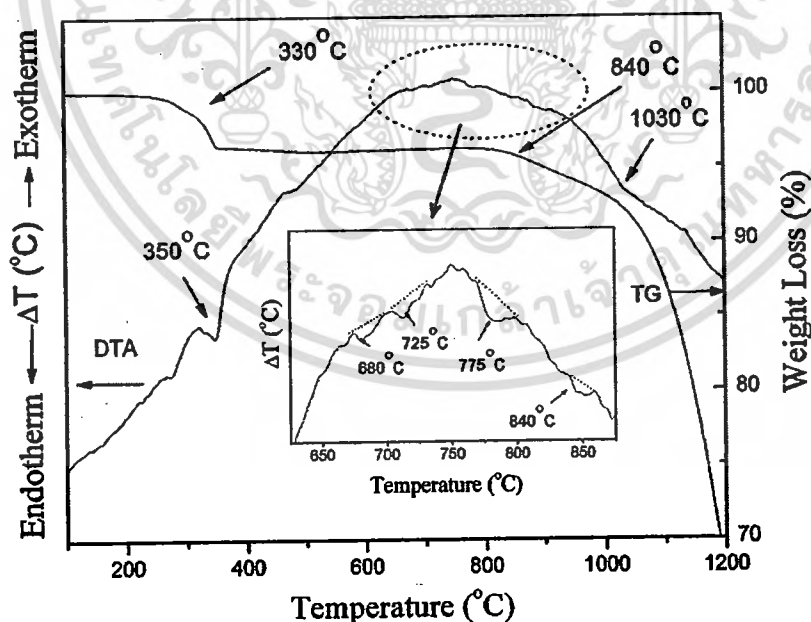


Figure 1. TG-DTA analysis of 0.5PZ-0.5PNN prepared by columbite method.

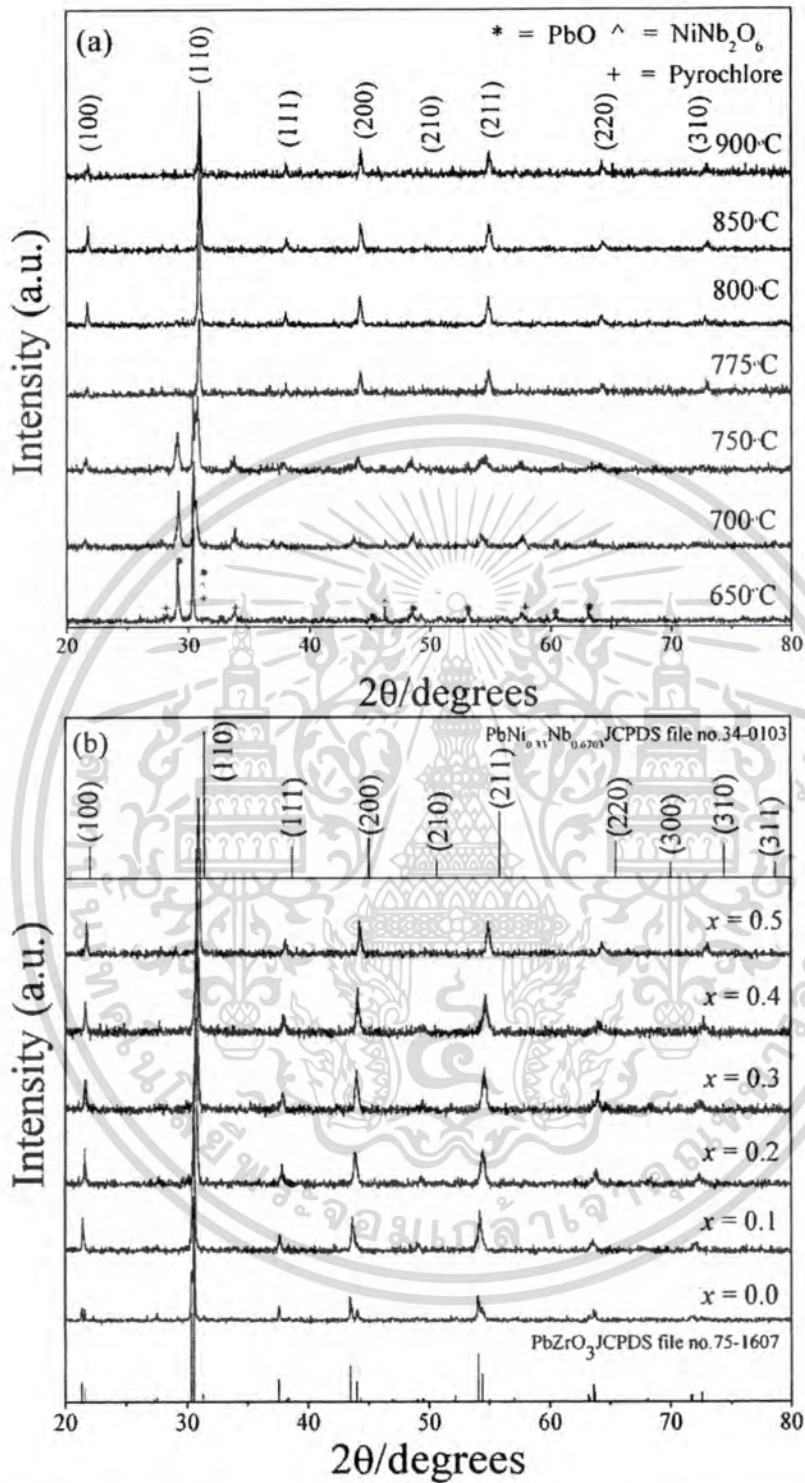


Figure 2. XRD patterns of (1-x)PZ-xPNN powder prepared by columbite method (a) as a function of temperature (x = 0.5) (b) as a function of composition.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

shows several large exothermic peaks in the DTA curve. These DTA peaks can be attributed to the decomposition of the organic species from the milling process [6]. The different temperature, intensities, and shapes of the thermal peaks probably are related to the different natures of the organic species and consequently, caused by the removal of species differently bounded in the network. In the temperature range 650–900°C, both exothermic and endothermic peaks are observed in the DTA curve. The enlarge zone of this DTA curve shown that the endothermic peak at ~775°C should be correlated to the phase transition of perovskite structure, because no weight loss could be found in TG curve and that is also in accordance to literature data. The last endothermic peak centered at ~840°C may be caused by the decomposition of lead oxide. As a result, crystallization of PZ-PNN powders takes place at 775°C, and perovskite structure is established above 780°C. Further increase in temperature or heating time will promote crystallization of perovskite phase powders. These data were used to define the range of temperatures (650 to 950°C) for XRD investigation. To study the phase development with increasing calcination temperature, all compositions were calcined at various temperatures for 4 h in air with constant heating/cooling rates of 20°C/min, followed by phase analysis using XRD technique. Fig. 2(a) shows XRD pattern of the 0.5PZ-0.5PNN powders calcined at different temperatures for 4 h prepared by columbite methods. The precursor phases PbO, NiNb₂O₆ and a small amount of crystalline pyrochlore phase were detected by XRD at 650°C. The sample heated to 750°C contained the perovskite phase, pyrochlore phase and a small amount of PbO. The heat treatment of the precursors at 775°C for 2 h results in the formation of single-perovskite phase. The studies also reflect the growth of crystallinity in the powders with the increasing heat-treatment temperatures.

The results of the X-ray diffraction measurement support the DTA observation (Fig. 1) that the perovskite phase is formed at approximately 775°C. The XRD patterns of (1-x)PZ-xPNN powder with various x values are shown in Fig. 2(b). It can be seen that a complete crystalline solution of perovskite structure is formed throughout the whole composition ranges without the presence of pyrochlore or unwanted phases. From the patterns, PZ powder is 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 show a combination between PZ and PNN patterns, showing a perovskite structure having the symmetry varying between orthorhombic and pseudo-cubic types. For better comparison, the ICDD file no. 34-0103 for PNN with a cubic structural symmetry is also displayed in Fig. 2(b).

Table 1
Structure and dielectric properties of (1 - x)PZ-xPNN ceramics

Composition	Lattice constant (Å)	Relative permittivity (1kHz)	Tan δ (1kHz)
x = 0.1	4.149 ± 0.0060	320	0.08
x = 0.2	4.134 ± 0.0032	580	0.01
x = 0.3	4.126 ± 0.0025	960	0.05
x = 0.4	4.111 ± 0.0040	1400	0.08
x = 0.5	4.099 ± 0.0027	2700	0.05

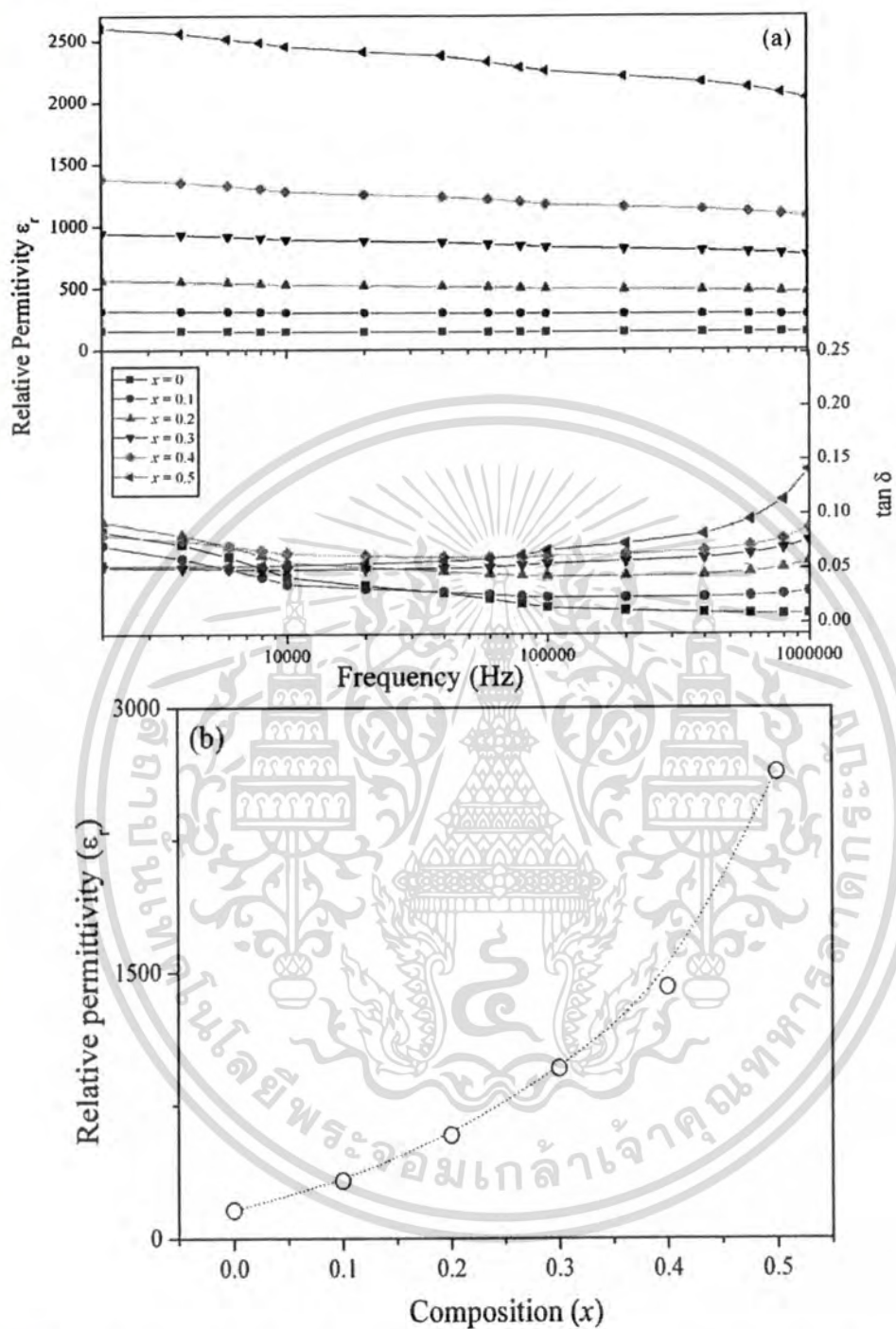


Figure 3. Relative permittivity and dielectric loss of PZ-PNN (a) as a function of frequency (b) as a function of composition. (See Color Plate VI)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

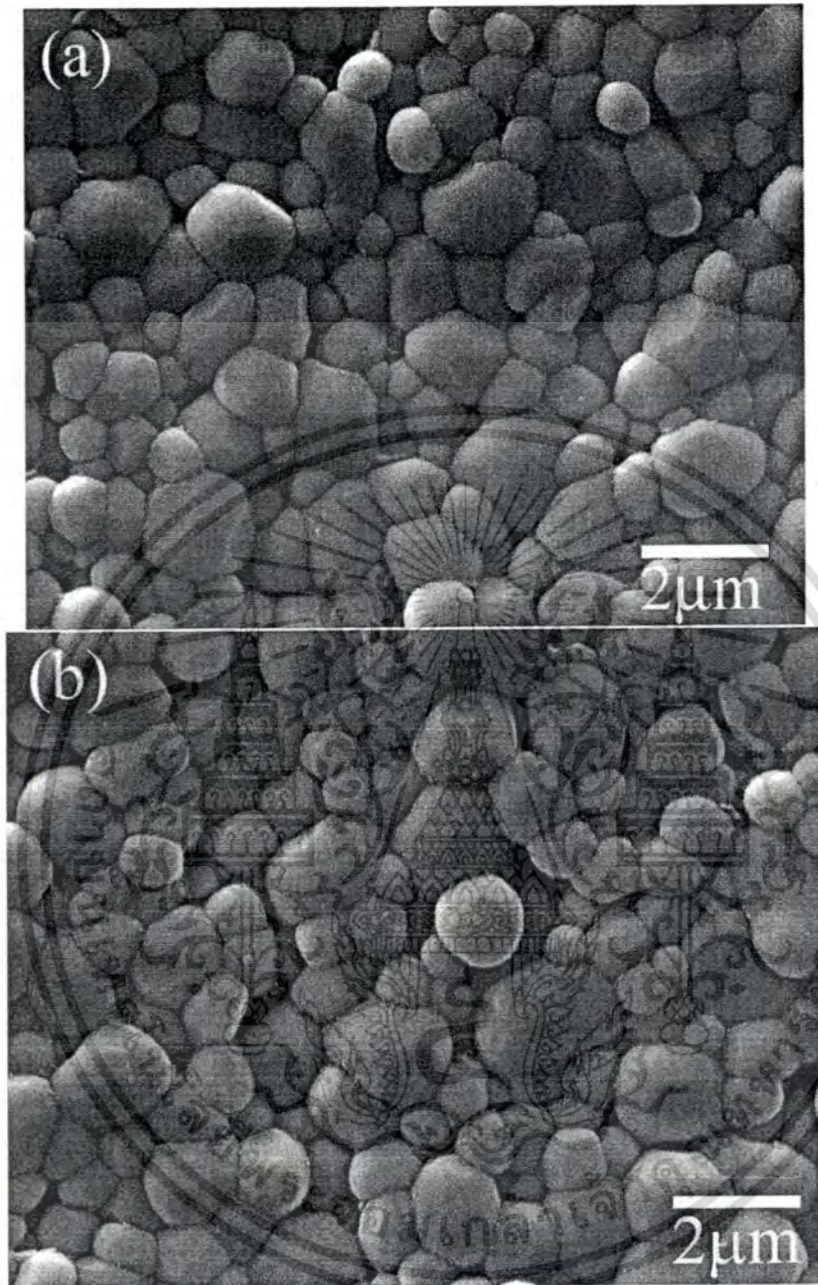


Figure 4. SEM examination of the surface morphology in $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$ ceramics (a) $x = 0.1$ and (b) $x = 0.5$.

At the composition $x = 0.1$ to 0.5 , an increase in the mole fraction of PNN did not show any evidence of a change in symmetry. However, the lattice constant decreased as the amount of PNN increased due to the smaller ionic radii of b-site cation. The lattice parameters of the perovskite phase calculated from the XRD data for $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$ samples is summarized in Table 1. In Fig. 3(a) the relative permittivity and dielectric loss are plotted versus frequency

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

for different compositions. All curves show the same trend, the permittivity ϵ decreases with increasing frequency f in the form of $\epsilon \sim 1/\log f$. Furthermore, an increase in permittivity with increasing x concentration is observed. For dielectric loss results, it can be seen that the loss tangent increases with increasing the frequency in all the samples. This may be attributed to the collective relaxation of increased dipoles and change in their relaxation time due to increased substitution of $(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$. Figure 3(b) represents the relative permittivity versus the PNN concentration. The relative permittivity was increased with increased mol percent of PNN as also illustrated in Table I. The effect of increasing the dielectric constant with increasing PNN content is interpreted to be due to the drive toward the orthorhombic to pseudo-cubic phase transition at room temperature, or in other words associated with the possibility of the decrease of the transition temperature to near room temperature. Other authors have reported a similar behavior [7, 8]. Figure 4 shows scanning electron microscopy (SEM) images of the surfaces of the composition $x = 0.3$ and 0.5 respectively. No plate-like grains were observed in both samples, indicating an absence of pyrochlore formation. There is not change in the grain size, nor is there any evidence of abnormal grain growth.

Conclusions

The columbite method is explored in the preparation of single phase $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ powders. According to the results of DTA/TG and XRD analysis, crystallization of PZ-PNN powders took place at below 650°C and pure perovskite-type could be obtained above 775°C . The complete solid solutions of perovskite phase of PZ-PNN ceramics were obtained over a wide compositional range. The results showed that the concentration of the PNN phase increased the calcination temperature must be increased in order to obtain phase-pure perovskite. The permittivity ϵ decreases with increasing frequency f in the form of $\epsilon \sim 1/\log f$. Furthermore, an increase in permittivity with increasing PNN concentration is observed.

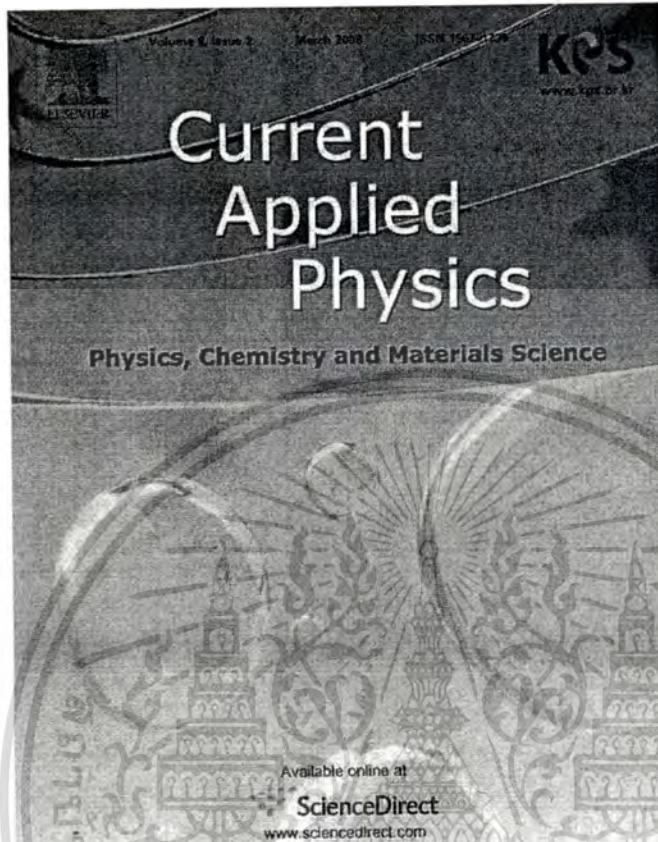
Acknowledgments

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

References

1. B. Jaffe and W. R. Cook, *Piezoelectric ceramic*, R.A.N. Publishers, 1971.
2. E. Sawaguchi, G. Shirane, and S. Hoshino, *Phys. Rev.* **83**, 1078 (1951).
3. G. A. Smolenskii and A. L. Agranovskaya, *Sov. Phys.-Tech. Phys.* 1380 (1958).
4. S. Sharma, R. Sati, and R. N. P. Choudhary, *Can. J. Phys.* **71** 322 (1993).
5. E. F. Alberta and A. S. Bhalla, *Int. J. Inorg. Mater.* **3** 987 (2001).
6. A. Ngamjarurojana, O. Khamman, R. Yimnirun, and S. Ananta, *Materials Letters* **60**, 2867–2872 (2006).
7. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, and D. P. Cann, *J. Mater. Res.* **18**, 2882–2889 (2003).
8. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M. A. Marquardt, and D. P. Cann, *J. Appl. Phys.* **96** 5103 (2004).

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article was published in an Elsevier journal. The attached copy is furnished to the author for non-commercial research and education use, including for instruction at the author's institution, sharing with colleagues and providing to institution administration.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



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

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

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

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

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

Available online 29 June 2007

Abstract

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

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

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

Keywords: Ferroelectric; Relaxor ferroelectric; Perovskite

1. Introduction

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

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

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

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

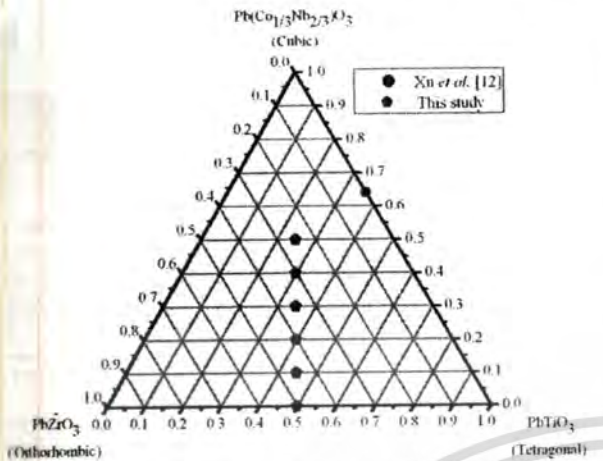


Fig. 1. Compositions studied in the PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ternary system.

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

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

2. Experimental

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

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

3. Results and discussion

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

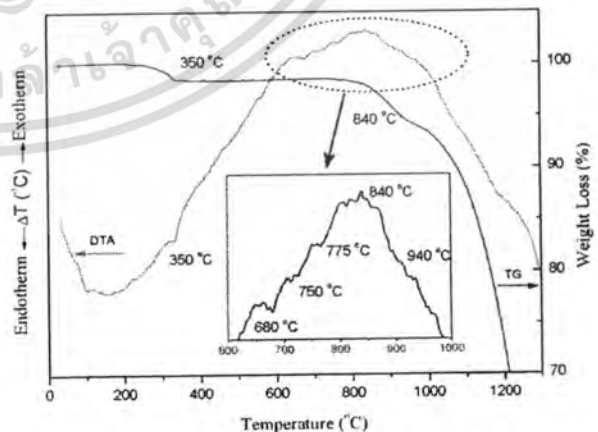


Fig. 2. DTA-TG curves for the mixture of PZT-PCoN powder.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

XRD patterns of the calcined 0.7PZT–0.3PCoN powders at different calcination temperatures are illustrated Fig. 3. The XRD results show that the pyrochlore phase $Pb_3Nb_2O_7$ pyrochlore phases was dominant at calcination temperatures below 700 °C. In the work by Chen et al. [12] it was reported that in the lead–niobium pyrochlore system the cubic $Pb_3Nb_4O_{13}$, pyrochlore phase (ICDD No. 25–443) forms first around 580 °C. At higher temperatures, it transforms to $Pb_2Nb_2O_7$, (ICDD No. 40–828) and finally to $Pb_3Nb_2O_8$, (ICDD No. 30–712) with increased calcination temperatures. At 700 °C, the pyrochlore phase began to decrease and disappeared completely at 750 °C. The yield of the perovskite phase increased significantly until at 750 °C, a single-phase of perovskite phase was formed. The studies also reflect the growth of crystallinity in the powders with the increasing heat-treatment temperatures. The results of the X-ray diffraction measurement support the DTA observation (Fig. 2) that the perov-

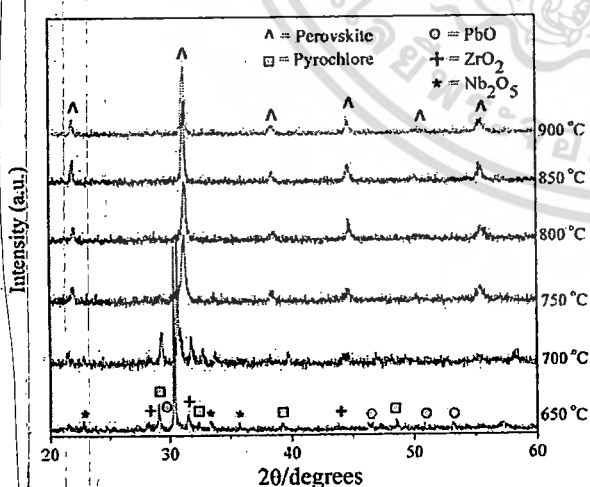


Fig. 3. XRD patterns of 0.7PZT–0.3PCoN powder calcined at various temperature for 4 h.

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

The $PbZrO_3$ – $PbTiO_3$ phase diagram predicts that at room temperature $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ falls within the tetragonal phase field near the MPB. The crystal symmetry for pure PCoN is cubic at room temperature. Below $T_{max} \approx -70$ °C, the symmetry changes to rhombohedral. Therefore, with increasing x the crystal symmetry should change due to the effects of the increased PCoN fraction and the decrease in T_C . It is well know that in the pseudo-cubic phase, the {200} profile will show a single narrow peak because all the planes of {200} share the same lattice parameters, while in the tetragonal phase, the {200} profile should be split into two peaks with the intensity height of the former being half of the latter because the

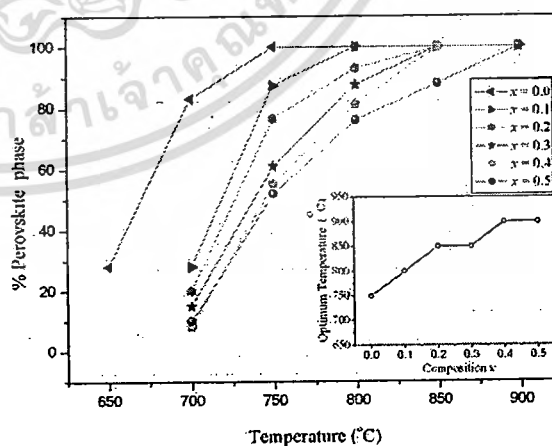


Fig. 4. Percentage of perovskite phase as a function of calcinations temperature for $(1-x)PZT-xPCoN$ powder.

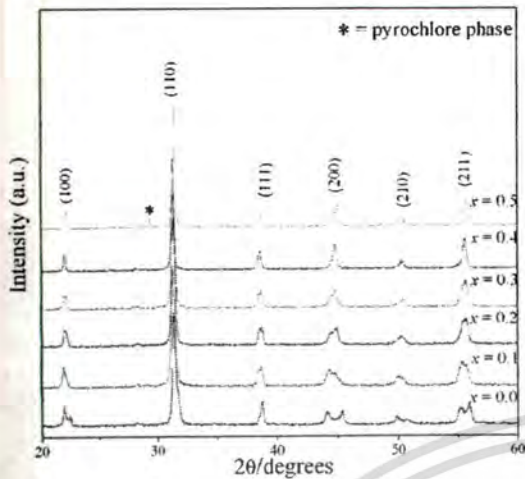


Fig. 5. XRD patterns of $(1-x)$ PZT- x PCoN ceramics.

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

Based on the careful XRD study of {200} reflections in Fig. 6, we can find that a phase transformation from the tetragonal structure to the pseudo-cubic structure occurs with increasing PCoN content. The ceramics exist as tetragonal phase which is indicated by the splitting of $(002)_T$ and $(200)_T$ peaks in the 2θ range from 43.5° to 46.5° at $x = 0.10$. As PCoN content increases from $x = 0.1$ to 0.3 , the ceramics coexist as tetragonal and pseudo-cubic phase revealed by the coexistence of $(002)_T$ and $(200)_R$ peaks in the 2θ range from 43.5° to 45.5° . To a first approximation, it could be said that the composition with $x = 0.1-0.2$ is close to the morphotropic phase boundary (MPB) of the $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ system, where the structure of the PZT-PCoN compositions is gradually changing from tetragonal to pseudo-cubic. Electrical data described later further supports this assumption.

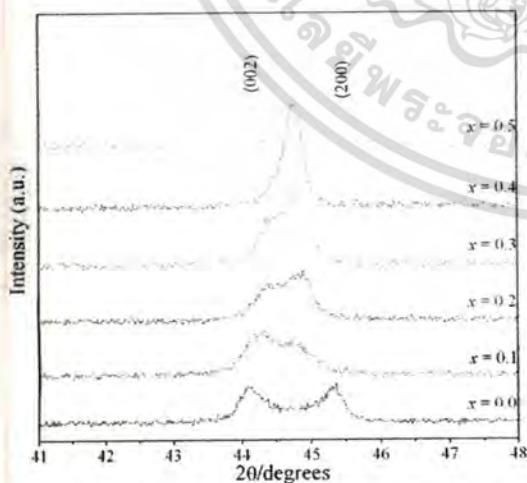


Fig. 6. XRD pattern of the (200) peak of $(1-x)$ PZT- x PCoN, $x = 0.0-0.1$ ceramics.

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

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

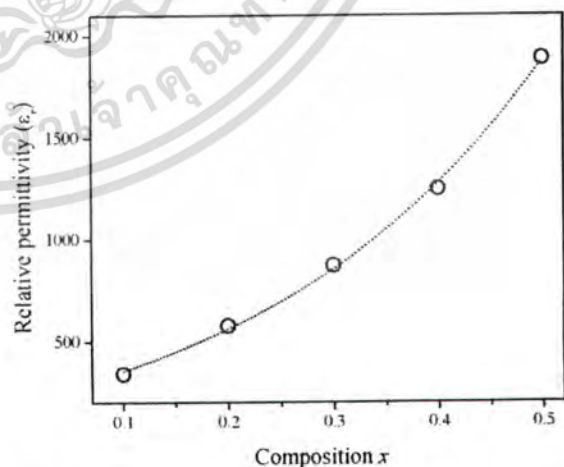


Fig. 7. Relative permittivity of $(1-x)$ PZT- x PCoN as a function of compositions.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

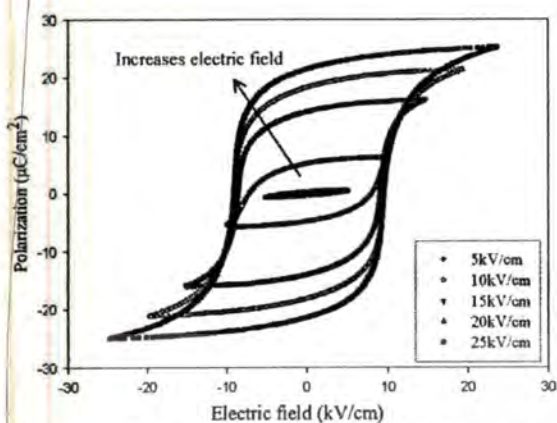


Fig. 8. Polarization of $(1-x)$ PZT- x PCoN ceramics with $x=0.1$ as a function of electric fields.

Fig. 9 illustrates the P - E curves of the samples with $x=0.0, 0.1$ and 0.5 measured at 25 kV/cm. All compositions show symmetry in shape and reveal rectangular hysteresis loops. From the fully saturated loops, the remanent polarization P_r and coercive field E_c were determined. The values of P_r and E_c for composition $x=0.1$ are 21.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 9 kV/cm, respectively, whereas for composition $x=0.0$ the remanent polarization P_r is 15.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. At the composition $0.0 \leq x \leq 0.5$, the hysteresis loop has a typical "square" form stipulated by switching of a domain structure in an electrical field, which is typical of a phase that contains long-range cooperation between dipoles. That is characteristic of a ferroelectric micro-domain state. Room temperature values of P_r are found to be $\sim 15.2, 21.4$ and 25.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ for composition $x=0.0, 0.1$ and 0.5 samples, respectively. The results on other compositions are also listed Table 1.

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

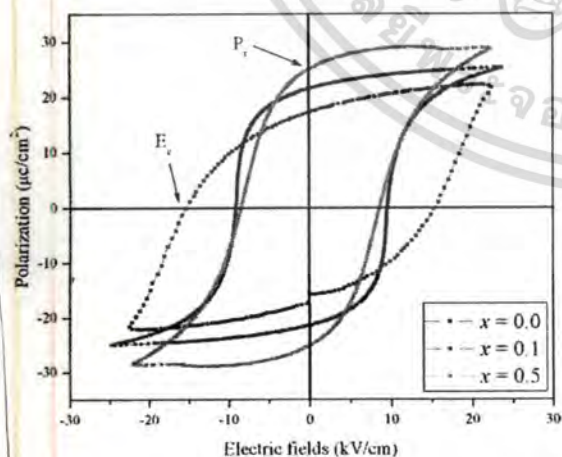


Fig. 9. Hysteresis loops of the $(1-x)$ PZT- x PCoN ceramics with $x=0.0, 0.1$ and 0.5 measured at 25 kV/cm.

Table 1

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

Composition	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
$x=0.0$	19.3	15.2	16.7
$x=0.1$	25.0	21.4	9.0
$x=0.2$	10.1	9.5	9.7
$x=0.3$	12.5	7.6	8.4
$x=0.4$	13.9	8.6	9.8
$x=0.5$	28.7	25.3	9.3

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

4. Conclusions

The effect of PCoN modification on the phase formation and transition mechanism of perovskite PZT-PCoN ceramics has been investigated for various chemical compositions. X-ray diffraction has indicated that except at $x=0.5$, complete solid solutions occur across the entire compositional range of the $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ system. PZT ceramic was identified by XRD as a single-phase material with a perovskite structure having tetragonal symmetry, while the mixed compositions showed a gradual change from tetragonal to pseudo-cubic symmetry, with a possible morphotropic phase boundary (MPB) between the two phases near the $0.9\text{PZT}-0.1\text{PCoN}$ composition. Ferroelectric and dielectric properties of the PZT-PCoN ceramics were investigated. The maximum value of remnant polarization P_r (25.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) was obtained for the $0.5\text{PZT}-0.5\text{PCoN}$ ceramic. Most importantly, this study showed that the addition of PCoN could improve the ferroelectric behavior in PZT ceramics.

Acknowledgements

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

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

References

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



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

Naratip Vittayakorn¹ and Tawee Tunkasiri²

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

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

E-mail: naratipcmu@yahoo.com

Received 27 February 2007

Accepted for publication 27 July 2007

Published 28 November 2007

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

Abstract

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

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

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

1. Introduction

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

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

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

~ 250 °C). So the PCoN-based relaxors are one of the most attractive materials for multilayer ceramic capacitors and electrostrictive actuators [5].

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

2. Experimental

Samples with the composition of $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT-PCoN) with $x = 0-0.5$ were synthesized using the high temperature solid state reaction method. CoO (99.9%), Nb_2O_5 (99.9%), PbO (Fluka, >99% purity) TiO_2 (99.8%) and ZrO_2 (99%) were mixed and milled in ethyl alcohol for 18 h using a ball-mill. In all compositions, 2 mol% excess PbO was added to compensate for lead volatilization during calcination and sintering. After re-milling and drying, the mixtures were calcined at $700-950^\circ\text{C}$ for 4 h in alumina crucible configuration with a heating rate of $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. The calcined powders were milled for 3 h for reduced particle size. After grinding and sieving, the calcined powder was mixed with 5 wt.% poly (vinyl alcohol) binder and uniaxially pressed into a pellet. Binder burnout occurred by slowly heating to 500°C and holding for 2 h. Sintering occurred between 1100 and 1250°C with a dwell time of 4 h. To mitigate the effects of lead loss during sintering, the pellets were sintered in a closed alumina crucible containing PbZrO_3 powder. The perovskite phase was examined by XRD. Data collection was performed in the 2θ range of $20^\circ-70^\circ$ using step scanning with a step size of 0.02° and counting time of 2 s step^{-1} .

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

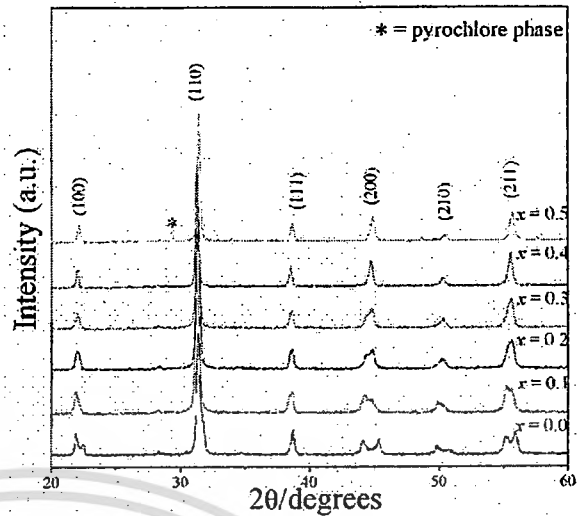


Figure 1. XRD patterns of PZT-PCoN ceramics.

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

3. Result and discussion

3.1. Crystal structure and microstructure

The XRD patterns of $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ceramics with various x values are shown in figure 1. The patterns show single-phase perovskite-structured ceramics with $x \leq 0.4$. Evidence for the pyrochlore or other second phases was not detected in the patterns. Pyrochlore peaks, identified by '*' in figure 1, were found in the samples with $x = 0.5$. These results indicated that the presence of PCoN in the solid solution decreases the structural stability of PZT perovskite phase by its tolerance factor and electronegativity [15]. Figure 2(A) shows a SEM micrograph of the polished surface of the sintered pellet sample. The ceramic has a close microstructure with low porosity, and the packed grains are in the size range of $1-4 \mu\text{m}$. It was found from the SEM micrograph that grains of different sizes are homogeneously distributed over the entire surface of the sample, and hence the sample is highly dense. It should be noted that a rectangular shape of $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ or octahedral shape of pyrochlore phase has been reported inside and on the surface of the composition $x = 0.5$ as shown in figure 2(B).

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

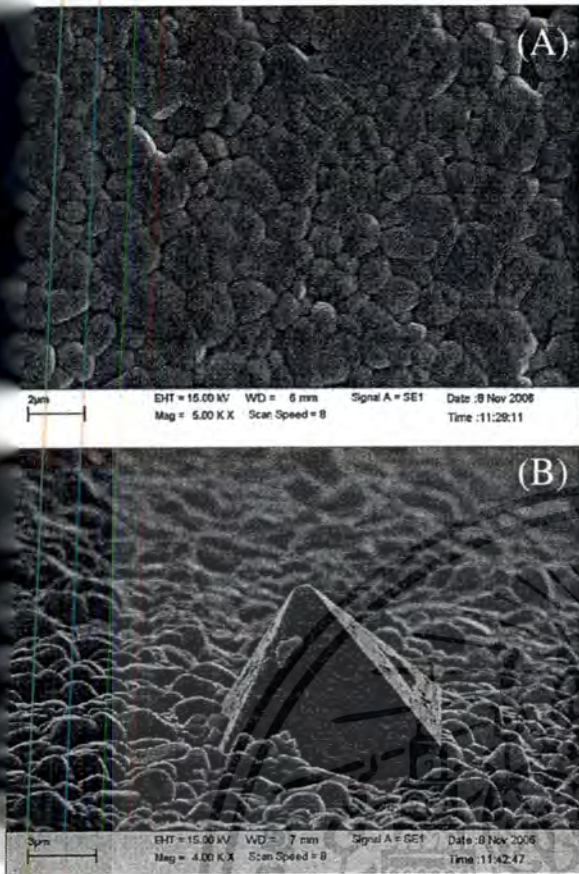


Figure 2. SEM microstructures of the surfaces of composition (A) $x = 0.1$ and (B) $x = 0.5$.

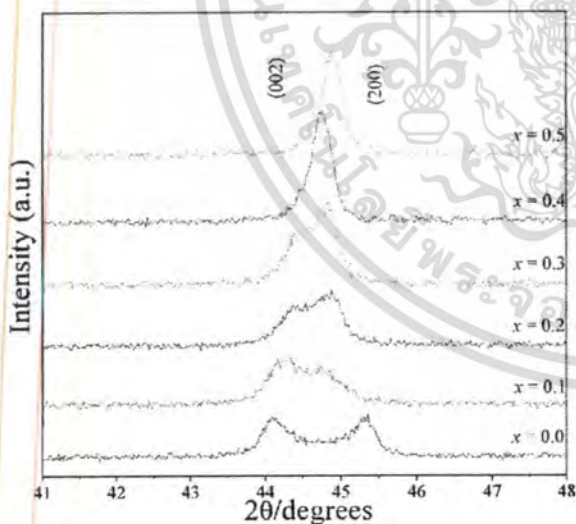


Figure 3. XRD pattern of the (2 0 0) peak of $(1-x)$ PZT- x PCoN, $x = 0.0-0.1$ ceramics.

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

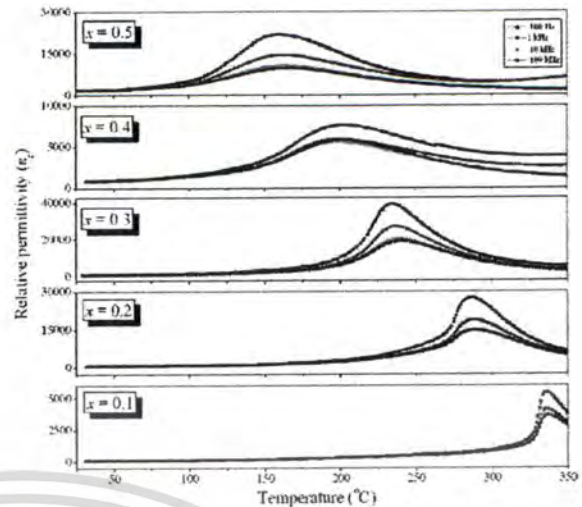


Figure 4. Dielectric properties as a function of temperature at frequencies between 100 Hz and 100 kHz.

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

3.2. Dielectric properties

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

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

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

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

PC = Pseudo-cubic, T = tetragonal.

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

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

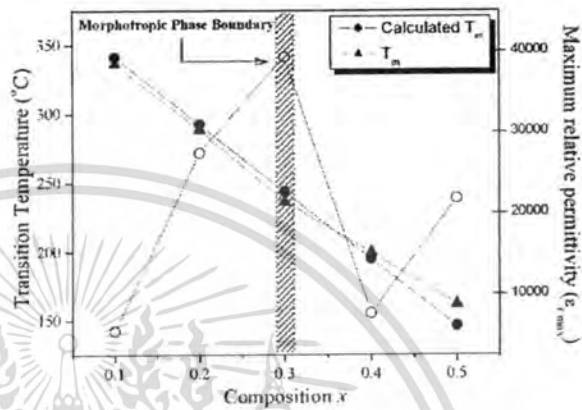


Figure 5. Transition temperatures (T_m), calculated T_m and maximum relative permittivity ($\epsilon_{r,\max}$) as a function of composition x .

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

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

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

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

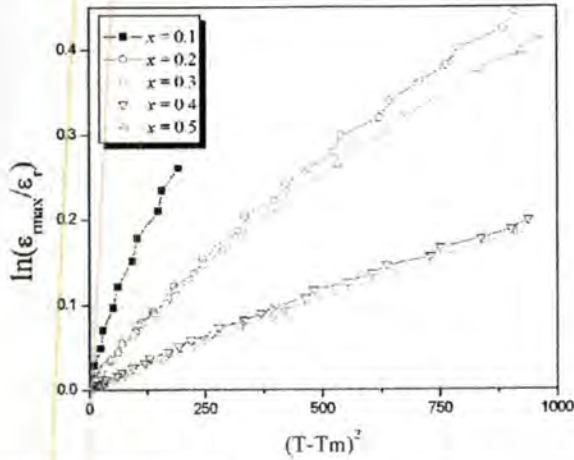


Figure 6. Quadratic dependence of temperature on logarithmic dielectric constant of PZT-PCoN ceramic as a function of composition x .

expression (23):

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

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

4. Conclusions

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

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

Acknowledgments

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

References

- [1] Haertling G H 1999 Ferroelectric ceramics: history and technology *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 797–818
- [2] Uchino K 2000 *Ferroelectric Devices* (New York: Dekker)
- [3] Jaffe B and Cook W R 1971 *Piezoelectric Ceramic* (Marietta, OH: R.A.N. Publishers)
- [4] Bhalla A S, Guo R and Roy R 2000 The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. *Mater. Res. Innovat.* **4** 3
- [5] Xu Y 1991 *Ferroelectric Materials and Their Application* (Amsterdam: Elsevier)
- [6] Park S-E and Shrout T R 1997 Characteristics of relaxor-based piezoelectric single crystals for ultrasonic transducers *IEEE Trans. UFFC* **44** 1140
- [7] Kuwata J, Uchino K and Nomura S 1981 Phase transition in the PZN-PT system *Ferroelectrics* **37** 579
- [8] Mulvihill M L, Cross L E, Cao W and Uchino K 1997 Domain-related phase transitionlike behavior in lead zinc niobate relaxor ferroelectric single crystals *J. Am. Ceram. Soc.* **80** 1462
- [9] Vittayakorn N, Rujjanagul G, Tan X, Marquardt M A and Cann D P 2004 The morphotropic phase boundary and dielectric properties of the $x\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ perovskite solid solution *J. Appl. Phys.* **96** 5103
- [10] Fan H and Kim H-E 2002 Preparation and improvement in the electrical properties of lead-zinc-niobate-based ceramics by thermal treatments *J. Mater. Res.* **17** 180
- [11] Furukawa O, Yamashita Y, Harata M, Takahashi T and Inagai K 1985 *Japan. J. Appl. Phys.* **24** 96
- [12] Tennery V J, Hang K W and Novak R E 1968 Ferroelectric and structure properties of the PSNT system *J. Am. Ceram. Soc.* **51** 671–4.
- [13] Luff D, Lane R, Brown K R and Marshallsay H J 1974 Ferroelectric ceramic with high pyroelectric properties. *Trans. J. Br. Ceramic Soc.* **73** 251
- [14] Smolenskii G A and Agranovskaya A L 1958 Dielectric polarization of and losses of some complex compounds *Sov. Phys.-Tech. Phys.* **1380**
- [15] Shrout T R and Halliyal A 1987 Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66** 704
- [16] Vittayakorn N, Puchmark C, Rujjanagul G, Tan X and Cann D P 2006 Piezoelectric properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics prepared by the columbite-(wolframite) precursor method *Curr. Appl. Phys.* **6** 303–6

- 7] Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tan X, He H, Marquardt M A and Cann D P 2006 Dielectric properties and morphotropic phase boundary in the $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ pseudo-binary system *J. Electroceram.* **16** 141-9
- 8] Koval V, Alemany C, Brianin J and Bruncková H 2004 Dielectric properties and phase transition behaviour of $x\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ ceramic systems *J. Electroceram.* **10** 19-29
- 19] Yimnirun R, Ananta S and Laoratanakul P 2005 Dielectric and ferroelectric properties of lead magnesium niobate-lead zirconate titanate ceramics prepared by mixed-oxide method *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 3235-42
- [20] Randall C A, Bhalla A S, Shrout T R and Cross L E 1990 Relationship between B-site order and properties in $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ perovskites *Ferroelectrics* **11** 103
- [21] Takahashi M 1970 Space charge effect in lead zirconate titanate ceramics caused by the addition of impurities *Japan. J. Appl. Phys.* **9** 1236
- [22] Goulding R H, Zinkle S J, Rasmussen D A and Stoller R E 1996 Transient effects of ionising and displacive radiation on the dielectric properties of the ceramics *J. Appl. Phys.* **79** 2920
- [23] Pilgrim S M, Sutherland A E and Winzer S R 1990 Diffuseness as a useful parameter for relaxor ceramics *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 3122
- [24] Yao W, Feng C, Li H, Yang Y and Yu Y 2003 Dielectric properties and dielectric aging of 0.9PMN-0.1PT doped with CaO *Mater. Lett.* **57** 2834
- [25] Ahn B-Y and Kim N-K 2000 Effects of barium substitution on perovskite formation, dielectric properties, and diffuseness characteristics of lead zinc niobate ceramics *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 1720-26
- [26] Butcher S J and Thomas N W 1991 Ferroelectricity in the $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ *J. Phys. Chem. Solids.* **52** 595
- [27] Vittayakorn N, Uttiya S, Rujijanagul G and Cann D P 2005 Dielectric and ferroelectric characteristics of 0.7 PZT-0.3 PZN ceramics substituted with Sr *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 2942-6



Dielectric properties of $\text{Pb}[(1-x)(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})-x(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})]\text{O}_3$ ceramics prepared by columbite and wolframite methods

Nawimon Banlue · Naratip Vittayakorn ·
Ben-Chih Huang · David P. Cann

Received: 15 January 2008 / Accepted: 24 March 2008 / Published online: 9 April 2008
© Springer Science+Business Media, LLC 2008

Abstract Polycrystalline samples of $\text{Pb}[(1-x)(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})-x(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})]\text{O}_3$, where $x = 0.1-0.5$ were prepared by the columbite and wolframite methods. The crystal structure, microstructure, and dielectric properties of the sintered ceramics were investigated as a function of composition via X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and dielectric spectroscopy. The results indicated that the presence of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN-Ta) in the solid solution decreased the structural stability of overall perovskite phase. A transition from tetragonal to pseudo-cubic symmetry was observed as the PZN-Ta content increased and a co-existence of tetragonal and pseudo-cubic phases was observed at a composition close to $x = 0.1$. Examination of the dielectric spectra indicated that PZT–PZN-Ta exhibited an extremely high relative permittivity at the MPB composition. The permittivity showed a ferroelectric to paraelectric phase transition at 330 °C with a maximum value of 19,600 at 100 kHz at the MPB composition.

Introduction

Lead zirconate titanate $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ perovskite solid solutions (PZT) are normal ferroelectric ceramic materials

with many important practical applications including piezoelectric devices, ferroelectric memories, high ϵ capacitors, and infrared pyroelectric detectors, by utilizing their excellent piezoelectric, ferroelectric, and pyroelectric properties [1, 2]. The anomalous piezoelectric properties of PZT ceramics near the morphotropic phase boundary (MPB) separating two ferroelectric phases, namely, rhombohedral and tetragonal phases at low and high Ti contents, respectively [3]. Recently, the new free energy formulation automatically predicts equilibrium PZT phase diagram with two-phase region replacing the linear MPB and satisfying the Gibbs phase rule [4]. Identifying the MPB in the phase equilibria in ferroelectric systems is very important in order to obtain the optimum electrical properties. Therefore, most commercial ferroelectric ceramics are designed in the vicinity of the MPB with various doping schemes in order to take advantage of the superior dielectric and piezoelectric properties [5, 6].

Recently, many piezoelectric ceramic materials have been developed from binary systems containing a combination of normal ferroelectrics with tetragonal symmetry and relaxor ferroelectrics with rhombohedral symmetry near the MPB. These systems can yield high dielectric permittivities such as in PMN–PT [7] and PZN–PT [8], excellent piezoelectric coefficients such as in PZN–PZT [9] and PSN–PT [10], and high pyroelectric coefficients such as in PNN–PT–PZ [11]. The low phase-transition temperature of some members of the lead-based tantalate family $\text{Pb}(\text{B}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$, in which B is Zn^{2+} , Mg^{2+} and Ni^{2+} , make them important candidates for utilization in devices such as low-temperature capacitors and actuators for space applications [12]. Lead zinc tantalate $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ solid solutions (PZN-Ta) possess the perovskite structure and exhibit relaxor ferroelectric behavior. Nevertheless, synthesis of perovskite lead zinc tantalate $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$

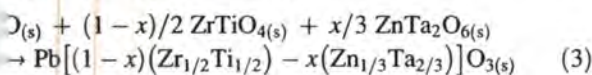
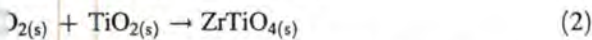
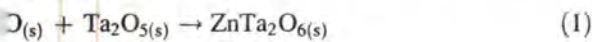
N. Banlue · N. Vittayakorn (✉)
Materials Science Research Unit, Department of Chemistry,
Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology
Adulabang, Bangkok 10520, Thailand
e-mail: naratipcmu@yahoo.com

B.-C. Huang · D. P. Cann
Materials Science, School of Mechanical, Industrial,
and Manufacturing Engineering, Oregon State University,
Cortland, OR 97331, USA

Ta) has been unsuccessful until now [13]. It is well known that during the phase-formation process of lead-based perovskite materials a pyrochlore-type phase ($\text{Pb}_2\text{O}_{7-3}$) with low dielectric permittivity precedes the formation of the perovskite phase. The failure can be attributed to the higher covalency of Zn^{2+} and Ta^{5+} as well as the somewhat larger ionic size of Zn^{2+} as compared to the sixfold lattice sites formed by the oxygen octahedra. A columbite–wolframite process was then introduced to promote the development of the perovskite phase and to suppress the formation of the pyrochlore phase [13–15]. Since both PZT and PZnTa have the perovskite structure, it is suggested that PZnTa can be alloyed with PZT in order to dilute and optimize the PZnTa ceramics. Recently our previous work [9, 16] has shown promise in producing phase-pure perovskite solid solutions based on $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})-\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT–PZN) via the columbite method. The binary system of $(1-x)\text{PZT} - x\text{PZN}$ exhibited two MPBs at the compositions $x = 0.5$ and $x \sim 0.2-0.3$. The maximum value of d_{33} (>600 pC/N) and the highest k_p (0.7) were recorded for the composition $x = 0.3$. In addition, Nb and Ta belong to the same group in the periodic table and they have the same ionic radii. It is expected that excellent properties can be obtained from ceramics in the PZT–PZnTa system. So far, there have been no systematic studies on the structural and dielectric properties over the entire range of PZT–PZnTa solid solutions. In the present study, PZT and PZnTa were chosen as end components to prepare solid solutions via a columbite–wolframite precursor method. Crystal structure and microstructure were investigated by XRD and SEM analysis, respectively. Finally, the dielectric properties of PZT–PZnTa ceramics were determined as a function of temperature and frequency to establish structure–property relationships.

Experimental

The perovskite-phase powders were synthesized using a columbite–wolframite precursor method in order to avoid the formation of a pyrochlore phase. Powders of ZnO (99.9%), Ta_2O_5 (99.9%), PbO (Fluka, $>99\%$ purity), TiO_2 (99.98%), and ZrO_2 (99%) were used as the starting materials. The following reaction sequences are proposed for the formation of PZT–PZnTa:



The columbite precursor ZnTa_2O_6 was prepared from the reaction between ZnO and Ta_2O_5 at 1,100 °C for 4 h and

then ZrO_2 was reacted with TiO_2 at 1,400 °C for 4 h to form ZrTiO_4 . The precursors ZnTa_2O_6 , ZrTiO_4 and PbO (with 2 mol% excess PbO) were weighed according to the compositions of $\text{Pb}[(1-x)(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}) - x(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})]\text{O}_3$ with $x = 0.1-0.5$. Each mixture of the starting powders was milled and mixed in a ball mill, as well as wet-homogenized with ethanol using nylon-coated YTZ zirconia milling as media for 18 h. After drying, the mixtures were calcined at 700–950 °C for 4 h in an alumina crucible and configured with a heating rate of 20 °C/min. The calcined powders were milled for 3 h in order to reduce the particle size. After grinding and sieving, the calcined powders were mixed with 5 wt% polyvinyl alcohol binder and uniaxially pressed into pellets. Binder burnout occurred by slowly heating to 500 °C and holding for 2 h. Sintering occurred between 1,100 and 1,250 °C with a dwell time of 4 h. To mitigate the effects of lead loss during sintering, the pellets were sintered in a closed alumina crucible containing PbZrO_3 powder. PZT–PZnTa ceramics were subsequently examined by room temperature X-ray diffraction (XRD; Philips PW 1729 diffractometer), using Ni-filtered CuK_α radiation to identify the perovskite structure. The relative amounts of perovskite and pyrochlore phase were then determined by measuring the primary X-ray peak intensities of the perovskite and pyrochlore phase. The density of the sintered PZT–PZnTa pellets was measured by the water immersion method (Archimedes method). The relative density of all the sintered pellets in this study was approximately 94–96% of the theoretical density. To determine the dielectric properties, the maximum density sample for each composition was ground on both surfaces and silver electrodes were applied using a low-temperature silver paste by firing at 500 °C for 30 min. The capacitance was measured with a HP4284A LCR meter in connection with a sample holder (Norwegian Electroceramics) capable of high temperature measurement. The relative permittivity (ϵ_r) was calculated using the geometric area and thickness of the discs.

Result and discussion

The XRD patterns of $(1-x)\text{PZT} - x\text{PZnTa}$ ceramics with various x values are shown in Fig. 1. The patterns show a single-phase perovskite for the compositions $x = 0.1$ and 0.2. A cubic pyrochlore phase $\text{Pb}_{1.83}(\text{Zn}_{0.29}\text{Ta}_{1.71})\text{O}_{6.39}$ (Powder diffraction Files No. 34-395), identified with “*”, began to develop at $x = 0.3$ and increased in intensity with increasing PZnTa concentration. No evidence of a cubic phase of $\text{Pb}_{1.49}\text{Ta}_2\text{O}_{6.28}$ (Powder diffraction Files No. 84-1732) was found. These results indicate that the presence of PZnTa in the solid solution decreased the structural stability of the PZT perovskite phase due to its tolerance factor and electronegativity [13]. It is interesting to note that the pure

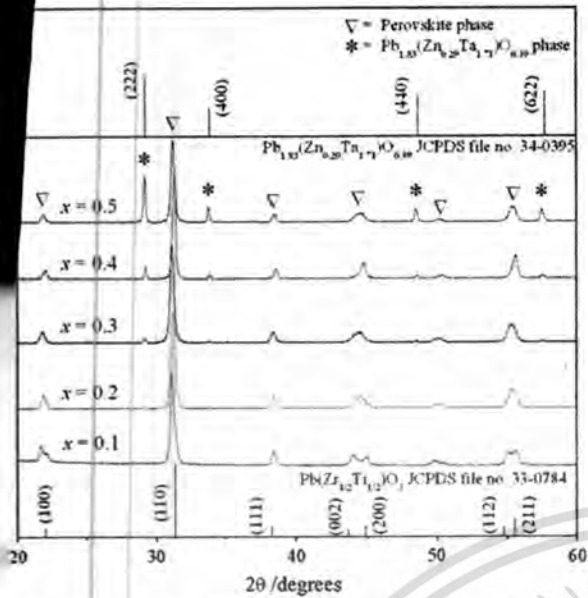


Fig. 1 XRD patterns of (1 - x)PZT - xPZNt ceramics prepared columbite-wolframite method as a function of composition

Perovskite phase in (1 - x)PZT - xPZNt can only be obtained for $x \leq 0.2$. This is a significant contrast to the (1 - x)PZT - xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ system in which the perovskite phase can be obtained up to $x \leq 0.5$. The results indicate that it is more difficult to obtain a pure perovskite phase in tantalate systems than in niobates.

Although Nb and Ta belong to the same periodic group, Ta has stronger covalent properties [17]. It is well known that with an increase in covalent bond strength decreases the thermodynamic stability of the perovskite structure [13]. This is likely the main reason it is difficult to obtain the perovskite phase in the tantalate system. Studies on the stabilization of the perovskite phase in solid solutions of PZN and PZNt with BT, PMN and PMT also showed an easier stabilization of the perovskite structure in PZN, due to the higher ionic strength of Nb-O bonds [18].

SEM micrographs of a fractured surface of PZT-PZNt ceramics are shown in Fig. 2a and b, respectively. The micrograph of 0.9PZT-0.1PZNt (Fig. 2a) shows a highly homogeneous microstructure. These micrographs indicate that average grain size was in the range of 1.27 μm, and the fracture occurred mostly by intergranular mechanisms. The 0.5PZT-0.5PZNt ceramic showed a very heterogeneous microstructure (Fig. 2b) with a large amount of pyrochlore phase, as XRD patterns also indicated.

The PbZrO₃-PbTiO₃ phase diagram predicts that at room temperature Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃ falls within the tetragonal phase field near the MPB. The crystal symmetry for PZNt-based perovskite is cubic at room temperature. Below the phase transition temperature the symmetry changes to rhombohedral. Since PZNt has a low phase

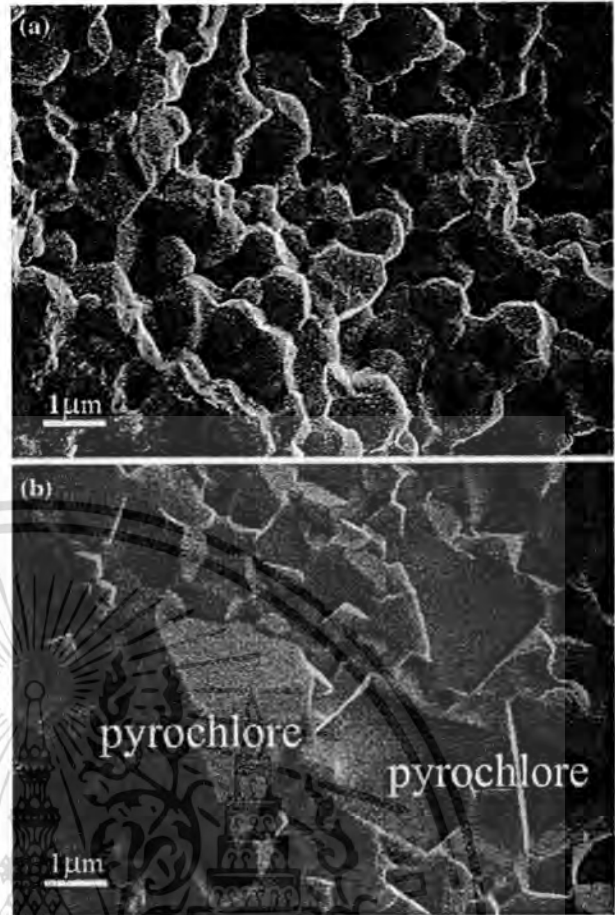


Fig. 2 SEM images of the grain morphology in (1 - x)PZT - xPZNt ceramics for (a) $x = 0.1$ and (b) $x = 0.5$

transition temperature, with increasing x the crystal symmetry should change due to the decrease in phase transition temperature. It is well known that in the pseudo-cubic phase the {2 0 0} profile will show a single narrow peak because all the planes of {2 0 0} share the same lattice parameters, while in the tetragonal phase the {2 0 0} profile should be split into two peaks with the intensity height of the former being half of the latter because the lattice parameters of (2 0 0) and (0 2 0) are the same but are slightly different from those of (0 0 2).

Figure 3 shows the evolution of the (2 0 0) peak as a function of composition. At low PZNt concentrations, the XRD pattern shows strong (200) peak splitting which is indicative of tetragonal symmetry. As the PZNt concentration increased, the (2 0 0) reflection transformed to a single peak which suggests pseudo-cubic symmetry. To a first approximation, it could be said that the composition with $x = 0.1$ is close to the MPB, where the structure of the PZT-PZNt compositions gradually shifts from tetragonal to pseudo-cubic symmetry as the PZNt content increased. Dielectric data described later further supports this

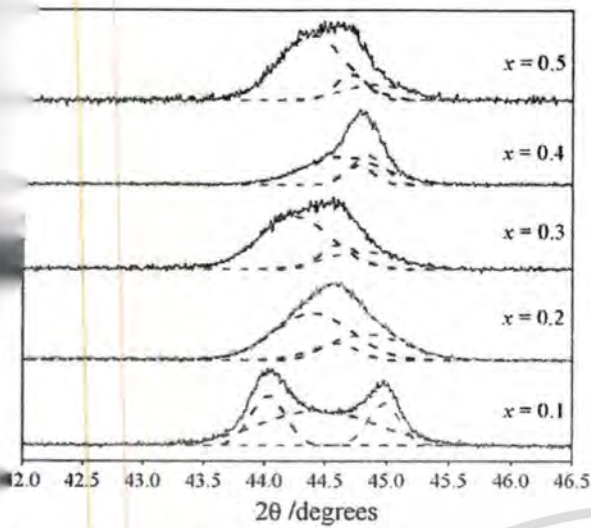


Fig. 3 XRD pattern of the (200) peak of (1 - x)PZT - xPZN ceramics, for x = 0.0–0.5

assumption. It is interesting to note that the influence of the addition of PZN on the phase transition of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ is similar to that of the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, and $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ systems [9, 19–21].

The characteristic temperature dependence of the dielectric constant at 100 Hz for (1 - x)PZT - xPZN, where x = 0.1–0.5, is shown in Fig. 4. The transition temperatures and maximum dielectric constants of the 0.9PZT-xPZN ceramics in this work were 330 °C and 19,600, respectively. The frequency dependence of dielectric properties for x = 0.1 and 0.5 ceramics are shown in Fig. 5a and 5b. For 0.9PZT-0.1PZN (Fig. 5a), the dielectric constant peak is sharp and approaches 19,600. The dielectric properties of 0.9PZT-0.1PZN ceramic change significantly with

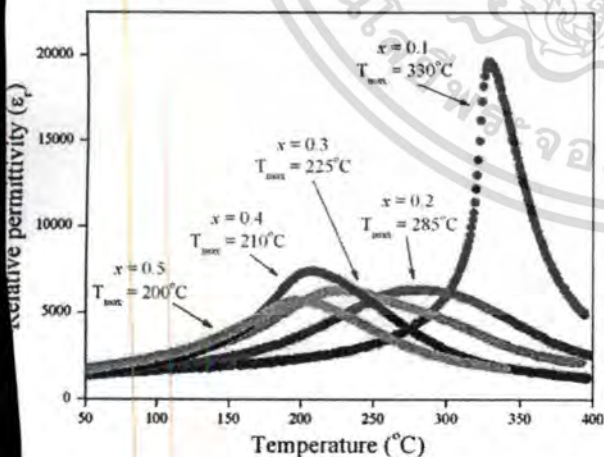


Fig. 4 Variation of the dielectric constant with temperature for (1 - x)PZT - xPZN ceramics at 100 Hz

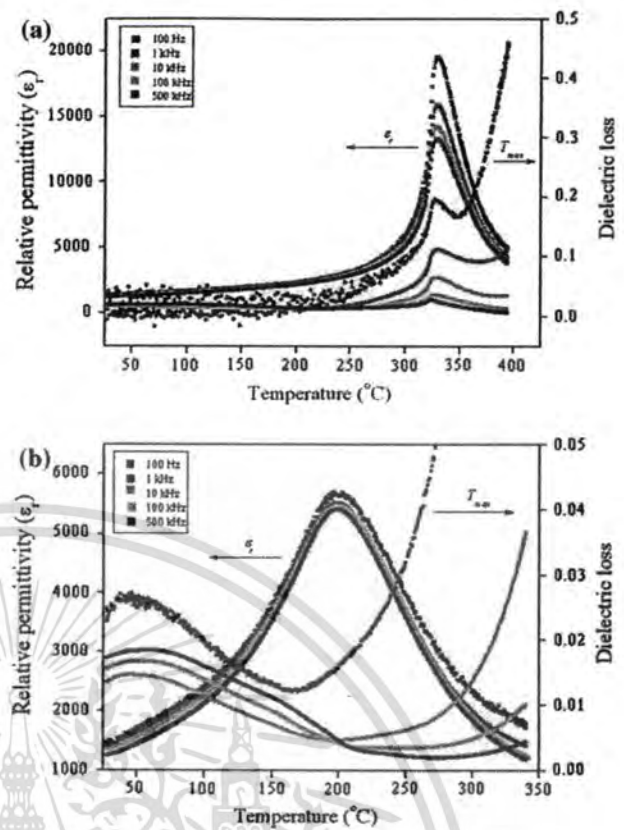


Fig. 5 Temperature and frequency dependence of the dielectric properties for: (a) x = 0.1 and (b) x = 0.5 ceramics

temperature, but are nearly independent of frequency, except in the vicinity of the phase transformation temperature [22, 23]. This is a typical characteristic of ferroelectric ceramics with a long-range ordered structure. It is well known that PZT exhibits normal ferroelectric behavior and PZN is a relaxor ferroelectric material as a result of a short-range ordered structure with a nanometer scale compositional heterogeneity [24]. The nature of the homogeneously polarized states is believed to be primarily controlled by the concentration of PZN. When PZN is added to form the binary system with PZT, a clear shift of the transition temperature to lower temperatures was observed. Furthermore, the dielectric peak broadened indicating an increase in the diffuseness of the phase transition. It should also be noted here that, in all compositions, the dielectric properties increased significantly at high temperatures as a result of thermally activated space charge conduction. The variation in the transition temperature with composition and other dielectric data is listed in Table 1. The Curie temperature significantly decreased with increasing PZN content up to 30 mol%. However, for the compositions $0.3 \leq x \leq 0.5$, transition temperature remained at a nearly constant value between 200 and 225 °C. This is consistent with the X-ray



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

tion findings that indicated the co-existence of a
 hlore phase for these compositions.
 modified Curie–Weiss law can be used to model the
 ctic behavior of a normal ferroelectric in solid solu-
 with a relaxor ferroelectric with a diffuse phase
 ition. The formulation is as follows:

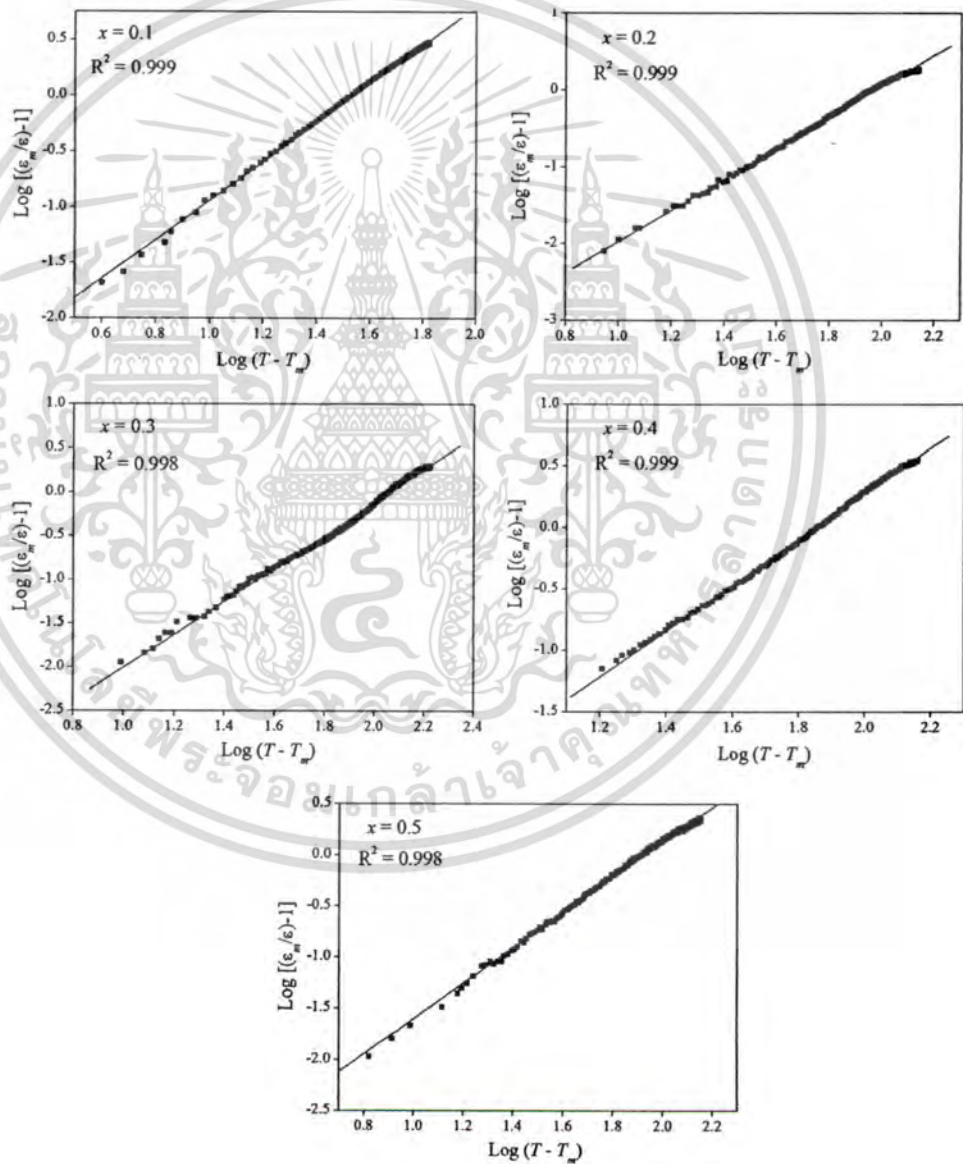
$$\frac{\epsilon'_m}{\epsilon'(f, T)} = 1 + \frac{(T - T_m(f))^\gamma}{2\delta_\gamma^2} \tag{4}$$

where $1 \leq \gamma \leq 2$. When $\gamma = 1$, Eq. 4 simplifies to the
 Curie–Weiss law; when $\gamma = 2$ this equation describes the
 ideal relaxor behavior with a quadratic dependence. The

Table 1 Dielectric properties
 of $(1-x)\text{PZT} - x\text{PZN}1\text{Ta}$
 ceramics at 100 Hz

PZTa content (x)	ϵ_r at room temp.	$\tan \delta$ at room temp.	T_{\max} (°C)	ϵ_r at T_{\max}	$\tan \delta$ at T_{\max}	δ_γ (°C)	γ
0.1	1,430	0.0102	330	19,600	0.193	13.51	1.74
0.2	1,280	0.0429	285	6,310	0.081	22.36	1.98
0.3	1,500	0.0282	225	6,290	0.066	21.11	1.89
0.4	1,340	0.0289	210	7,410	0.072	12.57	1.80
0.5	1,520	0.0163	200	5,690	0.039	11.87	1.72

Figure 6 Plots of $\log[(\epsilon'_m/\epsilon) - 1]$
 versus $\log(T - T_m)$ for $(1-x)$
 $\text{PZT} - x\text{PZN}1\text{Ta}$ ceramics. The
 solid lines are fits to Eq. 5. γ , δ
 R^2 indicate fitting
 parameters (γ and δ) and
 correlation of the fit (R^2)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

parameter ϵ'_m is the maximum value of the relative permittivity at $T = T_m(f)$ and $\epsilon'(f, T)$ is the relative permittivity of the sample. If $\log[\epsilon'_m/\epsilon'(f, T) - 1]$ is plotted as $\log[T - T_m(f)]$, the values of γ and δ_γ can be determined as seen in Fig. 6. The parameter γ was determined to be in the range of 1.72–1.98 and the diffuseness parameter δ_γ was measured to be 11.87–22.36, which confirms the diffuse phase transitions in PZT–PZnTa due to high degree of disorder. The calculations suggest that the substitution of PZnTa into PZT leads to lower degree of disorder but can be attributed to the pyrochlore phase present in high PZnTa-content compositions.

Conclusions

Perovskite solid solutions based on $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_{1-x}(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3)$ (where $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) were prepared via a columbite–wolframite method. The PZT–PZnTa solid solutions exhibit a single-phase perovskite structure for $x \leq 0.2$. As the content of Ta increases (i.e., $x \geq 0.3$), a secondary pyrochlore phase $\text{Pb}_{1.83}(\text{Zn}_{0.29}\text{Ta}_{1.71})\text{O}_{6.39}$ was formed. The results indicate that it is more difficult to obtain pure perovskite in perovskite solid solutions than it is in niobates solid solutions. The dielectric response of 0.9PZT–0.1PZnTa is different from normal ferroelectric behavior, while the other compositions exhibit a diffuse phase transition. Investigation of the structure and properties of the PZT–PZnTa system over the range $x = 0.1$ – 0.5 have revealed an MPB at $x = 0.1$, separating a tetragonal phase from a pseudocubic phase. Examination of the dielectric spectra indicates that PZT–PZnTa exhibits a high relative permittivity at the MPB composition. The permittivity shows a ferroelectric paraelectric phase transition at 330 °C with a maximum value of 19,600 at 100 Hz at the MPB composition.

Acknowledgements This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE),

the National Research Council of Thailand (NRCT), and the King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMUTL).

References

1. Uchino K (2000) Ferroelectric devices. Marcel Dekker, Inc., New York
2. Bhalla AS, Guo R, Roy R (2000) *Mat Res Innovat* 4:3. doi: 10.1007/s100190000062
3. Jaffe B, Cook WR (1971) Piezoelectric ceramic. R.A.N. Publishers
4. George A Rossetti J, Zhang W, Khachatryan AG (2006) *Appl Phys Lett* 88:072912. doi:10.1063/1.2173721
5. Haertling GH (1999) *J Am Ceram Soc* 82:797
6. Xu Y (1991) Ferroelectric materials and their application. Elsevier Science Publishers B.V
7. Seung-Eek P, Shrout TR (1997) *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control* 44:1140
8. Takenaka T, Muramata K, Fujii T (1992) *Ferroelectrics* 134:133. doi:10.1080/001450199208015577
9. Vittayakorn N, Puchmark C, Rujijjanagul G, Tan X, Cann DP (2006) *Curr Appl Phys* 6:303
10. Bing Y-H, Ye Z-G (2006) *J Cryst Growth* 287:326. The 16th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy – ACCGE 16
11. Cornejo IA, Jadidian B, Akdogan EK, Safari A (1998) Dielectric and Electromechanical properties of PNN–PT–PZ system: a processing-property study. In: *Proc IEEE ISAF'98*
12. Kuwata J, Uchino K, Nomura S (1982) *Jpn J Appl Phys* 21:1298
13. Shrout TR, Halliyal A (1987) *Am Ceram Soc Bull* 66:704
14. Vittayakorn N, Wirunchit S (2007) *Smart Mater Struct* 16:851
15. Vittayakorn N, Rujijjanagul G, Tunkasiri T, Tan X, Cann DP (2003) *J Mater Res* 18:2882
16. Vittayakorn N, Rujijjanagul G, Tunkasiri T, Tan X, Cann DP (2004) *Mater Sci Eng B* 108:258
17. Ahn B-Y, Kim N-K (2002) *J Mater Sci* 37:4697
18. Kim J-S, Kim N-K (2003) *J Am Ceram Soc* 86:929
19. Vittayakorn N, Rujijjanagul G, Tan X, He H, Marquardt MA, Cann DP (2006) *J Electroceram* 16:141
20. Vittayakorn N, Rujijjanagul G, Tan X, Marquardt MA, Cann DP (2004) *J Appl Phys* 96:5103
21. Vittayakorn N, Tunkasiri T (2007) *Phys Scr T129*:199
22. Koval V, Alemany C, Brianin J, Bruncková H (2004) *J Electroceram* 10:19
23. Yimnirun R, Ananta S, Laoratanakul P (2005) *J Eur Ceram Soc* 25:3235
24. Randall CA, Bhalla AS, Shrout TR, Cross LE (1990) *Ferroelectrics* 11:103