

การเตรียมและศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก



PREPARATION AND ELECTRICAL PROPERTIES OF  
LEAD ZIRCONATE-LEAD NICKEL NIOBATE

สุภมาศ วิรุณจิตร  
SUPAMAS WIRUNCHIT

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของเอกสารตีพิมพ์ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

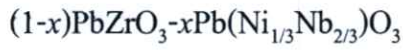
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2552

KMITL-2002-SC-M-012-031

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การเตรียมและศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก



PREPARATION AND ELECTRICAL PROPERTIES OF  
LEAD ZIRCONATE-LEAD NICKEL NIOBATE



T105309

ศุภมาส วิรุณจิตร

SUPAMAS WIRUNCHIT

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน.....105309  
วัน,เดือน,ปี.....1.8 พ.ย. 2552

.b.....  
.i.....

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2552

KMITL-2009-SC-M-012-031

PREPARATION AND ELECTRICAL PROPERTIES OF  
LEAD ZIRCONATE-LEAD NICKEL NIOBATE

SUPAMAS WIRUNCHIT

ATHESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY  
FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LARDKRABANG  
2009  
KMITL-2009-SC-M-012-031

COPYRIGHT 2009

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT.S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์      การเตรียมและศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก  $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ni}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$   
 Preparation and electrical properties of Lead Zirconate –Lead Nickel Niobate Ceramic

นักศึกษา                      นางสาวศุภมาส วิรุณจิตร์

รหัสประจำตัว                50067803

ปริญญา                        วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา                    เคมี (เคมีอนินทรีย์)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์    ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม    ดร.พิทักษ์ เหล่ารัตนกุล

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
ดร.สามารถ	คงทวีเลิศ	
ผศ.ดร.นราธิป	วิทยากร	
ดร.พิทักษ์	เหล่ารัตนกุล	
ผศ.ดร.รัตติกร	ยี่มนิรัฐ	

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ 22 พฤษภาคม 2552 เวลา 09.00 น. เป็นต้นไป

สถานที่สอบ ณ อาคารจุฬารณวลัยลักษณ์ 1 ห้องประชุมภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์ ดร.ธีรวัฒน์ มงคลอัครวัฒน์)

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

วันที่... 25 .....เดือน..... พฤษภาคม..... พ.ศ. 2552....

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมและศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก(1-x)PbZrO <sub>3</sub> - xPb(Ni <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> (PZ-PNN)
นักศึกษา	นางสาวศุภมาส วิรุณจิตร์
รหัสประจำตัว	50067803
ปริญญา	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
สาขาวิชา	เคมี (เคมีอนินทรีย์)
พ.ศ.	2552
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร

### บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์นี้มุ่งเน้นที่จะศึกษาการเตรียมเซรามิกเพอโรฟสไกต์ในระบบ (1-x)PbZrO<sub>3</sub>-xPb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (PZ-PNN) โดยเปลี่ยนแปลงสัดส่วน  $x$  จาก 0.00 ถึง 0.50 ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) และกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process) จากนั้นทำการศึกษาโครงสร้างผลึกของเซรามิก PZ-PNN ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction techniques, XRD) พบว่าเมื่อสัดส่วนของ PNN เพิ่มมากขึ้นโครงสร้างผลึกของเซรามิก PZ-PNN มีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากออร์โทโรมบิกเป็นรอมโบฮีดรอล และจากรอมโบฮีดรอลเป็นคิวบิกเสมือนตามลำดับ เมื่อทำการตรวจสอบพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry, DSC) พบว่าการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟสไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟส ที่สัดส่วน  $0.00 \leq x \leq 0.08$  โดยอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟสไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟสจะลดลงตามลำดับ เมื่อสัดส่วนของ PNN เพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้ยังทำการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ จากผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกพบว่าสัดส่วนของ PNN สามารถลดอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) ของเซรามิกในระบบนี้ได้ ยิ่งไปกว่านั้นสมบัติฮิสเทอรีซิสยังชี้ให้เห็นว่าเซรามิก PZ-PNN แสดงค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (saturated polarization,  $P_s$ ) และ ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (remnant polarization,  $P_r$ ) ลดลงเมื่อสัดส่วนของ PNN เพิ่มขึ้น และยังพบอีกว่าค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (coercive field,  $E_c$ ) จะลดลงเมื่อสัดส่วนของ PNN เพิ่มขึ้นเช่นกัน

<b>Thesis Title</b>	Preparation and Electrical properties of Lead Zirconate-Lead Nickel Niobate Ceramics
<b>Student</b>	Miss Supamas Wirunchit
<b>Student ID.</b>	50067803
<b>Degree</b>	Master of science
<b>Department</b>	Chemistry
<b>Program</b>	Chemistry (Inorganic Chemistry)
<b>Year</b>	2009
<b>Thesis Advisor</b>	Assis.Prof.Dr. Naratip Vittayakorn

### ABSTRACT

Perovskite structures in the PZ-PNN ceramics with formula  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  with  $x = 0.00-0.50$  were prepared by the solid state reaction and the reaction-sintering process. The crystal structure data obtained from X-ray diffraction (XRD) indicate that the PZ-PNN ceramics, with  $x = 0.00-0.50$ , successively transforms from orthorhombic to rhombohedral to pseudo-cubic symmetry with an increase in the PNN concentration. The antiferroelectric (AFE) phase  $\rightarrow$  ferroelectric (FE) phase transition occurs in compositions of  $0.00 \leq x \leq 0.08$ . The AFE  $\rightarrow$  FE phase transition shifts to lower temperatures with higher compositions of  $x$ . Moreover, morphology of ceramics have been determined via scanning electron microscope (SEM) technique. The electrical properties were characterized by a combination of dielectric and ferroelectric hysteresis. For dielectric measurement of PZ-PNN ceramics, PNN substitution has been shown to produce a linear reduction in the transition temperature ( $T_m$ ) with concentration ( $x$ ). For the ferroelectric hysteresis observations, the effective of saturated polarization ( $P_s$ ), remnant polarization ( $P_r$ ) and coercive field ( $E_C$ ) were decreased with increasing the concentration of PNN.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจาก ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร ที่ได้ให้โอกาสในการศึกษา เป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ให้แนวทางและคำแนะนำในการวิจัยและแก้ปัญหาต่างๆ ตลอดจนตรวจทานแก้ไขจนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์ นอกจากนี้ยังให้โอกาสประสบการณ์ในการนำเสนอผลงานระดับนานาชาติ อบรมสั่งสอนและให้ความช่วยเหลือมาโดยตลอด ขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณ ดร. พิทักษ์ เหล่ารัตนกุล นักวิจัยของศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่กรุณาเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม และยังคงให้ความรู้ และคำแนะนำ ตลอดจนตรวจทานแก้ไขจนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบคุณ ผศ.ดร. รัตติกกร ยี่มนิรัญ และ ดร. สามารถ กงทวีเลิศ ที่ร่วมเป็นกรรมการในการสอบและช่วยตรวจทานวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอบคุณโครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย Thailand Graduate Institute of Science and Technology. (TGIST) ที่สนับสนุนทุนวิจัย

ขอขอบคุณ ดร. ชีระชัย บงการณั ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ให้ความรู้ คำแนะนำและคำปรึกษาในการทำวิจัย

ขอขอบคุณนางสาววาริ สกุลสุวิโรจน์ ที่คอยดักเตือน ประสานงาน ตลอดจนอำนวยความสะดวกในการทำวิจัย การจัดสอบ และการจัดทำรูปเล่มวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอบคุณนางสาวสุวรรณา สมเจริญ ที่เป็นพี่ที่พึ่งที่ดี ค่อยให้คำปรึกษายามที่มีปัญหา ให้กำลังใจยามที่รู้สึกเหนื่อยล้าและหมดกำลังใจ

ขอกราบขอบพระคุณคุณพ่อ คุณแม่ ที่ได้สนับสนุนในการศึกษา เป็นที่ปรึกษาในยามที่มีปัญหาหือแท้ใจและทุกข์ใจ นอกจากนี้ยังขอขอบพระคุณที่ท่านทั้งสองที่คอยให้กำลังใจและความห่วงใยตลอดมา

นางสาวศุภมาส วิรุญจิตร

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญรูป.....	VIII
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	
1.1 ที่มาของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ</b>	
2.1 เฟร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric).....	5
2.2 แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric) .....	8
2.3 รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric).....	11
2.4 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) .....	13
2.5 เลคเซอร์โคเนต ( $\text{PbZrO}_3$ , PZ) .....	14
2.6 เลคนิกเกิลไนโอเบต ( $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , PNN).....	15
2.7 เลคนิกเกิลไนโอเบต-เลคเซอร์โคเนต ( $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ , PNN-PZ).....	17
2.8 การเตรียมเซรามิกด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) .....	23
2.9 กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบด (ball milling) .....	24
2.10 กระบวนการเผาซินเตอร์เซรามิก (Sintering process).....	25
2.11 การเตรียมเซรามิกด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง .....	26
(Reaction-sintering process)	
<b>บทที่ 3 วิธีการทดลอง</b>	
3.1 สารเคมี.....	33
3.2 อุปกรณ์.....	34

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3 กระบวนการเตรียมเซรามิก PZ-PNN ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	35
3.3.1 การเตรียมผงนิเกิลไนโอเบต ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ).....	35
3.3.2 การเตรียมผงในระบบเลดเซอร์โคเนต-เลดนิเกิลไนโอเบต (PZ-PNN).....	37
3.3.3 การเตรียมเซรามิกด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	38
3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก PZ-PNN ด้วยกระบวนการรีแอ็กชันซซินเทอร์ริง.....	38
3.4.1 การเตรียมผงนิเกิลไนโอเบต ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ).....	38
3.4.2 การเตรียมผงผสมเลดเซอร์โคเนต-เลดนิเกิลไนโอเบต (PZ-PNN).....	38
3.4.3 การเตรียมเซรามิกด้วยกระบวนการรีแอ็กชันซซินเทอร์ริง.....	38
3.5 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร.....	41
3.6 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) .....	44
3.7 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก.....	46
3.7.1 การหาค่าความหนาแน่น.....	46
3.7.2 การหาค่าการหดตัวหลังการเผา.....	47
3.8 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก.....	47
3.9 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก.....	48
3.9.1 การตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก.....	48
3.9.2 การตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	50
<b>บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล</b>	
4.1 ผลการทดลองจากการเตรียมเซรามิก PZ-PNN ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง...51	
4.1.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร.....	51
4.1.2 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) .....	52
ของผง PZ-PNN	
4.1.3 ผลจากการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก PZ-PNN.....	57
4.1.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิก PZ-PNN.....	63
4.1.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก.....	69
4.1.6 ผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	73
4.1.7 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZ-PNN.....	77
4.1.8 แผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ของเซรามิก PZ-PNN.....	78

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.2 ผลการทดลองจากการเตรียมเซรามิก PZ-PNN ด้วยกระบวนการรีเอ็กชันซิงเทอริง	79
4.2.1 ผลจากการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก PZ-PNN.....	79
4.2.2 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิก PZ-PNN.....	86
4.2.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก.....	90
4.2.4 ผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	93
4.2.5 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมกรรมการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZ-PNN.....	97
4.2.6 แผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ของเซรามิก PZ-PNN.....	99
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	101
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	102
เอกสารอ้างอิง.....	103
ภาคผนวก	
ประวัติผู้เขียน	

## สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1	แสดงข้อแตกต่างระหว่างสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและ แบบรีแลกเซอร์ [19]	12
ตารางที่ 2.2	แสดงสมบัติต่าง ๆ ของเซรามิก PMN เมื่อเรียงด้วยเทคนิคที่ต่างกัน [1]	28
ตารางที่ 4.1	แสดงค่าปริมาตรร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์	54
ตารางที่ 4.2	แสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก PZ-PNN ที่สภาวะอุณหภูมิเคลไซน์ และสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ	58
ตารางที่ 4.3	แสดงผลการคำนวณขนาดเกรนที่เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบ	62
ตารางที่ 4.4	แสดงผลการคำนวณขนาดเกรนที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิการเผาซินเตอร์	62
ตารางที่ 4.5	แสดงผลการคำนวณค่าการหดตัวของ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °ซ	63
ตารางที่ 4.6	แสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ (1-x)PZ-xPNN	67
ตารางที่ 4.7	แสดงสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN	72
ตารางที่ 4.8	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชันกับสัดส่วนองค์ประกอบ PNN	76
ตารางที่ 4.9	แสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก PZ-PNN ที่สภาวะอุณหภูมิซินเตอร์ ระยะเวลาการเผาซินเตอร์ และสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ	81
ตารางที่ 4.10	แสดงผลการคำนวณขนาดเกรนที่เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบของ ส่วนประกอบ	85
ตารางที่ 4.11	แสดงผลการคำนวณค่าการหดตัวของ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 120 °ซ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง	86
ตารางที่ 4.12	แสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ (1-x)PZ-xPNN	90
ตารางที่ 4.13	แสดงสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN	93
ตารางที่ 4.14	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชันกับสัดส่วนองค์ประกอบ PNN	97
ตารางที่ 5.1	แสดงการเปรียบเทียบสมบัติของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ที่เตรียมด้วยกระบวนการที่แตกต่างกัน	102

## สารบัญรูป

รูปที่ 2.1 นาย Valasek ผู้ค้นพบปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกในเกลือโรเชลล์.....5 (Rochelle salt) [19]	5
รูปที่ 2.2 แสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณโพลาไรเซชันตัวเอง $P_s$ .....6 ของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก	6
รูปที่ 2.3 แสดงลักษณะโดเมนของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก.....6	6
รูปที่ 2.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้า.....7	7
รูปที่ 2.5 แสดงตัวอย่างตำแหน่งของอุณหภูมิคูรีและอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสในสาร.....8 0.96PZ-0.04PNN	8
รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะโดเมนของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก.....9	9
รูปที่ 2.7 แสดงลักษณะฮิสเทอเรซิสของวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก.....10	10
รูปที่ 2.8 แสดงปริมาณพื้นที่เหนือกราฟของวงวนฮิสเทอเรซิส.....11	11
รูปที่ 2.9 แสดงลักษณะของรูปแบบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของรีแล็กเซอร์.....13 เฟอร์โรอิเล็กทริก PMN	13
รูปที่ 2.10 หน่วยเซลล์ (Unit cell) ของ โครงสร้างเพอโรฟสไกต์.....14	14
รูปที่ 2.11 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของผลึก PZ [26] .....14	14
รูปที่ 2.12 แสดงแผนภาพวัฏภาคการเปลี่ยนเฟสของสารผสมระหว่าง PZ และ PT [26].....15	15
รูปที่ 2.13 แสดงลักษณะของเซรามิก PNN ซึ่งตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน.....17 แบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) [34]	17
รูปที่ 2.14 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของผลึก PNN [34].....17	17
รูปที่ 2.15 แสดงแผนภาพวัฏภาค.....18	18
รูปที่ 2.16 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของ 0.5PMN-0.5PZ [37] .....19	19
รูปที่ 2.17 เฟสไดอะแกรมแสดงการเปลี่ยนเฟสและเฟสรอยต่อที่เหมาะสม MPBของสาร .....20 PNN-PT-PZ [38]	20
รูปที่ 2.18 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเมื่อเปลี่ยนแปลง.....21 อุณหภูมิของเซรามิก PNNZT [34]	21
รูปที่ 2.19 เฟสไดอะแกรมแสดงการเปลี่ยนเฟสและเฟสรอยต่อที่เหมาะสม MPB ของ.....22 เซรามิกPZT-PNN [40]	22

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ 2.20 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก PZT-PNN .....22 ที่สัดส่วนของ PZT 0.4-0.9 [40]	
รูปที่ 2.21 แสดงการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction).....23	
รูปที่ 2.22 แสดงลักษณะพฤติกรรมการบดย่อยของลูกบด.....24	
รูปที่ 2.23 แสดงกระบวนการเผาซินเตอร์ในระยะต่าง ๆ.....25	
รูปที่ 2.24 แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิก PMN-PT ที่ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ.....27 ต่างกัน [2]	
รูปที่ 2.25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิของเซรามิก.....27 PMN[1]	
รูปที่ 2.26 กราฟแสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก PMN-PT [5].....29	
รูปที่ 2.27 กราฟแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของเซรามิก PMN-PT [5].....30	
รูปที่ 2.28 แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิก PMN-PT [5].....30	
รูปที่ 2.29 แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิกไมโครเวฟไดอิเล็กตริก BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub> [7].....31	
รูปที่ 2.30 แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ (Ba <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> )(Zn <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> [10].....32	
รูปที่ 3.1 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบการบดย่อยด้วยเม็ดบด.....36	
รูปที่ 3.2 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร.....36	
รูปที่ 3.3 แผนผังแสดงการแคลไซน์.....37	
รูปที่ 3.4 การจัดเรียงชิ้นงานในถ้วยอลูมินาสำหรับการเผาซินเตอร์.....39	
รูปที่ 3.5 แผนผังแสดงการเผาซินเตอร์.....39	
รูปที่ 3.6 แผนผังกระบวนการเตรียมเซรามิก .....40	
รูปที่ 3.7 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง DTA.....41	
รูปที่ 3.8 แสดงตัวอย่างกราฟ DTA .....42	
รูปที่ 3.9 แสดงตัวอย่างกราฟ TGA .....42	
รูปที่ 3.10 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง TGA .....43	
รูปที่ 3.11 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง DSC .....43	
รูปที่ 3.12 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบของอะตอม .....44	
รูปที่ 3.13 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D 8 Advane .....45	
รูปที่ 3.14 ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ .....46	

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ 3.15 ชุดวัดความหนาแน่นของชิ้นงาน.....	47
รูปที่ 3.16 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น LEO 1455 VP.....	48
รูปที่ 3.17 แสดงหลักการทำงานของเครื่องมือที่ใช้ทำการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก .....	49
รูปที่ 3.18 แสดงหลักการทำงานของอุปกรณ์วัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก .....	50
รูปที่ 4.1 แสดงกราฟ TG-DTA ของสารผสม 0.5 PZ-0.5PNN.....	51
รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.80PZ-0.20PNN.....	53
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงค่าปริมาณร้อยละ โดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์.....	55
รูปที่ 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN กับอุณหภูมิ.....	55
รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกในระบบ (1-x)PZ-xPNN.....	56
รูปที่ 4.6 แสดงลักษณะของเซรามิก PZ-PNN สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆหลังจากผ่านการอัด .....	57
ขึ้นรูปแล้วเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100°ซ ถึง 1250°ซ	
รูปที่ 4.7 แสดงลักษณะเกรนบนพื้นผิวของ (1-x) PZ-xPNN เซรามิกแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ...59	
เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °	
รูปที่ 4.8 แสดงลักษณะของเกรนของ 0.5PZ-0.5PNN เซรามิกที่ตัดตามขวางด้วยเทคนิค SEM ....60	
ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ	
รูปที่ 4.9 กราฟแสดงผลกระทบต่อขนาดเกรนเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ของ.....61	
เซรามิก 0.5PZ-0.5PNN	
รูปที่ 4.10 แสดงรูปแบบการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ (1-x) PZ-xPNN..64	
รูปที่ 4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ (1-x) PZ-xPNN ที่มีการเลื่อน .....	65
(Shift) ของพีค	
รูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตติสพารามิเตอร์กับสัดส่วนองค์ประกอบ .....	67
รูปที่ 4.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของ.69	
เซรามิก PZ-PNN	
รูปที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{r,max}}\right)$ และ $\ln(T - T_m)$ ของ.....71	
เซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN	
รูปที่ 4.15 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิก PZ-PNN แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ ...74	
ความเข้มข้น โดยทำการตรวจสอบพร้อมกับเปลี่ยนแปลงที่ศักย์ไฟฟ้า	

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ 4.16 แสดงการเปลี่ยนแปลงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสเซรามิก PZ-PNN เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ $x$ เปลี่ยนแปลง	75
รูปที่ 4.17 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิส ( $R_{sq}$ ) กับสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN	76
รูปที่ 4.18 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Heat Flow กับอุณหภูมิ ของเซรามิก (1-x)PZ-xPNN	77
รูปที่ 4.19 แสดงแผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ของเซรามิกในระบบ (1-x) PZ-xPNN	79
รูปที่ 4.20 แสดงลักษณะของเซรามิก PZ-PNN สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆหลังจากผ่านการอัดขึ้นรูปแล้วเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100°C ถึง 1250°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	80
รูปที่ 4.21 แสดงลักษณะของเซรามิก PZ-PNN สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆหลังจากผ่านการอัดขึ้นรูปแล้วเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 4 6 8 และ 12 ชั่วโมง	81
รูปที่ 4.22 แสดงลักษณะเกรนบนพื้นผิวของ (1-x) PZ-xPNN เซรามิกแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง	84
รูปที่ 4.23 แสดงรูปแบบการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ (1-x) PZ-xPNN	87
รูปที่ 4.24 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ (1-x) PZ-xPNN ที่มีการเลื่อน (Shift) ของพีค	88
รูปที่ 4.25 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก PZ-PNN	91
รูปที่ 4.26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{r,max}}\right)$ และ $\ln(T - T_m)$ ของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN	92
รูปที่ 4.27 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิก PZ-PNN แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบความเข้มข้น โดยทำการตรวจสอบพร้อมกับเปลี่ยนแปลงที่ศักย์ไฟฟ้า	95
รูปที่ 4.28 แสดงการเปลี่ยนแปลงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสเซรามิก PZ-PNN เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ $x$ เปลี่ยนแปลง	96
รูปที่ 4.29 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิส ( $R_{sq}$ ) กับสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN	96

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ 4.30 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Heat Flow กับอุณหภูมิ ของเซรามิก.....98
(1-x)PZ-xPNN
รูปที่ 4.31 แสดงแผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ของเซรามิกในระบบ (1-x) PZ-xPNN.....99.

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาของงานวิจัย

ในการผลิตชิ้นส่วนอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ไม่ว่าจะเป็น ตัวเก็บประจุไฟฟ้า (Capacitor) เครื่องมือตรวจวัด (Sensor) เครื่องกระตุ้น (Actuator) เครื่องแปลงกำลังของกระแส (Transducer) หน่วยความจำหลักแบบแฟร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric Random Access Memory; Feram) และระบบเครื่องกลไฟฟ้าจุลภาค (Micro Electro Mechanical System; MEMS) นั้น ล้วนใช้เซรามิกแฟร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric ceramic) เป็นวัสดุพื้นฐานในการผลิตแทบทั้งสิ้น ซึ่งได้แก่ เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) แบเรียมไทเทเนต (BT) เลดไทเทเนต (PT) เลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) และ เลดเซอร์โคเนียมไนโอเบต (PZN) โดยในการสังเคราะห์เซรามิกแฟร์โรอิเล็กทริกที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันนี้มีอยู่ด้วยกันหลายวิธี ไม่ว่าจะเป็น กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel processing) กระบวนการเคมีแบบเปียก (Wet chemical processing) กระบวนการอุทกสถิตแบบร้อน (Hot isostatic processing; HIP) กระบวนการเคมีกลศาสตร์ (Mechanochemical processing) การสังเคราะห์เกลือหลอมเหลว (Molten salt synthesis) และเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ซึ่งแต่ละวิธีก็ล้วนแล้วแต่มีข้อดี-ข้อเสียแตกต่างกันแทบทั้งสิ้น โดยวิธีการเตรียมทางเคมีนั้นแม้จะได้สารที่มีความบริสุทธิ์สูง มีอนุภาคขนาดเล็ก แต่ก็สามารถเตรียมได้ในปริมาณที่ไม่มาก และยังมีกระบวนการเตรียมที่ยุ่งยากซับซ้อน มีการควบคุมตัวแปรทางเคมีหลายตัว ส่วนวิธีการเตรียมทางฟิสิกส์นั้นสามารถเตรียมได้ในปริมาณสูง และวิธีการเตรียมไม่ยุ่งยากซับซ้อน แต่สารที่ได้ก็มีความบริสุทธิ์ต่ำ และมีอนุภาคขนาดใหญ่อีกด้วย ซึ่งส่งผลกระทบต่อสมบัติที่จะได้ต่อไป อย่างไรก็ตามวิธีการเตรียมเซรามิกแฟร์โรอิเล็กทริกส่วนมากไม่ว่าจะเป็นวิธีทางเคมีหรือทางฟิสิกส์นั้นล้วนแล้วแต่ต้องใช้พลังงานและเวลามากในระหว่างกระบวนการเตรียม ทั้งยังอาจต้องมีการผ่านกระบวนการความร้อนหลายครั้ง ดังเช่นวิธีการเตรียมแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมมากที่สุดในปัจจุบัน เนื่องจากสามารถทำได้ง่ายไม่ยุ่งยากซับซ้อน ทั้งยังได้ผงที่มีคุณภาพอีกด้วย ซึ่งกระบวนการนี้ต้องผ่านการให้ความร้อนถึงสองครั้งเพื่อให้เกิดเป็นเซรามิกแฟร์โรอิเล็กทริกคือ การเผาแคลไซน์เพื่อให้สารเกิดปฏิกิริยา (Calcination) และการเผาซินเตอร์ (Sintering) เพื่อให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเป็นเซรามิก ซึ่งหากพิจารณาในแง่ของพลังงานที่ใช้ไปในระหว่างกระบวนการเตรียมก็ถือว่าใช้พลังงานสิ้นเปลืองมาก ขัดกับนโยบายประหยัดพลังงานของโลกในยุคปัจจุบัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้เสนอเทคนิคการเตรียมเซรามิก แบบใหม่ที่นอกจากจะช่วยประหยัดพลังงานแล้ว ยังสามารถประดิษฐ์เซรามิกแฟร์โรอิเล็กท

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

กระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process) เป็นกระบวนการที่คล้ายคลึงกับกระบวนการเตรียมเซรามิกแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) แต่จะรวมเอาขั้นตอนการให้ความร้อนทั้งสองขั้นตอนเข้าด้วยกันเพื่อให้เกิดทั้งปฏิกิริยาและการแน่นตัวของเซรามิกในขั้นตอนเดียว สามารถทำได้โดยทำการบดย่อยผสมสารตั้งต้นเข้าด้วยกัน และหลังจากการระเหยให้แห้งแล้วจะนำผงที่ได้ไปทำการขึ้นรูปเพื่อทำการเผาซินเตอร์เลยโดยไม่มีกระบวนการเผาแคลไซน์ก่อน โดยจะเห็นว่ากระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริงนี้เป็นวิธีการที่ประหยัดทั้งเวลา พลังงาน และต้นทุนในการผลิต ซึ่งเหมาะสมต่อการนำไปใช้จริงในวงการอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ของประเทศไทยต่อไป ซึ่งเมื่อพิจารณาจากงานวิจัยที่ผ่านมา Liou และคณะ [1-3] ได้ทำการเตรียมเซรามิก  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (PMN)  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  (PMN-PT) และ  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  (PFN) โดยใช้กระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง ซึ่งเป็นการสังเคราะห์ที่ประสบความสำเร็จเป็นครั้งแรกของการสังเคราะห์เซรามิกรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric ceramic) โดยปราศจากการผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ (Calcination) สำหรับเซรามิกเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน (Complex perovskite ceramic) ในระบบอื่นๆ Liou และคณะ [4-6] ก็สามารถเตรียมได้โดยกระบวนการนี้เช่นเดียวกัน นอกจากนี้แล้ว Liou และคณะ [7-18] ยังสามารถเตรียมเซรามิกไมโครเวฟไดอิเล็กทริกบางตัว เช่น  $BaTi_4O_9$ ,  $Ba_3Nb_4O_{15}$  ( $Ba_xSr_{1-x}$ )( $Zn_{1/3}Nb_{2/3}$ ) $O_3$  และ  $Sr_3Nb_4O_{15}$  ได้สำเร็จด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริงเช่นกัน

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

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาและพัฒนากระบวนการเตรียมผงเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกในระบบ  $(\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3; \text{PZ-PNN})$  ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูง และเตรียมเซรามิก PZ-PNN ให้มีความหนาแน่นสูงสุด
2. เพื่อศึกษาและพัฒนากระบวนการเตรียมเซรามิกเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกในระบบ PZ-PNN ด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process) ให้มีความหนาแน่นสูงสุด
3. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ และความแตกต่างของสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกในเซรามิกระบบ PZ-PNN ที่มีสัดส่วน และกระบวนการเตรียมที่แตกต่างกัน
4. เพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่ของเนวรอยต่อเฟส (MPB) ในระบบ PZ-PNN จากความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบ และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ PZ-PNN ที่มีสัดส่วนต่างๆ กัน

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมผงเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกในระบบ  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-}x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ที่มีสัดส่วน  $x$  เท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50) ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูง และเตรียมเซรามิก PZ-PNN ให้มีความหนาแน่นสูงสุด
2. เตรียมเซรามิกเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกในระบบ  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-}x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ที่มีสัดส่วน  $x$  เท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50) ด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process) ให้มีความหนาแน่นสูง
3. ศึกษาปริมาณการเกิดเฟสเฟอโรฟัสไกต์ สมบัติทางกายภาพ ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกในระบบ PZ-PNN ที่มีสัดส่วนต่าง ๆ
4. ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ และความถี่ที่มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกในระบบ PZ-PNN ที่มีสัดส่วนต่าง ๆ
5. ศึกษาสมบัติเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกในระบบ PZ-PNN เมื่อมีสัดส่วนองค์ประกอบที่แตกต่างกัน
6. ศึกษาเปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ ของเซรามิก PZ-PNN ที่เตรียมได้

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ PZ-PNN ที่มีความบริสุทธิ์และมีความหนาแน่นสูงได้ ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) และกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering)
2. เข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมเซรามิกของสารในระบบ PZ-PNN เพื่อให้มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูง
3. สามารถสร้างแผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ของสารในระบบ PZ-PNN ได้
4. สามารถทราบถึงความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขของอุณหภูมิ ความถี่ที่มีผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กทริกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ PZ-PNN ที่สัดส่วนต่าง ๆ
5. เข้าใจถึงการเปลี่ยนแปลงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารในระบบ PZ-PNN เมื่อมีสัดส่วนองค์ประกอบที่แตกต่างกัน

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาและพัฒนากระบวนการเตรียมผงเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกในระบบ  $(\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3; \text{PZ-PNN})$  ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูง และเตรียมเซรามิก PZ-PNN ให้มีความหนาแน่นสูงสุด
2. เพื่อศึกษาและพัฒนากระบวนการเตรียมเซรามิกเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกในระบบ PZ-PNN ด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process) ให้มีความหนาแน่นสูงสุด
3. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ และความแตกต่างของสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกในเซรามิกระบบ PZ-PNN ที่มีสัดส่วน และกระบวนการเตรียมที่แตกต่างกัน
4. เพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่ของเนวรอยต่อเฟส (MPB) ในระบบ PZ-PNN จากความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบ และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ PZ-PNN ที่มีสัดส่วนต่างๆ กัน

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมผงเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกในระบบ  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-}x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ที่มีสัดส่วน  $x$  เท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50) ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูง และเตรียมเซรามิก PZ-PNN ให้มีความหนาแน่นสูงสุด
2. เตรียมเซรามิกเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกในระบบ  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-}x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ที่มีสัดส่วน  $x$  เท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50) ด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process) ให้มีความหนาแน่นสูง
3. ศึกษาปริมาณการเกิดเฟสเฟอโรฟสไกด์ สมบัติทางกายภาพ ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกในระบบ PZ-PNN ที่มีสัดส่วนต่าง ๆ
4. ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ และความถี่ที่มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกในระบบ PZ-PNN ที่มีสัดส่วนต่าง ๆ
5. ศึกษาสมบัติเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกในระบบ PZ-PNN เมื่อมีสัดส่วนองค์ประกอบที่แตกต่างกัน
6. ศึกษาเปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ ของเซรามิก PZ-PNN ที่เตรียมได้

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ PZ-PNN ที่มีความบริสุทธิ์และมีความหนาแน่นสูงได้ ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) และกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering)
2. เข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมเซรามิกของสารในระบบ PZ-PNN เพื่อให้มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูง
3. สามารถสร้างแผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ของสารในระบบ PZ-PNN ได้
4. สามารถทราบถึงความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขของอุณหภูมิ ความถี่ที่มีผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กทริกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ PZ-PNN ที่สัดส่วนต่าง ๆ
5. เข้าใจถึงการเปลี่ยนแปลงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารในระบบ PZ-PNN เมื่อมีสัดส่วนองค์ประกอบที่แตกต่างกัน

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและหลักการ

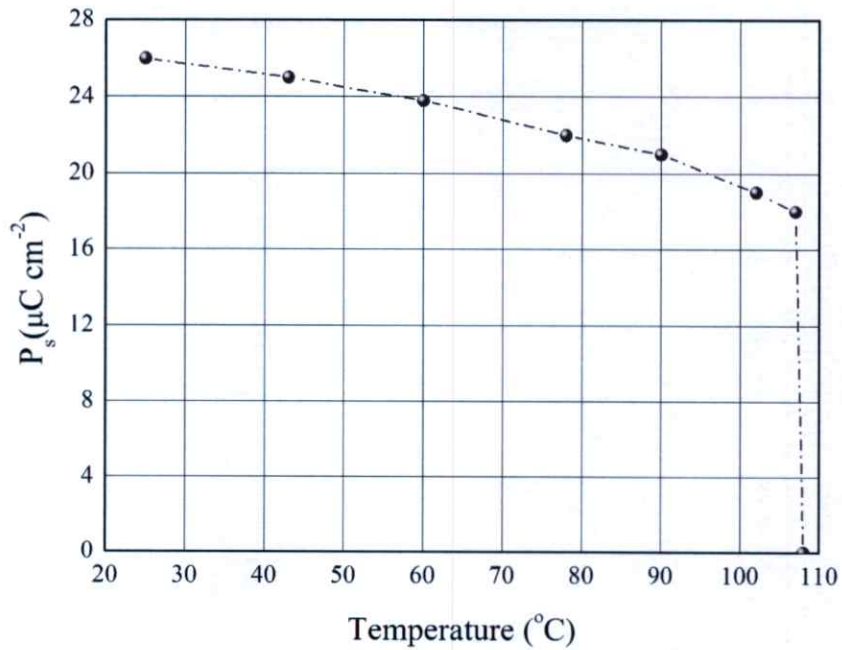
ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและหลักการอันประกอบไปด้วย ทฤษฎีของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ทริก สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ข้อมูลเบื้องต้นของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ เลดเซอร์โคเนต (PZ) เลดนิเกิลไนโอเบต (PNN) เลดนิเกิลไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนต (PZ-PNN) การเตรียมเซรามิกด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบด (Ball milling) การบวนการเผาซินเตอร์ (Sintering process) และการเตรียมเซรามิกด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process)

#### 2.1 เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

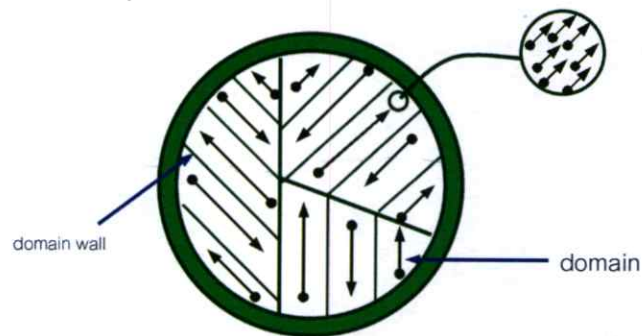
ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1921 โดยนักวิทยาศาสตร์ชื่อ Valasek (รูปที่ 2.1) [19] ในเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) วัสดุใดก็ตามที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะสามารถเกิดการโพลาไรเซชันได้เองแม้ไม่ได้ถูกเหนี่ยวนำจากสนามไฟฟ้าภายนอก เนื่องจากโมเมนต์ขั้วคู่ถาวรในหน่วยเซลล์ ซึ่งวัสดุที่มีขั้วการเกิดโพลาไรเซชันได้เองนี้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



รูปที่ 2.1 นาย Valasek ผู้ค้นพบปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกในเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) [19]

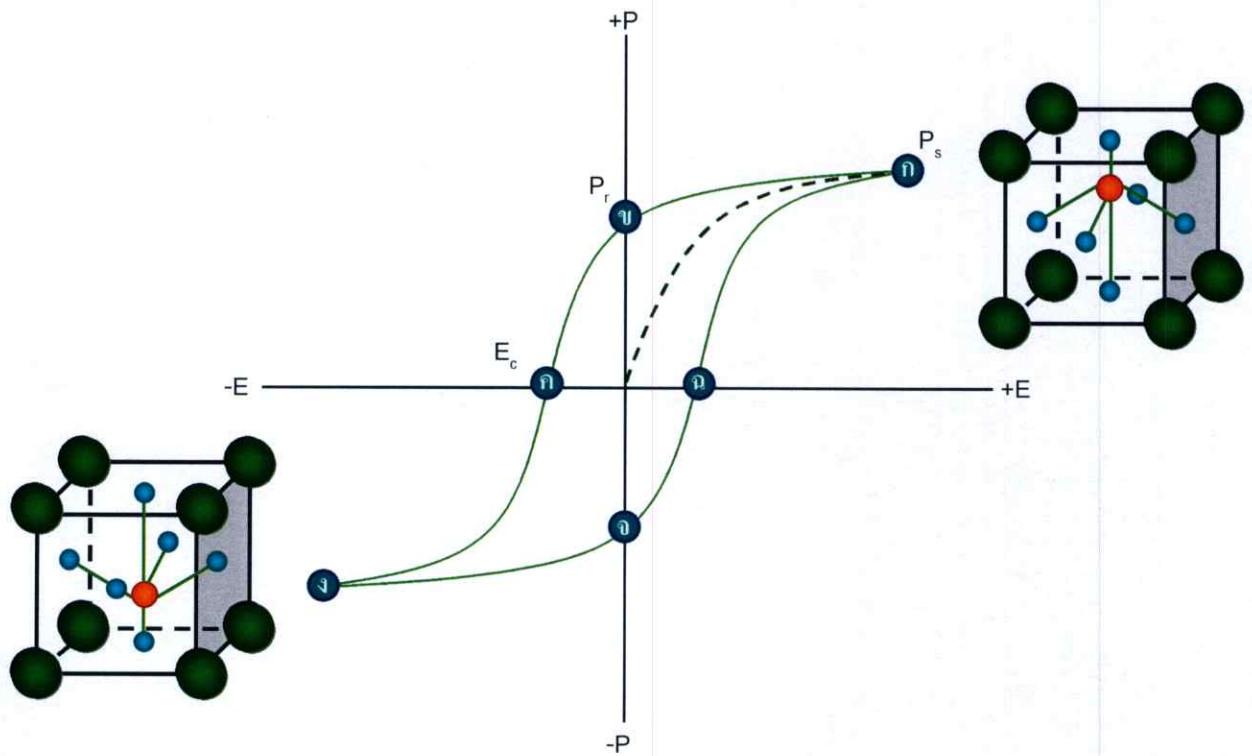


รูปที่ 2.2 แสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณโพลาไรเซชันตัวเอง  $P_s$  ของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก



รูปที่ 2.3 แสดงลักษณะโดเมนของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก

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

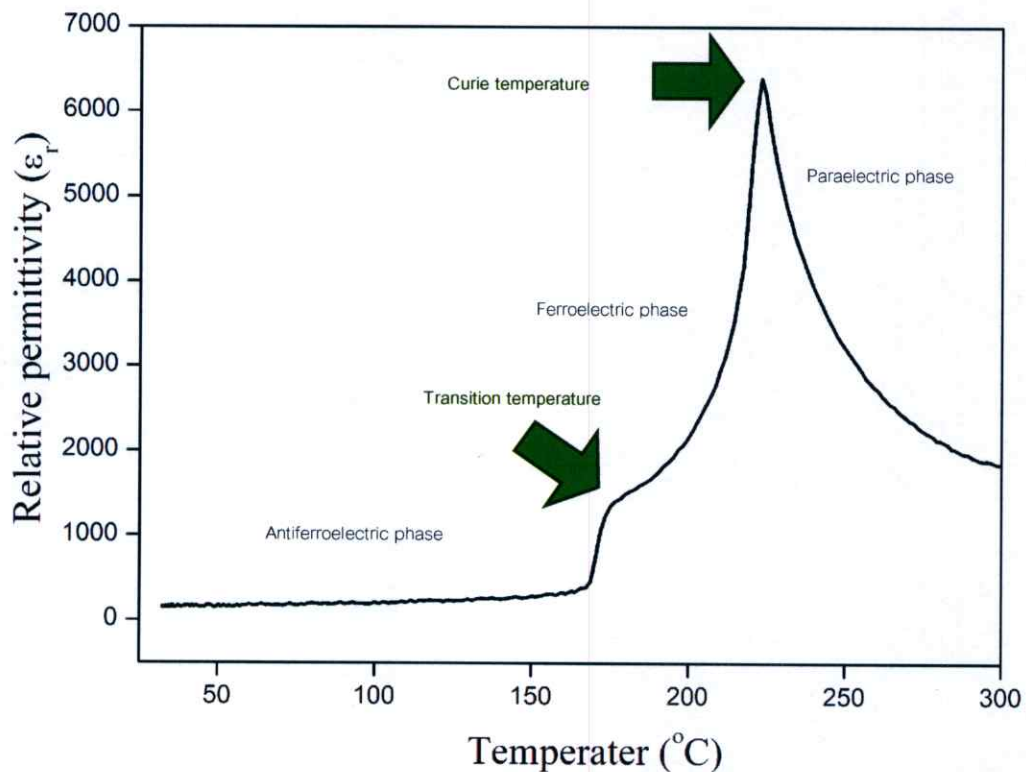


รูปที่ 2.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้า

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

เมื่อมีการให้ความร้อนแก่วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงขึ้นกับความร้อนจากภายนอกที่ได้รับ กล่าวคือ ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งเรียกว่า “อุณหภูมิคูรี (Curie point;  $T_c$ )” เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ผลึกในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกเปลี่ยนสมบัติจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอเล็ก

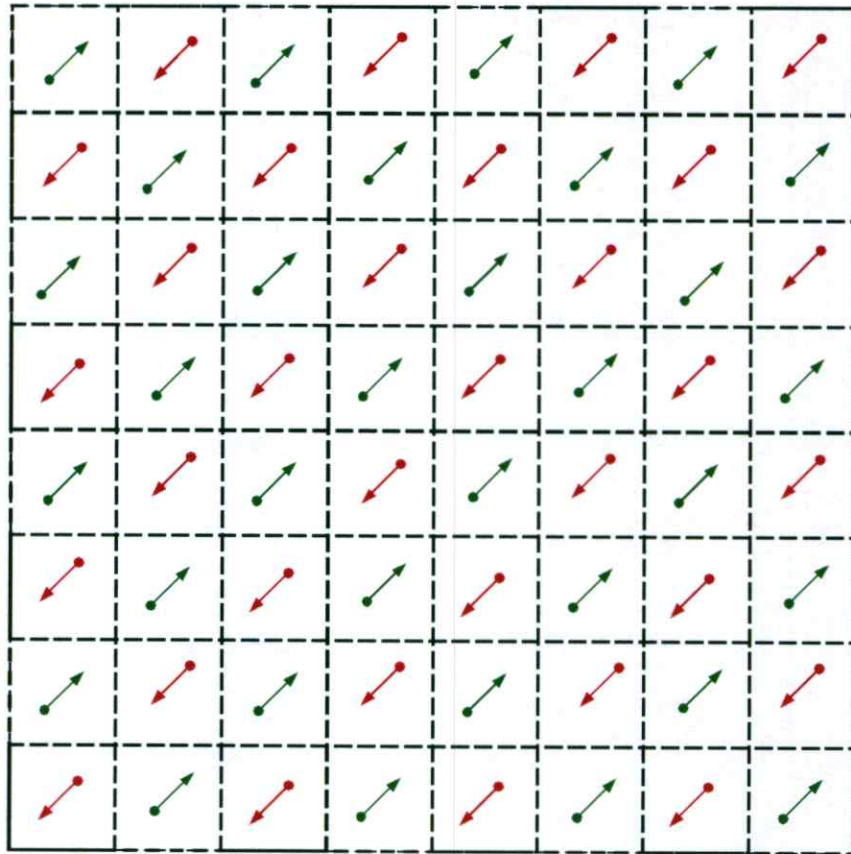
ทรก นอกจากนี้อุณหภูมิยังเป็นอุณหภูมิที่ใช้ออกถึงขีดจำกัดของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้น ๆ อีกด้วย เนื่องจากถ้าทำการเพิ่มอุณหภูมิให้แก่วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่สูงกว่าอุณหภูมิคูรีของวัสดุนั้น ๆ แล้ว จะส่งผลให้วัสดุสูญเสียสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกไป และโครงสร้างผลึกภายในวัสดุจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบคิวบิก แต่ในขณะเดียวกันถ้าทำการลดอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิกูรีวัสดุก็สามารถกลับมามีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ดังเดิม สำหรับอุณหภูมิการเปลี่ยนสมบัติอื่นที่ไม่ใช่การเปลี่ยนสมบัติจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริกนั้นจะเรียกว่า “อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (Transition temperature)” ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงตัวอย่างตำแหน่งของอุณหภูมิคูรีและอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสในสาร 0.96PZ-0.04PNN

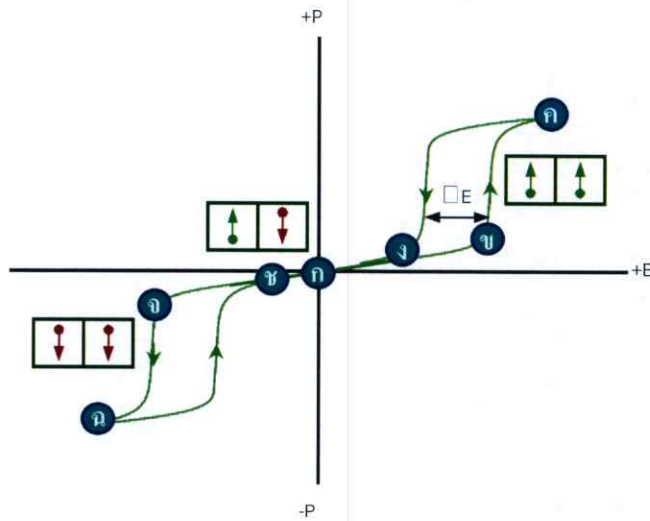
## 2.2 แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric)

วัสดุที่มีสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะสามารถเกิดการโพลาไรเซชันได้เอง (Spontaneous polarization) ที่ต่างกับวัสดุที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่การโพลาไรเซชันเนื่องจากแต่ละโดเมนของวัสดุจะมีทิศทางการโพลาไรเซชันตรงกันข้ามและสลับกันไปมาทำให้ผลรวมของการโพลาไรเซชันทั้งหมดเป็นศูนย์ [22] ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะโดเมนของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

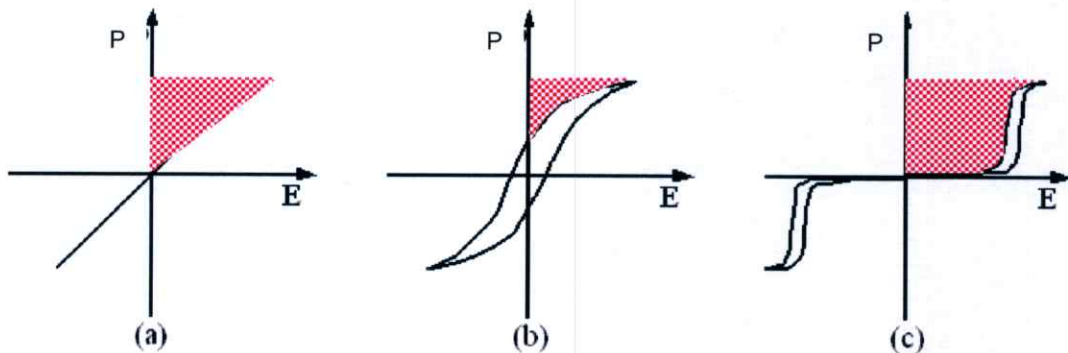
ณ สภาวะที่สนามไฟฟ้าเป็นศูนย์วัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นไม่มีขั้วและไม่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกก็จริง แต่เมื่อทำการให้สนามไฟฟ้าภายนอกแก่วัสดุ จะเกิดการเหนี่ยวนำทำให้เกิดโพลาไรเซชันซึ่งเป็นสัดส่วนโดย ตรงกับสนามไฟฟ้าที่ได้รับ ถ้าปริมาณสนามไฟฟ้าที่ให้นั้นสูงเกินค่าสนามไฟฟ้าวิกฤตแล้ว จะส่งผลให้วัสดุนั้นเกิดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกขึ้น และเกิดการโพลาไรเซชันแสดงออกมาเป็นวงวนฮิสเทอเรซิส โดยจะแสดงออกมาทั้งในทิศทางสนามไฟฟ้าบวกและลบ เมื่อหยุดการให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุโดเมนภายในวัสดุก็จะกลับสู่ลักษณะการโพลาไรแบบตรงกันข้ามอีกครั้งโดยสมบูรณ์ ซึ่งลักษณะของฮิสเทอเรซิสที่ได้จากวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนี้จะเรียกว่า “ดับเบิลฮิสเทอเรซิสลูป (Double hysteresis loop)” ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงลักษณะฮิสเทอเรซิสของวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

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

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



รูปที่ 2.8 แสดงปริมาณพื้นที่เหนือกราฟของวงวนฮิสเทอเรซิส

### 2.3 รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric)

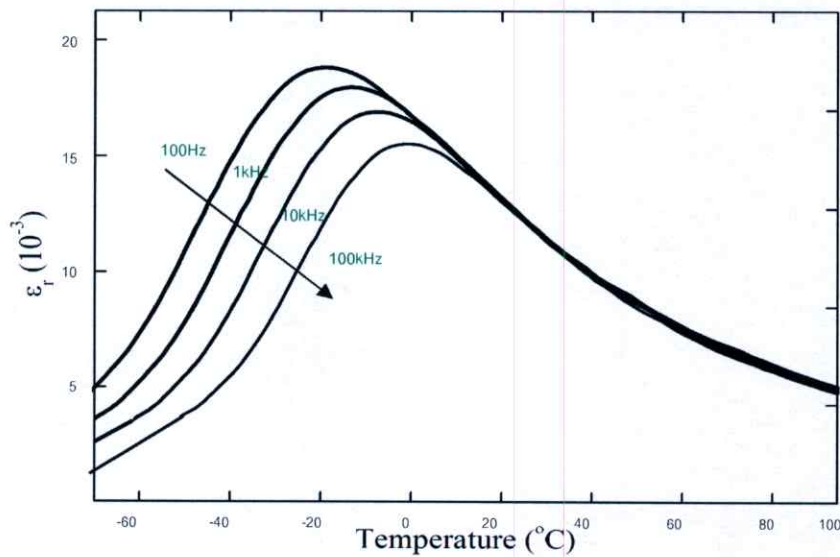
รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric) คือ สารเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดหนึ่งซึ่งโดยทั่วไปมีสูตรโมเลกุลเป็น  $A'A''(B'B'')O_3$  โดยที่ตำแหน่ง A และ B จะประกอบไปด้วยธาตุมากกว่า 1 ชนิด โดยปกติจะพบสมบัตินี้ในสารประกอบจำพวกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ( $\text{Pb}(B'B'')O_3$ ) ซึ่ง B' จะเป็นอะตอมที่มีประจุบวกต่ำกว่า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

ด้วยคุณสมบัติดังกล่าวมาแล้วในข้างต้นสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุที่ดีได้ (Capacitor) และยังมีการพัฒนาสมบัติดังกล่าวให้ดีขึ้นโดยนำสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกมาผสมกับสารประเภทอื่น เช่น เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดา เพื่อให้สมบัติที่โดดเด่นขึ้น

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

ตารางที่ 2.1 แสดงข้อแตกต่างระหว่างสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแบบรีแลกเซอร์ [19]

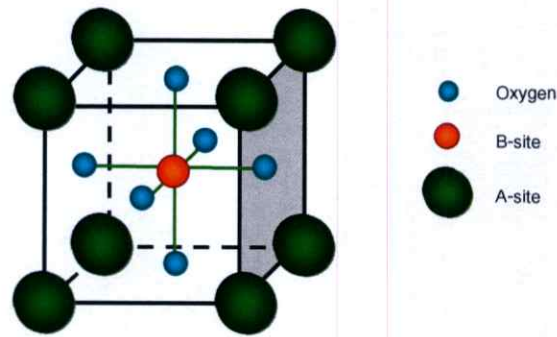
สมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก	แบบปกติ	แบบรีแลกเซอร์
1.ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิ	มีพีคลำดับที่ 1 และที่ 2 ลักษณะเป็นพีคแหลมฐานแคบ	มีพีคลักษณะฐานกว้าง เกิดขึ้นที่อุณหภูมิคูรี
2.ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับความถี่	ขึ้นกับความถี่เพียงเล็กน้อย	ขึ้นกับความถี่มาก
3.ความสามารถการเก็บประจุในช่วงสภาวะพาราอิเล็กทริก $T > T_c$	เป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์	เป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์กำลังสอง
4.ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ	มีค่าโพลาริเซชันคงเหลือมาก	มีค่าโพลาริเซชันคงเหลือน้อย
5.การกระเจิงของแสง	มีการกระเจิงของแสงที่แตกต่างกันมากในแต่ละทิศทาง	มีการกระเจิงของแสงที่แตกต่างกันในแต่ละทิศทางน้อย
6.การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	พบการแยกออกของสเปกตรัมรังสีเอกซ์เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนเฟสจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก	ไม่สามารถตรวจพบการแยกออกของสเปกตรัมรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนเฟสจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก
7.ค่าอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ )	มีได้ค่าเดียว	มีได้หลายค่าขึ้นอยู่กับความถี่ที่ใช้



รูปที่ 2.9 แสดงลักษณะของรูปแบบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก PMN

## 2.4 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure)

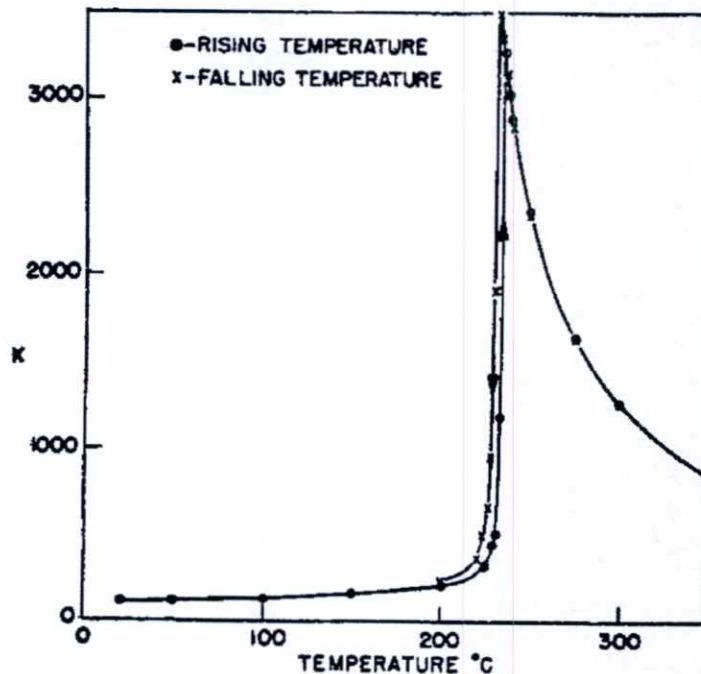
กลุ่มผลึกที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) นั้นจะมีสูตรโมเลกุลเป็นแบบ  $ABO_3$  โดยเริ่มแรกนั้นชื่อเพอโรฟสไกต์เป็นชื่อโครงสร้างของแร่แคลเซียมดีทานเนต ( $CaTiO_3$ ) [24] ถึงแม้ว่าโครงสร้างชนิดนี้จะไม่มีแม่แต่เพียงแลตทิซ (Lattice) ย่อยใดๆเลยที่มีการบรรจุชิดสุดอย่างแท้จริงก็ตาม แต่ยังสามารถที่จะทำการพิจารณาโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ว่าเป็นอนุพันธ์ของโครงสร้างที่พัฒนามาจากโครงสร้างพื้นฐานแบบ FCC หรือที่เรียกว่า FCC-derivative structure ได้ ซึ่งภายในโครงสร้างจะประกอบด้วยตำแหน่ง A (A-site) ที่เป็นไอออนบวกขนาดใหญ่ เช่น  $Pb^{2+}$   $Ca^{2+}$   $Ba^{2+}$   $Sr^{2+}$   $Na^+$   $K^+$  เป็นต้น จะยึดเกาะอยู่กับอะตอมของออกซิเจนจนก่อรูปขึ้นมาเป็นแลตทิซแบบ FCC ส่วนตำแหน่ง B (B-site) เป็นพวกไอออนบวกขนาดเล็กที่มีค่าประจุสูง เช่น  $Ti^{4+}$   $Zr^{4+}$   $Nb^{5+}$   $Ta^{5+}$   $W^{5+}$  เป็นต้น จะเข้าไปอาศัยอยู่ภายในช่องว่างทรงแปดหน้าที่เกิดขึ้นมาจากการจัดเรียงกันแบบ FCC ภายในโครงสร้างดังกล่าว โดยมีเพียงอะตอมของออกซิเจนเท่านั้นที่เป็นอะตอมข้างเคียงที่ล้อมรอบอยู่ใกล้ที่สุด ดังรูปที่ 2.10 แสดงลักษณะหน่วยเซลล์ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ซึ่งสารประกอบเพอโรฟสไกต์ที่ถูกค้นพบว่าสามารถแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกได้เป็นชนิดแรก คือ แบเรียมดีทานเนต ( $BaTiO_3$ ) จากนั้นจึงได้กำหนดชื่อ เพอโรฟสไกต์ให้เป็นชื่อตระกูลของสารประกอบที่มีโครงสร้างผลึกลักษณะคล้ายๆกันนี้ อาทิเช่น  $BaTiO_3$   $PbTiO_3$   $PbZrO_3$   $NaNbO_3$  และ  $SrTiO_3$  เป็นต้น ซึ่งสารประกอบเพอโรฟสไกต์ส่วนใหญ่มีค่าความต้านทานสูง มักเป็นฉนวนไฟฟ้า [22,24]



รูปที่ 2.10 หน่วยเซลล์ (Unit cell) ของ โครงสร้างเพอโรฟสไกต์

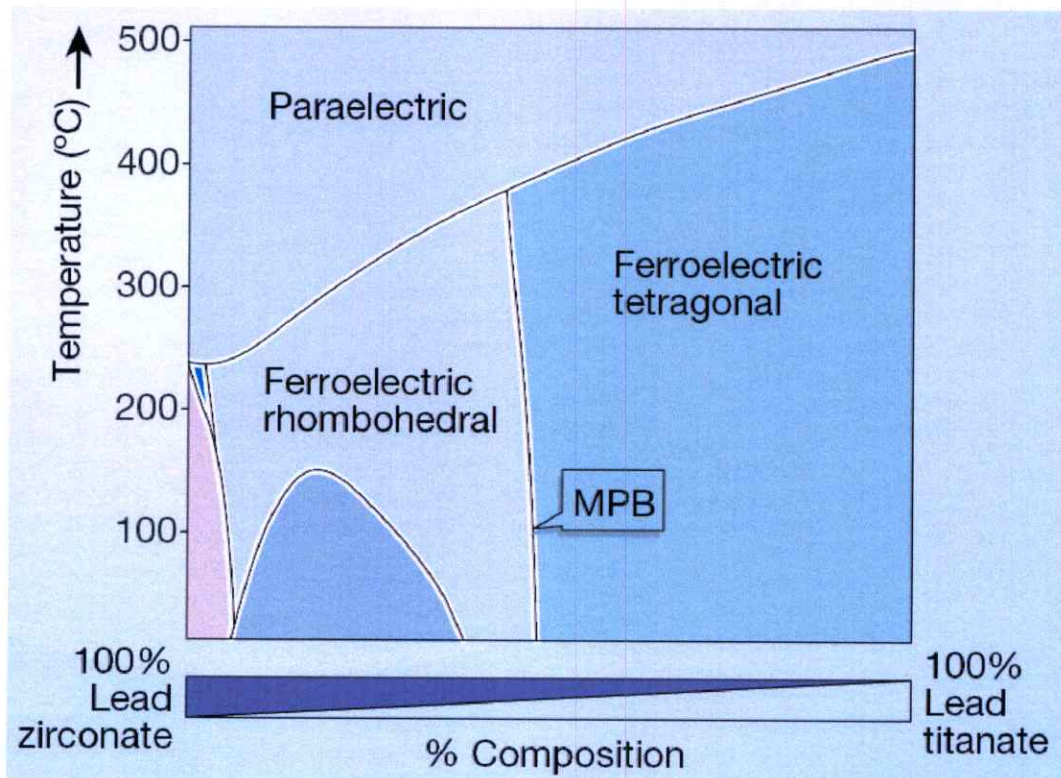
## 2.5 เลดเซอร์โคเนต ( $\text{PbZrO}_3$ ; PZ)

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



รูปที่ 2.11 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของผลึก PZ [26]

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



รูปที่ 2.12 แสดงแผนภาพวิวัฒนาการการเปลี่ยนเฟสของสารผสมระหว่าง PZ และ PT [26]

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

เลดนิคเกิลไนโอเบต ( $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ , PNN) เป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric) ชนิดหนึ่ง ซึ่งถูกค้นพบและศึกษาวิจัยโดย Smolenskii และ

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

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

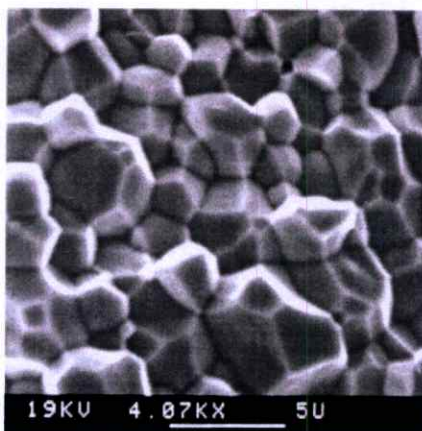
ต่อมาในปี ค.ศ. 1991 Sasaki และคณะ [30] ได้ทำการศึกษาการเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของเซรามิกด้วยวิธีโคลัมไบต์ ซึ่งในการศึกษานี้ไม่ได้รายงานข้อมูลค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1993 Shama และคณะศึกษาการเตรียม PNN ด้วยวิธีโคลัมไบต์ ซึ่งได้รายงานผลถึงปริมาณเฟสไพโรคลอไรต์ (Pyrochlore) ที่พบเมื่อทำการเผาขึ้นรูปเป็นเซรามิกถึง 2.9% มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ประมาณ  $4.033 \pm 0.001 \text{ \AA}$  ตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้ประมาณ 1200 ที่อุณหภูมิห้องและเพิ่มขึ้นเป็น 2000 ที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส  $-100^{\circ}\text{C}$  พร้อมรายงานค่าการกระจาย ( $\gamma$ ) เป็น 1.5 และค่าคงที่คูรี (C) เป็น  $140.23 \times 10^3^{\circ}\text{C}$

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

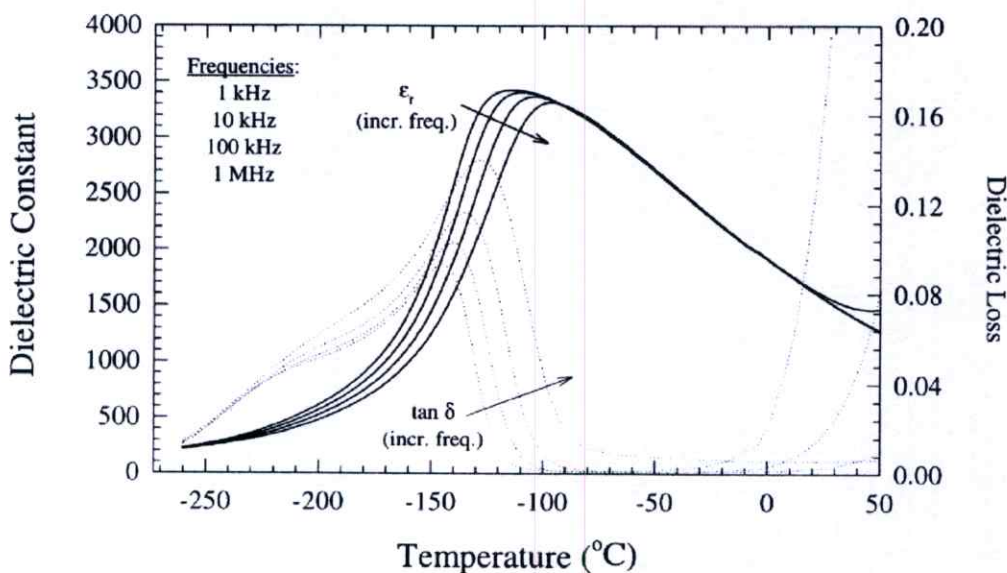
Lu ยังคงทำการศึกษาเซรามิก PNN อย่างต่อเนื่อง ในปี ค.ศ. 1999 [33] Lu ได้ทำการร่วมวิจัยกับ Hwang โดยศึกษาการเตรียม PNN ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal) เซรามิกที่ได้นั้นมีขนาดอนุภาคเป็น 0.5 ไมโครเมตร มีค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดที่อุณหภูมิ  $-115^{\circ}\text{C}$  ประมาณ 2880 มีค่าพารามิเตอร์การกระจาย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

จากนั้นในปี ค.ศ. 2002 Alberta และ Bhalla [34] ได้ทำการศึกษาสมบัติของเซรามิก PNN โดยเตรียมด้วยวิธีโคลัมไบต์ ผลึกที่ได้ที่ความบริสุทธิ์สูงซึ่งสังเกตได้จากภาพที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ดังรูปที่ 2.13 อีกทั้งเซรามิก PNN ยังให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องเท่ากับ 1593 และเพิ่มขึ้นเป็น 3403

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



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

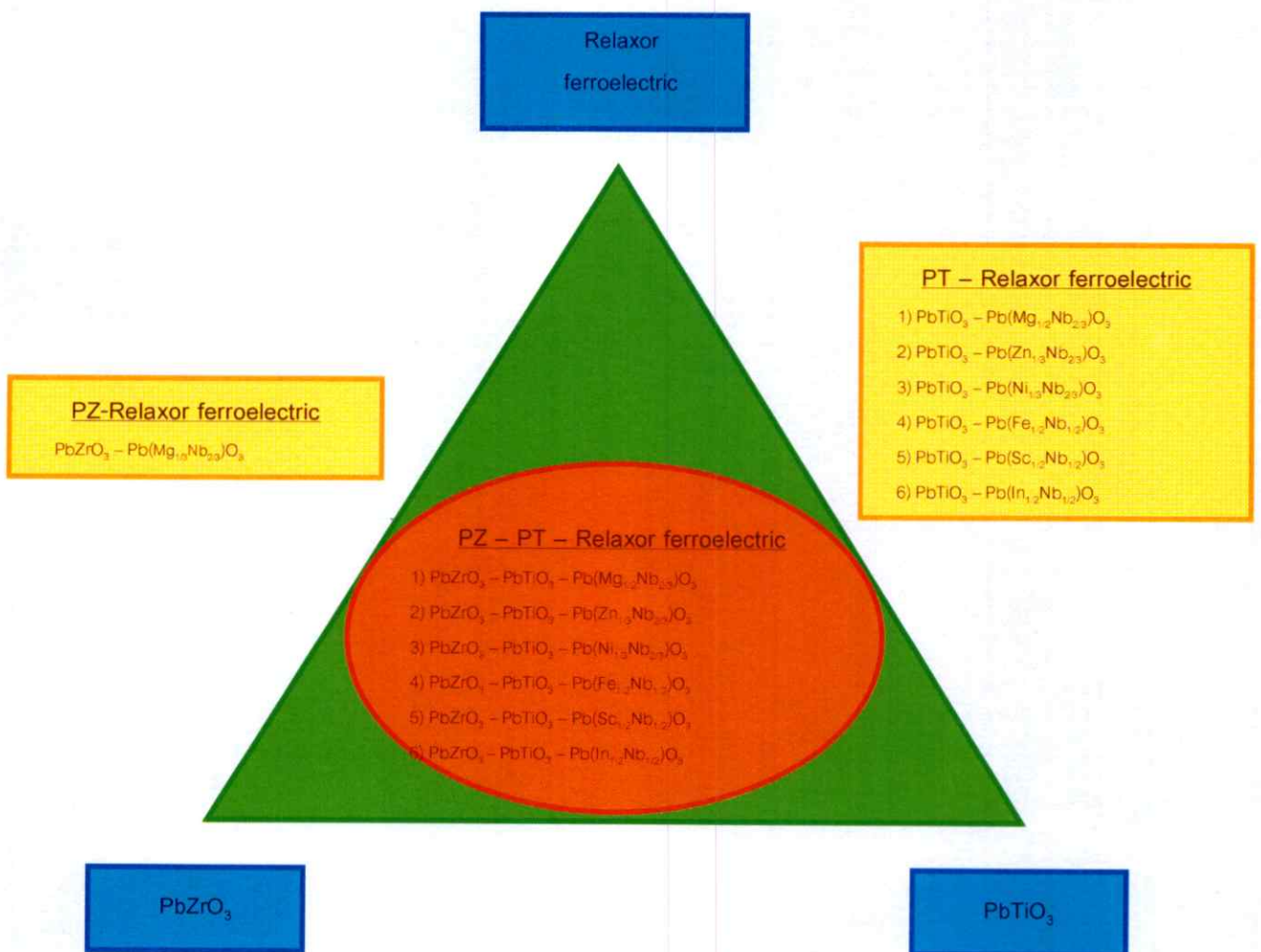


รูปที่ 2.14 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของผลึก PNN [34]

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

งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการพัฒนาสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกกันอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้ได้สารเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดใหม่ที่มีลักษณะโดดเด่นกว่าหรือแตกต่างไปจากเดิม อาทิเช่น การ

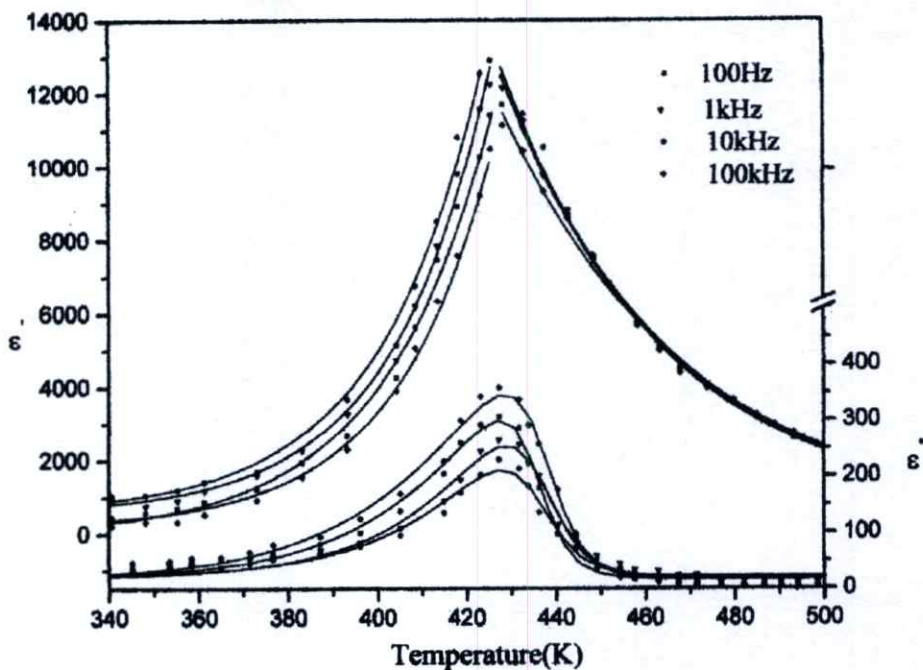
นำสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเลดเซอร์โคเนต (PZ) มาผสมกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติเลดไทเทเนต (PT) ได้เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) ที่ให้สมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น อีกทั้งยังพบเฟสรอยต่อที่เหมาะสมอยู่ที่สัดส่วนของ PZ : PT เป็น 52 : 48 [26] โดยมีการเปลี่ยนเฟสจากเฟสรอมโบฮีดรอลไปเป็นเทอร์โกนัล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



รูปที่ 2.15 แสดงแผนภาพวิภูภาค

ต่อมาภายหลังการค้นพบแนวรอยต่อเฟส (Morphotropic phase boundary; MPB) ของสาร PZT ส่งผลให้นักวิจัยหลายกลุ่มสนใจศึกษาการพัฒนาสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยการนำสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสมบัติต่างกันมาผสมเข้าด้วยกัน อาทิเช่น การนำสาร PZT ผสม

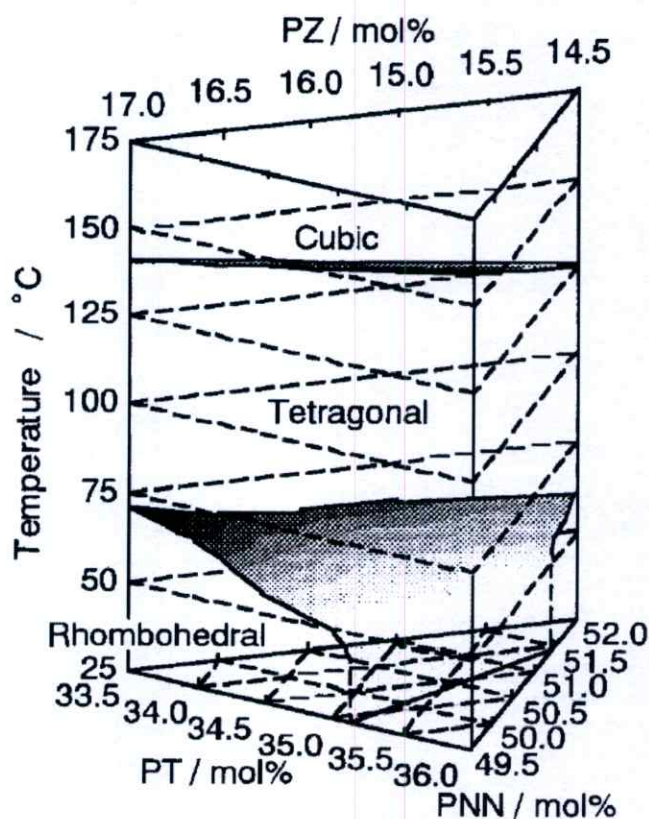
กับสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก หรือการนำสาร PT ผสมกับสารรีแลกเซอร์ดังแสดงในรูปที่ 2.15 แต่สำหรับการพัฒนาสมบัติสารเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยการนำสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก PZ มาผสมกับการรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นยังมีข้อมูลจำกัด เนื่องจากมีผู้สนใจศึกษาน้อยมาก ดังในปี ค.ศ. 2001 Singh และคณะ [37] ทำการศึกษาสารในระบบ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



รูปที่ 2.16 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของ 0.5PMN-0.5PZ [37]

และด้วยงานวิจัยที่ผ่านมาอันยังไม่มีการศึกษาการผสมกันระหว่างสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเลดเซอร์โคเนต (PZ) กับสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกเลดนิเกิลไนโอเบต (PNN) โดยตรง โดยมากจะเป็นการศึกษาสมบัติของสารในระบบ 3 องค์ประกอบ ระหว่างสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเลดเซอร์โคเนต (PZ) สารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติเลดไทเทเนต (PT) และสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกเลดนิเกิลไนโอเบต (PNN) ซึ่งในปี ค.ศ. 1999 Kondo และคณะ [38] ทำการศึกษาสมบัติพิโซอิเล็กทริกและตรวจหาแนวรอยต่อเฟส (MPB) ของสารระบบ PNN-PT-PZ ในสัดส่วน aPNN-bPT-cPZ ซึ่ง a อยู่ในช่วง 0.495-0.52 b อยู่ในช่วง 0.335-

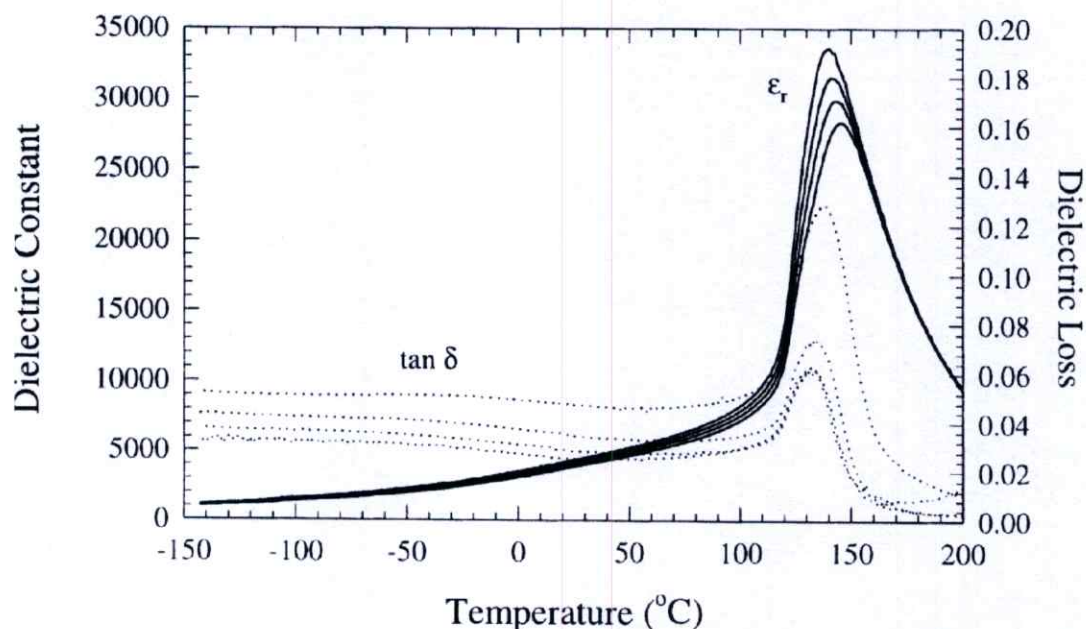
0.36 และ  $c$  อยู่ในช่วง 0.145-0.17 โดย  $a + b + c = 1$  พบว่าสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่สูงนั้นมีสัดส่วน  $a : b : c$  เป็น 50 : 34.5 : 15.5 ให้ โดยทำการตรวจสอบค่า  $k_{33}$  ได้มากกว่า 0.8 และมีการเปลี่ยนเฟสเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจากรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) ไปเป็นเททระโกนัล (Tetragonal) และเปลี่ยนไปเป็นคิวบิก (Cubic) ซึ่งพบ MPB อยู่ในช่วงของเฟสรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral-rich) ดังรูปที่ 2.17



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

ต่อมาปี ค.ศ. 2001 Alberta [34] ได้ทำการศึกษาสมบัติไพโซอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Zr_xTi_yO_3$  หรือ PNNZT ชนิดโปร่งแสงซึ่งเตรียมด้วยวิธีอัดขึ้นรูปร้อน (Hot isostatic pressing) ที่  $x : y$  เป็น 0.155 : 0.345 โดยผลการตรวจสอบเป็นดังนี้ เซรามิก PNNZT ยอมให้แสงที่ความยาวคลื่น 633 นาโนเมตร ผ่านได้ถึง 5% ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องมีค่าประมาณ 4200 และเพิ่มขึ้นเป็น 31503 ที่อุณหภูมิ 140 °ซ ดังรูปที่ 2.18 ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกที่วัดได้ประกอบด้วย  $d_{33} = 810$  พิโคคูลอมป์ต่อนิวตัน และ  $d_{31} = -378$  พิโคคูลอมป์ต่อนิวตัน ค่าสัมประสิทธิ์ทางไฟฟ้าเชิงกลซึ่งตรวจสอบที่อุณหภูมิห้องได้ผลเป็น  $k_p \approx 69\%$   $k_{31} \approx 43\%$   $k_t \approx 56\%$   $k_{33} \approx 80\%$  และค่าสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกที่

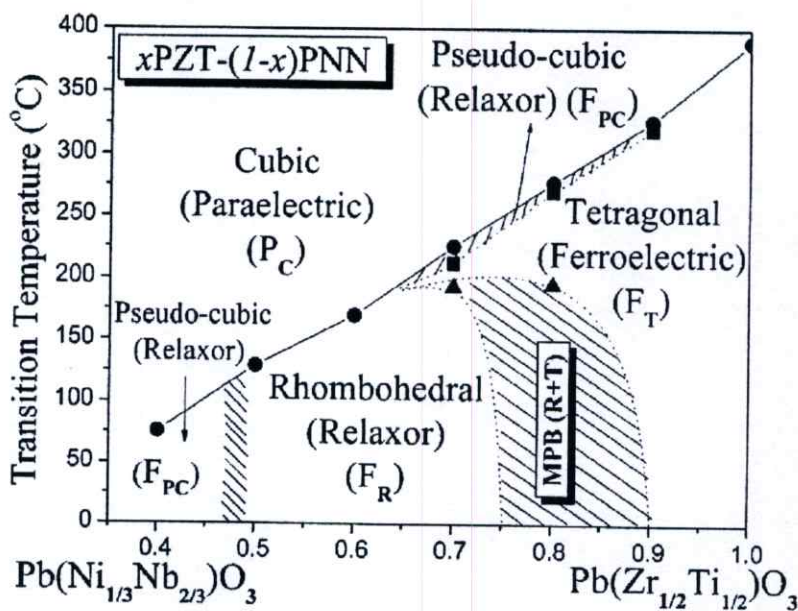
อุณหภูมิห้องประมาณ 0.2075 ไมโครคูอมป์ต่อตารางเมตรเคลวิน และที่อุณหภูมิ 129 °ซ เป็น 2.3819 ไมโครคูอมป์ต่อตารางเมตร เคลวิน



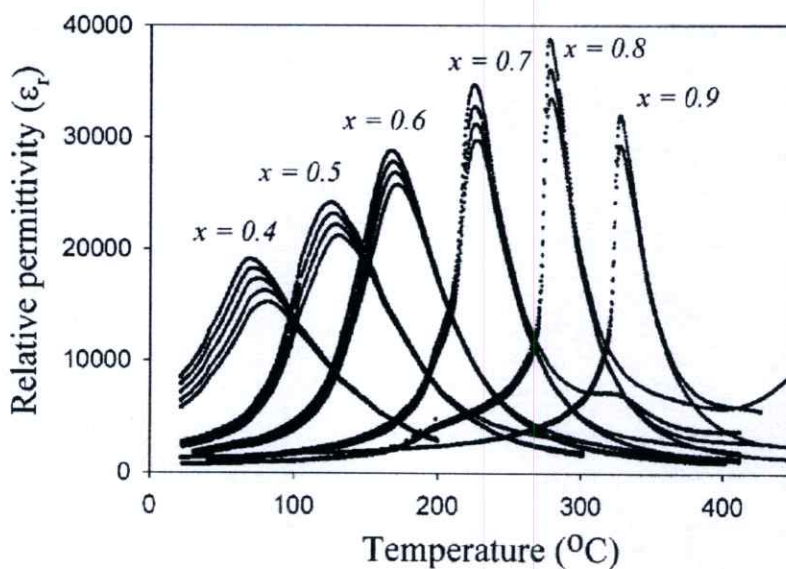
**รูปที่ 2.18** แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก PNNZT [34]

ในปีเดียวกันนี้ Robert [39] และคณะได้ศึกษาการสังเคราะห์ PNN-PZT ด้วยวิธีสังเคราะห์ตำแหน่ง B (B-site precursor method) โดยการสังเคราะห์ตำแหน่ง B (B-site) ของผลึกซึ่งประกอบด้วย  $\text{TiO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{NiO}$  และ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ก่อนแล้วจึงผสม  $\text{PbO}$  เมื่อทำการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าได้เฟสบริสุทธิ์ของ PNN-PZT และยังพบว่ามีความคงที่ไดอิเล็กทริกและสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่ดีกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีโคลัมไบต์

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



รูปที่ 2.19 เฟสไดอะแกรมแสดงการเปลี่ยนเฟสและเฟสรอยต่อที่เหมาะสม MPB ของเซรามิก PZT-PNN [40]



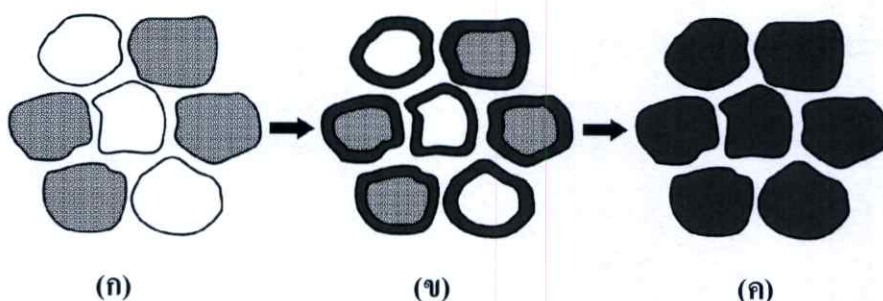
รูปที่ 2.20 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก PZT-PNN ที่สัดส่วนของ PZT 0.4-0.9 [40]

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

## 2.8 การเตรียมเซรามิกด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

[42]

เทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เป็นเทคนิคในการเตรียมผงโดยอาศัยความร้อนทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็ง แล้วมีการสลายตัวได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งชนิดใหม่และก๊าซ ซึ่งเป็นวิธีการที่นิยมใช้ในการเตรียมผงของพวกสารประกอบออกไซด์อย่างง่ายต่างๆ การให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็งเพื่อทำให้เกิดการสลายตัว หรือเกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกัน แล้วเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ขึ้นมา นั้น ซึ่งจะเรียกกระบวนการดังกล่าวว่า การแคลไซน์ (Calcination) แสดงดังรูปที่ 2.21 ซึ่งเป็นกระบวนการทางความร้อน ที่ทำให้สารตั้งต้นเกิดอันตรปฏิกิริยาต่อกัน โดยอาศัยการแพร่ระหว่างกันของไอออน จึงเป็นวิธีการช่วยลดขอบเขตของการแพร่ในช่วงขั้นตอนการซินเตอร์ได้ การเกิดการสลายตัวนั้นจะถูกควบคุมด้วยปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ต่างๆ นอกจากนี้ยังขึ้นกับลักษณะธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยา สำหรับปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวดังกล่าวนี้จะถูกควบคุมจากหนึ่งในสามของกระบวนการต่อไปนี้เป็น (1) ปฏิกิริยาพื้นผิว (2) การถ่ายเทความร้อนไปยังพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยาและ (3) การแพร่ของแก๊ส หรือการซึมผ่านจากพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยาเข้าไปตามช่องรูพรุนในชั้นต่างๆ ของผง มีปัจจัยสำคัญอยู่หลายอย่าง ที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาการเกิดของแข็งระหว่างอนุภาคผงของตัวทำปฏิกิริยา อาทิ เช่น ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาระหว่างสารที่เกิดขึ้นใหม่ ขนาดของอนุภาค ลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ความแตกต่างของขนาดอนุภาคในผงผสม ความเป็นเนื้อเดียวกันของผงผสม สภาวะของบรรยากาศ อุณหภูมิ และระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

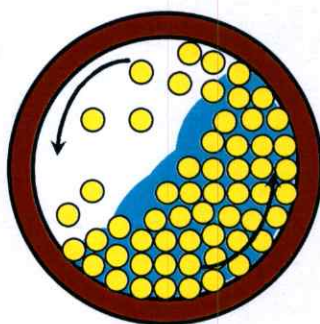


รูปที่ 2.21 แสดงการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เมื่อ (ก) ผงผสมกันอยู่ก่อนการเกิดปฏิกิริยา (ข) มีการทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นบางส่วนและ (ค) เมื่อปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์

การเตรียมผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างน้อย แต่ผงที่เตรียมได้ มักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนโต ทำให้ต้องมีการบดย่อยลดขนาดอยู่เสมอ เนื่องจากการบดย่อยต้องมีการใช้ลูกบด จึงมีโอกาสนำให้ผงที่เตรียมได้มีการแปลกล้อมปะปนมาด้วยและเมื่อนำไปใช้อาจจะทำให้เกิดเฟสที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ที่ได้ ซึ่งมีกรณีตัวอย่างจำนวนมาก ที่แสดงให้เห็นว่าสารแปลกล้อมเหล่านี้มักจะเป็นตัวการสำคัญที่ไปลดขีดความสามารถของเซรามิกที่เตรียมได้ด้อยลงกว่าที่ควร นอกจากนี้อนุภาคยังจับตัวกันเป็นก้อน การกระจายของอนุภาคไม่เป็นเนื้อเดียวกัน จำเป็นต้องมีการบดย่อยเพื่อลดขนาด

## 2.9 กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบด (ball milling) [42]

กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบดเป็นกระบวนการบดย่อยอนุภาคของวัสดุที่อาศัยการหมุนของหม้อบด ซึ่งหม้อบดที่นิยมใช้มักจะทำด้วยพลาสติกแบบง่าย ๆ ที่สามารถกำจัดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ ในกระบวนการบดย่อยด้วยลูกบดนั้นจะต้องใส่วัสดุที่บดที่ต้องการลดขนาดพร้อมกับลูกบด และสารช่วยในการหล่อลื่นลงในหม้อบด ด้วยปริมาณที่เหมาะสม ในกระบวนการบดย่อยนี้ลูกบดจะมีการเคลื่อนที่คล้าย ๆ กับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่ไล่เลียงกันจากด้านล่างขึ้นไปด้านบน แล้วตกลงมากระทบกับวัสดุด้านล่างอีกครั้งดังรูปที่ 2.22 จากนั้นก็มีการหมุนเบียดเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลเป็นวัฏจักรเช่นนี้เรื่อยไป ทำให้อนุภาคของวัสดุมีขนาดเล็กลง เนื่องจากถูกกระแทกด้วยลูกบด ถูกขัดสีระหว่างลูกบด และระหว่างลูกบดกับผนังของหม้อบด



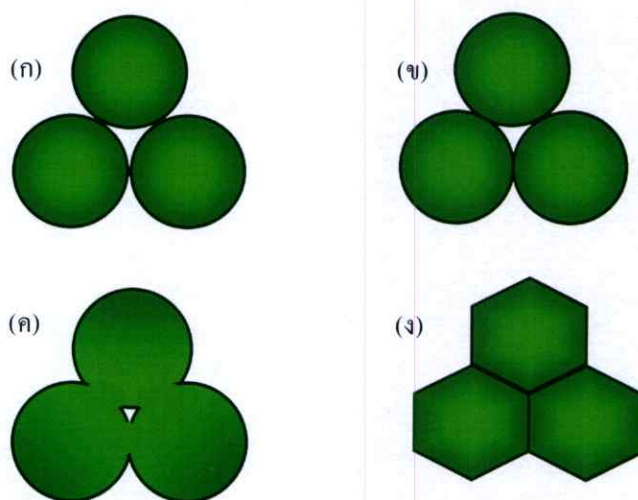
รูปที่ 2.22 แสดงลักษณะพฤติกรรมของการบดย่อยของลูกบด

การบดย่อยด้วยลูกบดจะช่วยทำให้อนุภาคผงที่มีพฤติกรรมเกาะกันของขนาดอนุภาคกว้างกว่าวิธีการใช้ตะแกรงร่อนขนาด (Sieve) การลดขนาดของอนุภาคจะเป็นไปอย่างรวดเร็วมากในช่วงเริ่มต้น และจะเริ่มช้าลงเรื่อย ๆ เมื่ออนุภาคเริ่มมีขนาดเล็กลง อัตราการบดย่อยจะขึ้นกับขนาด ค่าความถ่วงจำเพาะและความแข็งของลูกบดที่สัมผัสกับของอนุภาค

วัตถุดิบที่จะลดขนาดเป็นสำคัญ เช่น ถ้าเลือกใช้ลูกบดที่มีค่าความถ่วงจำเพาะสูงกว่าของอนุภาค วัตถุดิบที่จะลดขนาด มาก ๆ การลดขนาดของอนุภาคให้ได้ตามที่ต้องการก็จะกระทำได้ง่าย และทำได้อย่างรวดเร็วกว่าการใช้ลูกบดที่มีค่าความถ่วงจำเพาะต่ำ ในปัจจุบันมีการใช้ลูกบดที่มีรูปร่างต่าง ๆ กันอยู่หลายแบบ อาทิเช่น แบบทรงกลม (Ball) แบบทรงกระบอก (Cylindrical) แบบแท่งทรงกระบอกสั้น (Rod) เป็นต้น

## 2.10 กระบวนการเผาซินเตอร์เซรามิก (Sintering process) [43]

กระบวนการเผาซินเตอร์นั้นมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งต่อกระบวนการผลิตเซรามิก เซรามิกจะต้องถูกเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้ได้โครงสร้างทางจุลภาค (Microstructure) ตามที่ต้องการ ซึ่งจะส่งผลให้ได้เซรามิกที่มีคุณสมบัติต่าง ๆ ตามที่ต้องการด้วย โดยในระหว่างกระบวนการเผาซินเตอร์รูพรุนของอนุภาคผงจะน้อยลงและทำให้อนุภาคเชื่อมต่อกันมากขึ้น อะตอมของสารเกิดการแพร่เข้าไปยึดเกาะกันมากขึ้นที่เรียกว่า “คอ (Neck)” ซึ่งจะมีความหนาขึ้นเรื่อย ๆ กระบวนการเผาซินเตอร์ ประกอบไปด้วย 3 ระยะดังนี้ (รูปที่ 2.23)



รูปที่ 2.23 แสดงกระบวนการเผาซินเตอร์ในระยะต่าง ๆ

- (ก) เป็นช่วงเริ่มต้น ทรงกลมสัมผัสกัน
- (ข) ช่วงสุดท้ายของการซินเตอร์ช่วงต้น ทรงกลมเริ่มเชื่อมติดกัน
- (ค) การซินเตอร์ช่วงกลาง เกรนเปลี่ยนรูปร่าง
- (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย รูพรุนเป็นแบบทรงแห้ว

### 1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (Initial stage of sintering)

การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้นจะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาค (Rearrangement of particles) ที่จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคเกิด คอ (Neck) ซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรง มีการเชื่อมต่อเกิดขึ้นรอบๆอนุภาค ทำให้ความพรุนน้อยลง ความหนาแน่นมากขึ้น ซึ่งเกิดขึ้นจนกระทั่งรัศมีของคอกมีค่าประมาณ 0.4-0.5 เท่าของรัศมีอนุภาค

### 2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (Intermediate stage of sintering)

เกิดการหดตัวของรูพรุนที่เชื่อมต่อระหว่างเส้นขอบเกรน (Grain boundary) จนทำให้เกิดรูพรุนขนาดเล็กแยกกัน (Isolated pore) ทำให้มีการเติบโตของเกรน (Grain) อย่างช้าๆ ขนาดของคอใหญ่ขึ้น มีการหดตัวของชิ้นงานซึ่งมีสาเหตุจากการชิดกันมากขึ้นของอนุภาค ซึ่งการหดตัวจะเกิดในระบะนี้มากที่สุด

### 3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (Final stage of sintering)

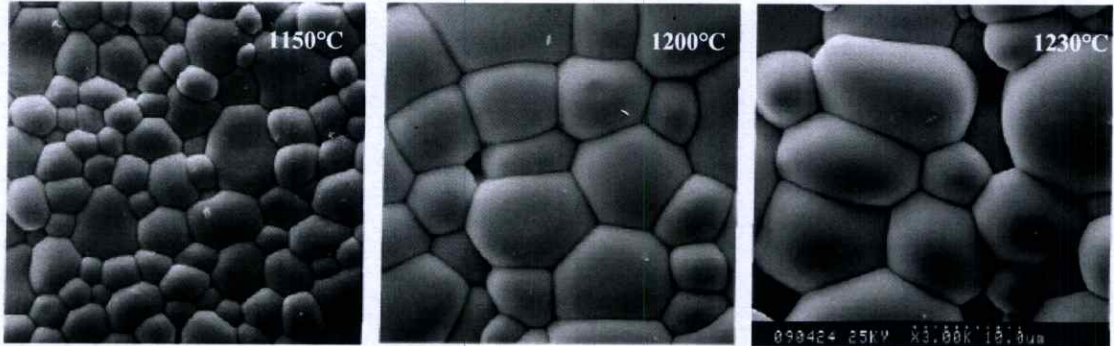
เป็นช่วงที่รูพรุนถูกกำจัดออกไปหมด โดยอาศัยกระบวนการแพร่ของก๊าซออกไปตามขอบเกรน แล้วหลุดออกจากผิวชิ้นงาน ขนาดของเกรนเพิ่มขึ้น แต่เนื่องจากหากเกรนมีการเติบโตเร็วกว่ารูพรุน จะทำให้รูพรุนแยกตัวเข้าไปอยู่ในเกรน ทำให้โอกาสในการกำจัดรูพรุนน้อยลง

## 2.11 การเตรียมเซรามิกด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process)

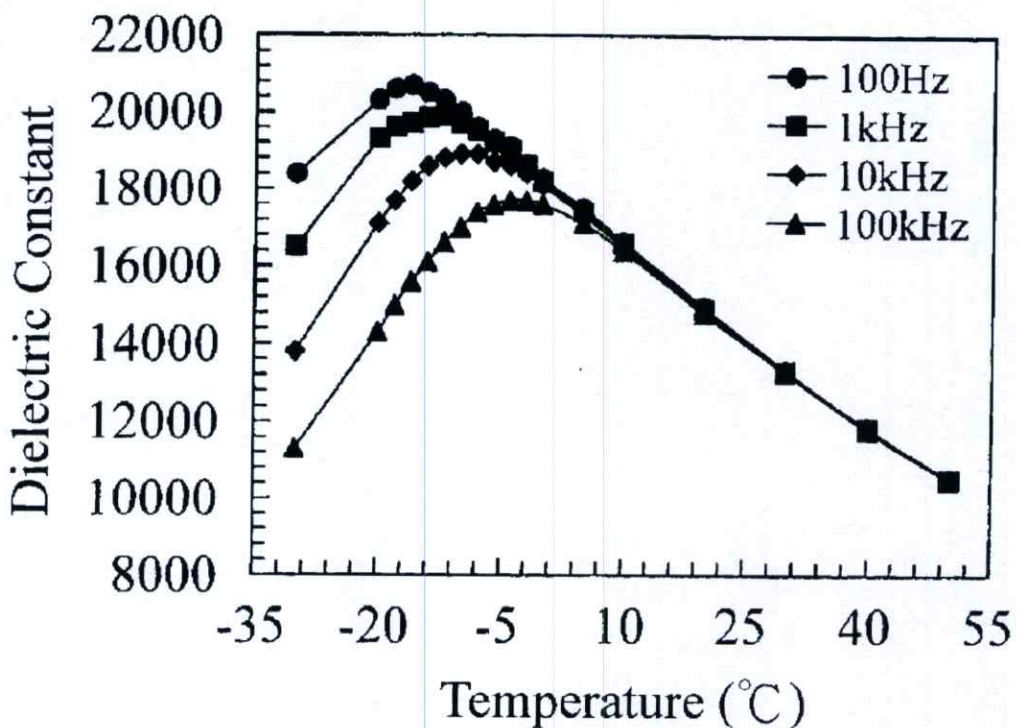
กระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process) เป็นกระบวนการเตรียมเซรามิกอีกเทคนิคหนึ่งที่ยาก ประหยัดทั้งเวลา พลังงาน และต้นทุนในการผลิต ซึ่งเหมาะต่อการนำไปใช้จริงในวงการอุตสาหกรรม ซึ่งการเตรียมเซรามิกด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (Reaction-sintering process) นั้นมีวิธีและขั้นตอนคล้ายคลึงกับกระบวนการเตรียมเซรามิกด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state Reaction) แต่จะรวมเอาขั้นตอนการให้ความร้อนทั้งสองขั้นตอน คือขั้นตอนการเผาแคลไซน์ (Calcine) และการเผาซินเตอร์ (Sinter) เข้าด้วยกันเพื่อให้เกิดทั้งปฏิกิริยาและการแน่นตัวของเซรามิกในขั้นตอนเดียว สามารถทำได้โดยทำการบดย่อยผสมสารตั้งต้นเข้าด้วยกัน และหลังจากการระเหยให้แห้งแล้วจะนำผงที่ได้ไปทำการขึ้นรูปเพื่อทำการเผาซินเตอร์เลย โดยไม่มีการเผาแคลไซน์ก่อน

เมื่อพิจารณางานวิจัยที่ผ่านมา มีเพียงกลุ่มของ Liou เท่านั้นที่สนใจศึกษาการเตรียมเซรามิก ด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง เริ่มตั้งแต่ปี ค.ศ. 2003 Liou และคณะ [1-3] ได้ทำการเตรียมเซรามิกในระบบที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ อาทิเช่น  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (PMN)  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  (PMN-PT) และ  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  (PFN) โดยใช้กระบวนการรีแอ็ก

ชั้น-ซินเทอร์ริง ซึ่งเป็นการสังเคราะห์ที่ประสบความสำเร็จเป็นครั้งแรกของการสังเคราะห์เซรามิกรีแลกซ์เซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric ceramic) โดยปราศจากการผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ (calcination) โดย Liou และคณะ สามารถเตรียมเซรามิกที่มีความบริสุทธิ์ และความหนาแน่นสูง (ดังรูปที่ 2.24) อีกทั้งยังให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงกว่าเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีอื่น ดังแสดงในตารางที่ 2.2 และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกนี้ยังสามารถเพิ่มขึ้นได้ตามระยะเวลาที่ใช้ในการเผาซินเตอร์อีกด้วยดังรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.24 แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิก PMN-PT ที่ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างกัน [2]

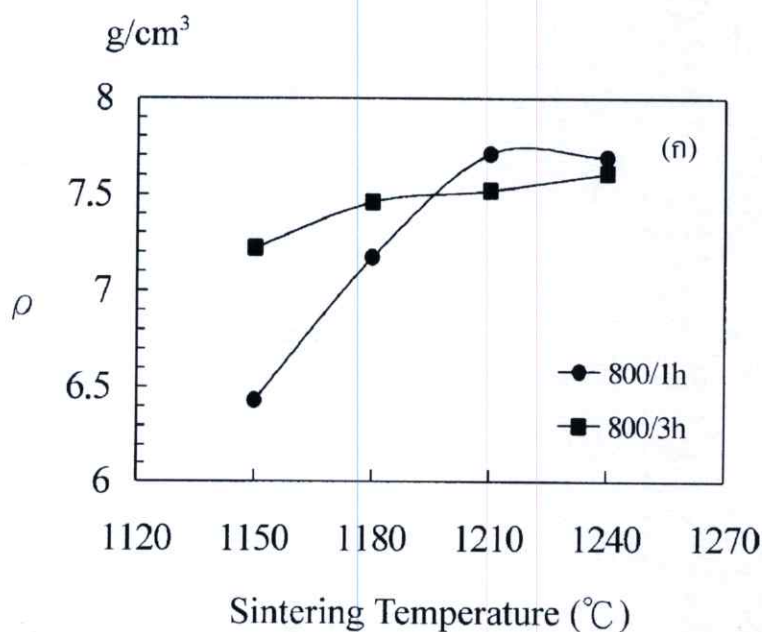


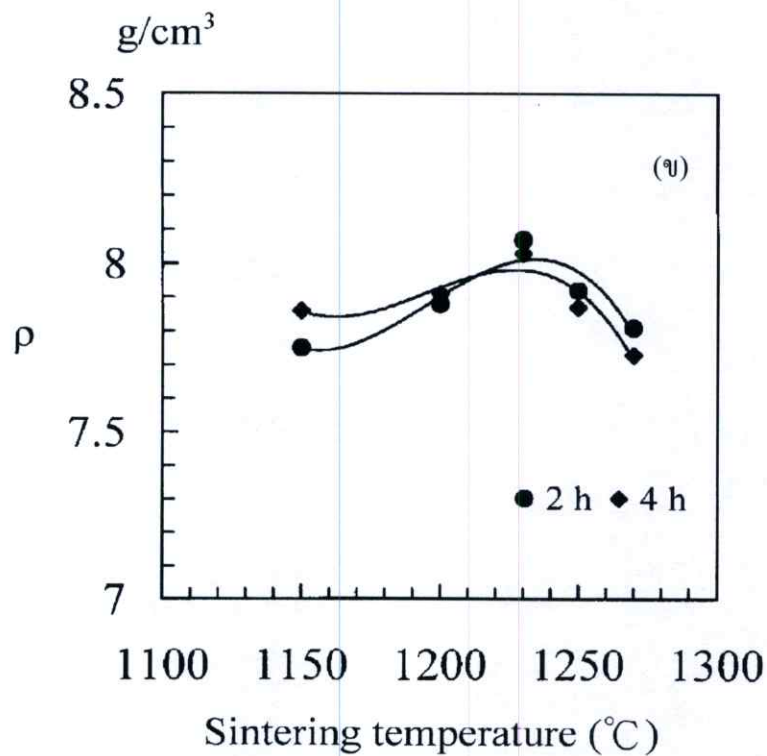
รูปที่ 2.25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิของเซรามิก PMN[1]

ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติต่าง ๆ ของเซรามิก PMN เมื่อเตรียมด้วยเทคนิคที่ต่างกัน [1]

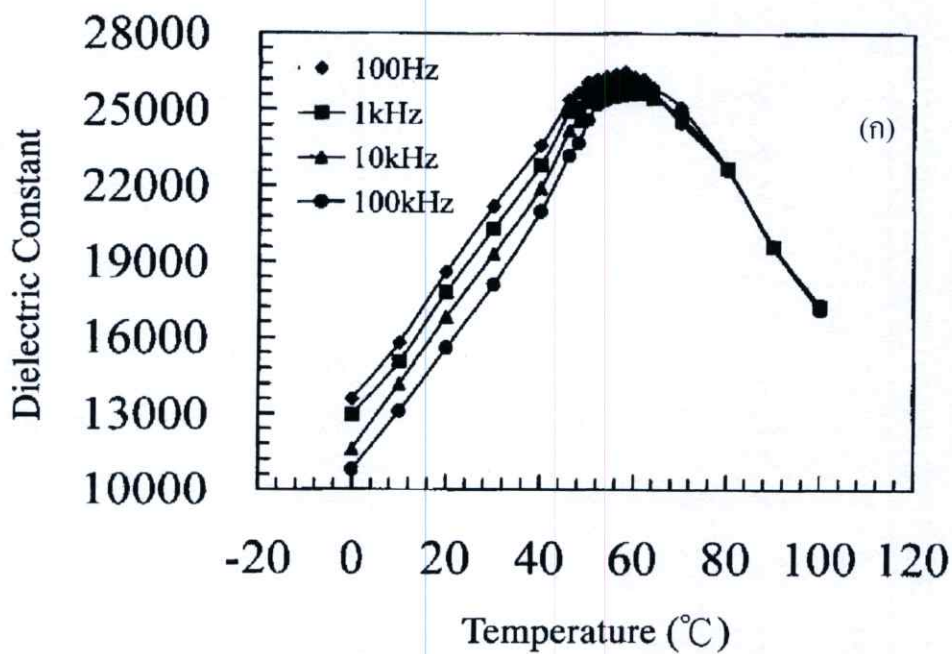
Sample from	Lejeune and Boilot [43]	Wang and Schulze [44]	Liou et al. [45]	Han and Kim [46]	Liou et al. [1]
Processing	Mixed oxide with $MgCO_3$	Columbite	Simplified columbite	Mixed oxide with $Mg(NO_3)_2$	Mixed oxide with $Mg(NO_3)_2$
Calcination temperature/time	800/2h	1000/6h and 800/4h	1100/3h	950/2h	No calcining
Sintering temperature	900/2h	1200/1h	1250/2h	900/2h	1250/4h
Relative density	96.0%	98.0%	93.6%	95.6%	99.5%
$K_{max}$ (1 kHz)	15400	18400	17060	n.a.	19900
Grain size ( $\mu m$ )	n.a.	1.4-3.8	7.1	2-4	5.3

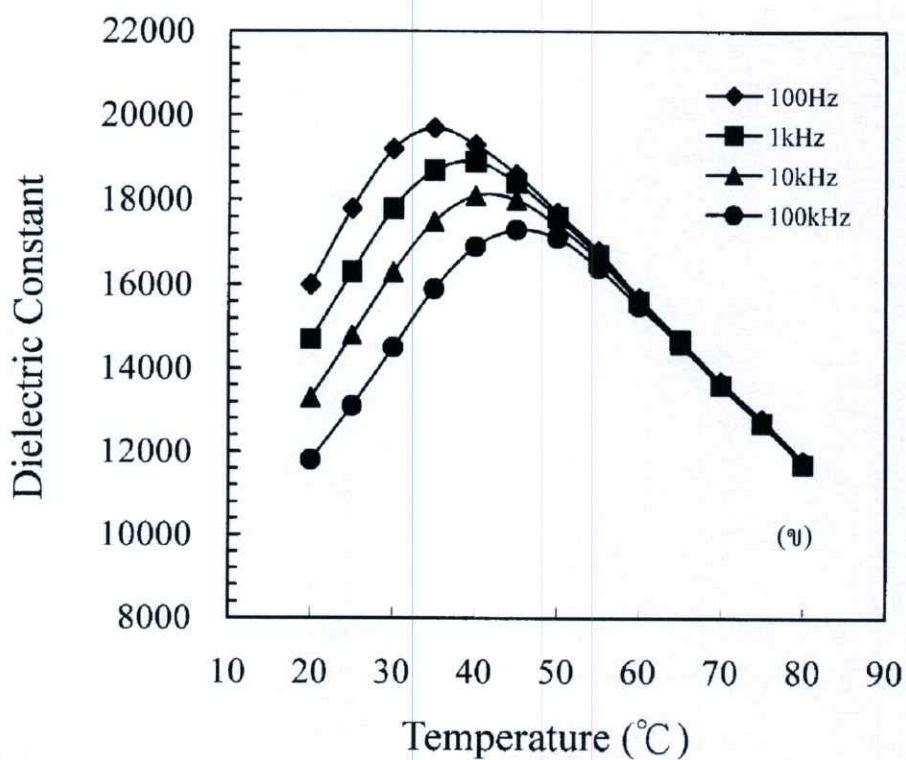
ต่อมาในปี ค.ศ. 2004 Liou และคณะ ได้ทำการศึกษาการเตรียมเซรามิก PMN และ PMN-PT ด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริงอย่างต่อเนื่อง [4-5] ซึ่งในครั้งนี้นี้ Liou และคณะ ได้ทำการเปรียบเทียบสมบัติของเซรามิก PMN-PT ที่เตรียมจากกระบวนการที่แตกต่างกันระหว่างกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง กับ เทคนิคโคลัมไบต์อย่างง่าย (simplified columbite route) ผลปรากฏว่าเซรามิก PMN-PT ที่เตรียมด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริงมีค่าความหนาแน่นและค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงกว่าเซรามิกที่เตรียมด้วยเทคนิคโคลัมไบต์อย่างง่าย ดังรูปที่ 2.26 2.27 และ 2.28



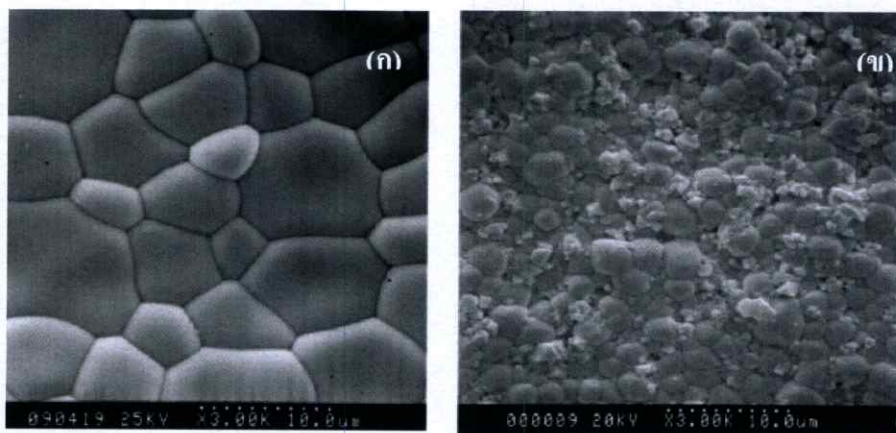


รูปที่ 2.26 กราฟแสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก PMN-PT [5]  
(ก) เตรียมด้วยกระบวนการรีเอ็กชัน-ซินเทอริง (ข) เทคนิคโคลัมไบต์อย่างง่าย



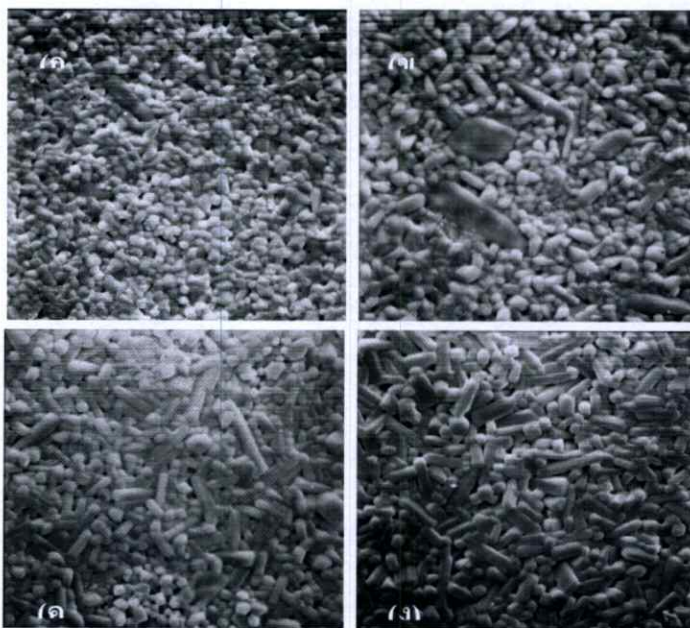


รูปที่ 2.27 กราฟแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PT [5]  
(ก) เตรียมด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (ข) เทคนิคโคลัมไบต์อย่างง่าย



รูปที่ 2.28 แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิก PMN-PT [5]  
(ก) เตรียมด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (ข) เทคนิคโคลัมไบต์อย่างง่าย

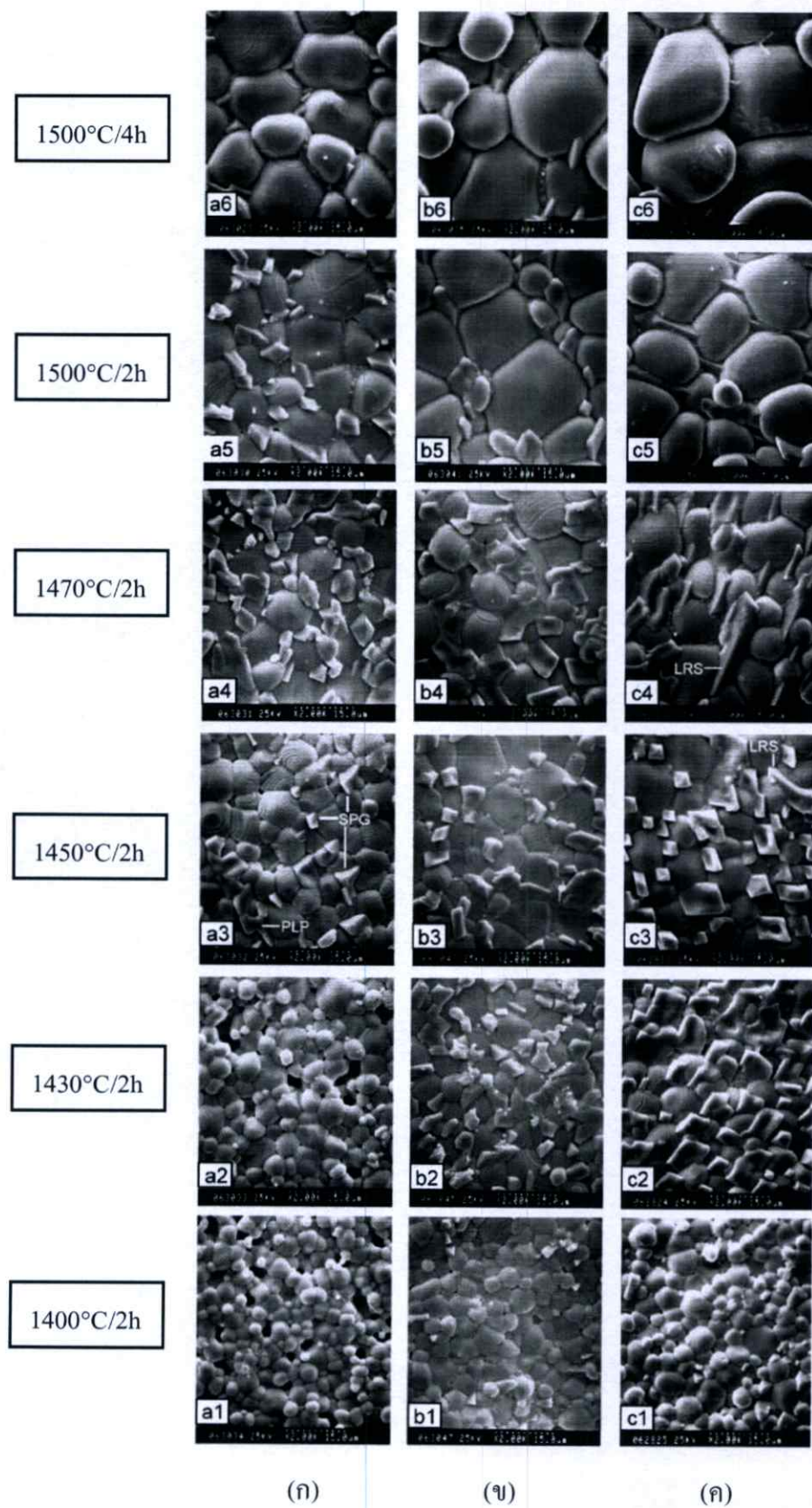
ต่อมาในปี ค.ศ. 2005 Liou และคณะยังคงทำการศึกษาการเตรียมเซรามิกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบในระบบ PZN-PFN-PFW ด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง [6] ซึ่ง Liou และคณะ ก็สามารถเตรียมเซรามิก PZN-PFN-PFW ที่มีบริสุทธิ์และมีความหนาแน่นได้เช่นเดียวกับเซรามิกชนิดอื่น ๆ และในปีเดียวกันนี้ Liou และคณะ เริ่มสนใจที่จะเตรียมเซรามิกไมโครเวฟไดอิเล็กทริก  $BaTi_4O_9$  ด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง [7] ผลปรากฏว่า Liou และคณะ สามารถเตรียมเซรามิกไมโครเวฟไดอิเล็กทริก  $BaTi_4O_9$  ที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีค่าความหนาแน่นถึง 99.5% ดังรูปที่ 2.29



รูปที่ 2.29 แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิกไมโครเวฟไดอิเล็กทริก  $BaTi_4O_9$  [7] โดยอุณหภูมิซินเทอริงต่างกัน (ก) 1200°C (ข) 1230°C (ค) 1260° (ง) 1280°C

หลังจากที่ Liou และคณะ สามารถเตรียมเซรามิกไมโครเวฟไดอิเล็กทริก  $BaTi_4O_9$  ด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริงได้สำเร็จ ในปี ค.ศ.2006 Liou และคณะ ได้ทำการศึกษาการเตรียมเซรามิกไมโครเวฟไดอิเล็กทริกในระบบอื่น ๆ ด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริงอีกมากมาย อาทิเช่น  $CaNb_2O_6$ ,  $Ba_3Nb_4O_{15}$ ,  $Sr_5Nb_4O_{15}$  และ  $(Ba_xSr_{1-x})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  เป็นต้น [8-10] ซึ่ง Liou และคณะ ก็สามารถเตรียมได้สำเร็จ ดังรูปที่ 2.30

ต่อมาในปี ค.ศ. 2007 และ 2008 Liou และคณะ ยังคงทำการศึกษาการเตรียมเซรามิกไมโครเวฟไดอิเล็กทริกด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริงอย่างต่อเนื่อง [11-18] อาทิเช่น  $BaTi_4O_9$ ,  $Ba_2Ti_9O_{20}$ ,  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ ,  $(5-x)BaO-xMgO-2Nb_2O_5$ ,  $Ba_2La_3Ti_3NbO_{15}$ ,  $MgNb_2O_6$ ,  $ZnNb_2O_6$ ,  $CuAlO_2$ ,  $CuAl_{0.9}Ca_{0.1}O_2$ ,  $(LaSr)MnO_3$ ,  $(LaSr)FeO_3$  และการเจือ Ca ลงใน  $MgTiO_3$ - $MgTi_2O_5$  เป็นต้น



รูปที่ 2.30 แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  [10]

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

## บทที่ 3

### วิธีการทดลอง

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

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

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

### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

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

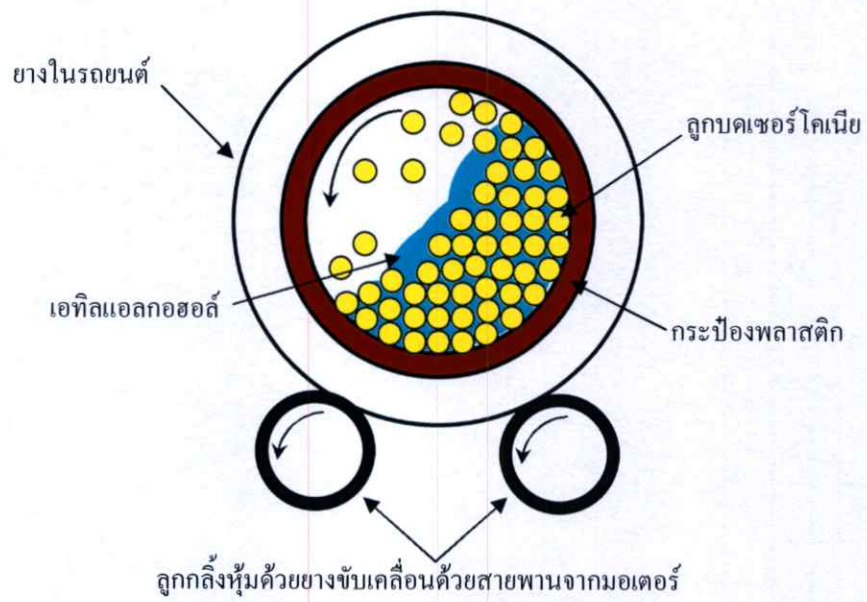
29. เครื่องดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น DSC 7
30. เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น D 8 Advane
31. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) ผลิตโดยบริษัท LEO รุ่น LEO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

### 3.3.1 กระบวนการเตรียมผงนิกเกิลไนโอเบต ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ )

ทำการเตรียมผงนิกเกิลไนโอเบต ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ) ด้วยวิธีโคลัมไบต์ เริ่มจากสารตั้งต้นซึ่งก็คือ นิกเกิลออกไซด์ ( $\text{NiO}$ ) และ ไนโอเบียมออกไซด์ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) ตามสัดส่วนที่เหมาะสมโดยอาศัยสมการเคมีที่ 3.1 ดังนี้



นำสารตั้งต้นที่ซึ่งตามสัดส่วนโดยโมล (1:1) มาใส่ลงในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนียแล้วเติมเอทิลแอลกอฮอล์ลงไปจนท่วมลูกบดเซอร์โคเนีย เพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาให้สนิท พันให้แน่นด้วยเทปพันท่อป้องกันการรั่วซึม แล้วนำไปทำการบดย่อยผสมสารด้วยเครื่องบดย่อยผสมสารแบบบดย่อยด้วยเม็ดบด (Ball-milling) (ดังรูปที่ 3.1) เป็นเวลา 18 ชั่วโมง แล้วจึงนำของผสมมาระเหยเอทิลแอลกอฮอล์ออกด้วยเตาแผ่นให้ความร้อน โดยทำการปั่นกววนโดยใช้แท่งแม่เหล็กตลอดเวลา และนำไปอบให้แห้ง จากนั้นนำผงที่ผ่านกระบวนการอบแห้งมาบดด้วยครกบดสาร แล้วใส่ลงในถ้วยอลูมินาปิดฝาให้สนิท นำไปทำการเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้า (ดังรูปที่ 3.2) ที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ  $5^\circ\text{C}$  ต่อนาที โดยแสดงแผนผังการแคลไซน์ดังรูปที่ 3.3 แล้วทำการพิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)



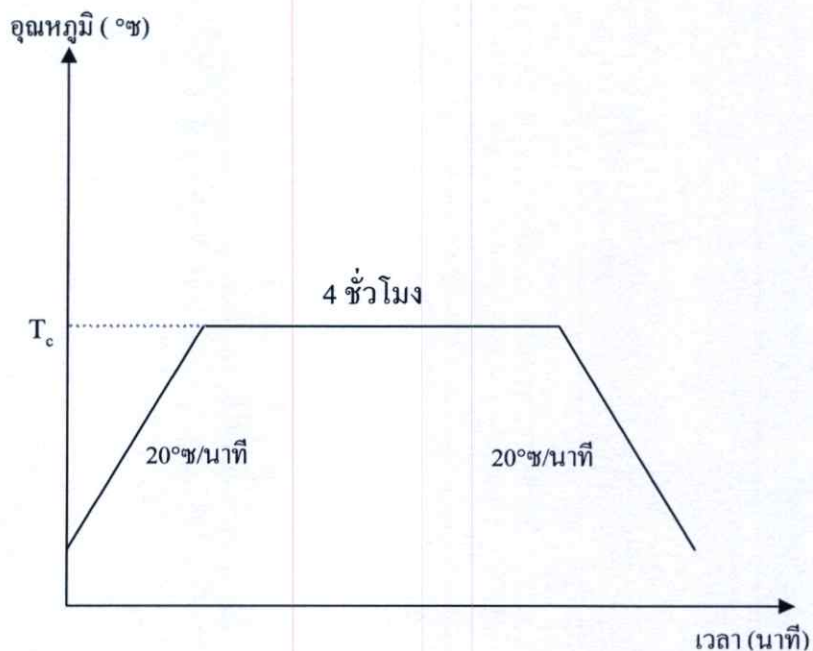
รูปที่ 3.1 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบการบดย่อยด้วยเม็ดบด



รูปที่ 3.2 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร

### 3.3.2 กระบวนการเตรียมผงในระบบเลดเซอร์โคเนต-เลดนิเกิลไนโอเบต (PZ-PNN)

การเตรียมผงเลดเซอร์โคเนต-เลดนิเกิลไนโอเบต  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PNN) ในอัตราส่วนผสมโดยโมลต่างๆ กัน ( $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$  และ  $0.50$ ) สามารถทำได้โดยการนำเลดออกไซด์ (PbO) เซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) และผงของนิเกิลไนโอเบต ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ) ที่เตรียมมาแล้วในข้างต้น มาผสมกันโดยผ่านกระบวนการเตรียมเช่นเดียวกับการเตรียมผงนิเกิลไนโอเบต ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ) ที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.3.1 จะได้เป็นผงผสม PZ-PNN สูตรต่างๆ 10 สูตร นำผงผสม PZ-PNN ที่ได้ไปมาทำการตรวจวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส และ ดิฟเฟอเรนเชียลเทอมอลอนาไลซิส (TG-DTA) ศึกษาสมบัติทางกายภาพ และ หาปริมาณน้ำหนักระหว่างสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น เพื่อหาช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมแก่การเผาแคลไซน์ จากนั้นทำการแบ่งผงผสม PZ-PNN ออกเป็น 2 ส่วนเท่า ๆ กัน โดยนำผงผสม PZ-PNN ส่วนหนึ่งไปทำการเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ที่เหมาะสม เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ  $20^\circ\text{C}/\text{นาท}$  ต่อนาที ในถ้วยอลูมินาที่มีฝาปิดสนิท แล้วจึงนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ของผง PZ-PNN ในสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆต่อไป



รูปที่ 3.3 แผนผังแสดงการแคลไซน์  
(โดย  $T_c$  คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์)

### 3.3.3 กระบวนการเตรียมเซรามิกด้วยเทคนิคปฏิบัติการสถานะของแข็ง

นำผง PZ-PNN ที่ผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์แล้วมาอัดขึ้นรูปแบบ uniaxial pressing ครั้งละประมาณ 1.5 กรัม โดยผสมสารละลายโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักลงไปด้วยประมาณ 1-2 หยด เพื่อเป็นตัวช่วยประสานให้ผงเกาะกันดีขึ้น โดยชิ้นงานที่ได้จะมีลักษณะเป็นแผ่นกลม (Disk) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 15 มิลลิเมตร โดยทำการอัดในแม่พิมพ์โลหะด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิกด้วยความดัน 2 ตัน เป็นด้วยความดัน 2 ตัน เป็นเวลานาน 2 นาทีและความดัน 3 ตัน เป็นเวลานาน 1 นาที จะได้ชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป (Green body) จากนั้นนำชิ้นงานมาจัดเรียงลงในถ้วยอลูมินา (รูปที่ 3.4) โดยทำการกลบชิ้นงานด้วยผงเลดเซอร์โคเนต (PZ) เพื่อควบคุมบรรยากาศในการเผาและป้องกันการระเหยของตะกั่วในรูปของ PbO ออกจากชิ้นงานในระหว่างที่ทำการเผา แล้วจึงกลบด้วยผงอลูมินาทับอีกชั้นหนึ่งเพื่อช่วยให้มีการไหลเวียนของความร้อนเข้าสู่ชิ้นงานเท่า ๆ กันในทุกทิศทาง จากนั้นปิดฝาถ้วยอลูมินาให้สนิทแล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (1100°C-1250°C) เป็นเวลานาน 6 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 5°C ต่อนาที

## 3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก PZ-PNN ด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง

### 3.4.1 กระบวนการเตรียมผงนิเกิลไนโอเบต ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ )

ทำเช่นเดียวกับในขั้นตอนที่ 3.3.1

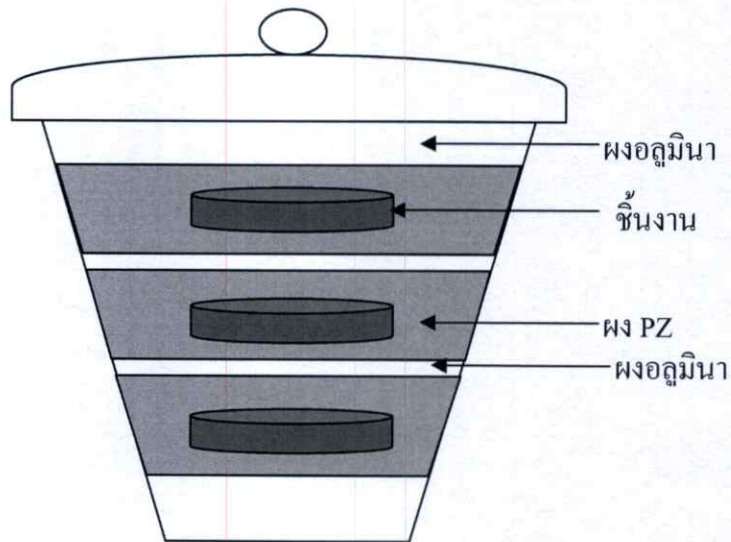
### 3.4.2 กระบวนการเตรียมผงผสมเลดเซอร์โคเนต-เลดนิเกิลไนโอเบต (PZ-PNN)

การเตรียมผงเลดเซอร์โคเนต-เลดนิเกิลไนโอเบต  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PNN) ในอัตราส่วนผสมโดยโมลต่างๆ กัน ( $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$  และ  $0.50$ ) สามารถทำได้โดยการนำเลดออกไซด์ ( $\text{PbO}$ ) เซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) และผงของนิเกิลไนโอเบต ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ) ที่เตรียมมาแล้วในข้างต้น มาผสมกันโดยผ่านกระบวนการเตรียมเช่นเดียวกับการเตรียมผงนิเกิลไนโอเบต ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ) ที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.3.1 จะได้เป็นผงผสม PZ-PNN สูตรต่างๆ 10 สูตร

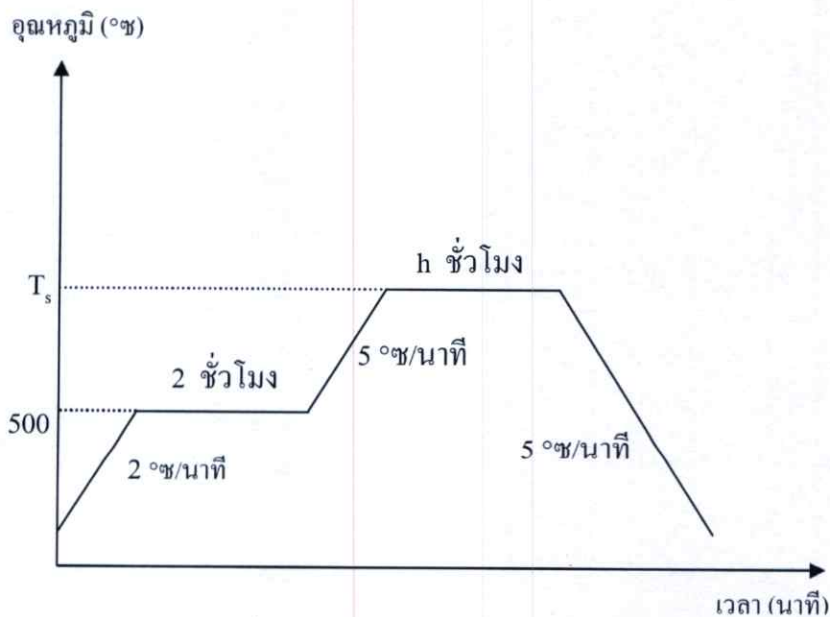
### 3.4.3 กระบวนการเตรียมเซรามิกด้วยกระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง

นำผงผสม PZ-PNN ที่เตรียมได้ในหัวข้อ 3.4.2 มาอัดขึ้นรูป และนำชิ้นงานมาจัดเรียงลงในถ้วยอลูมินา เช่นเดียวกันกับในหัวข้อ 3.3.3 จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (1100°C-1250°C) เป็นเวลานาน 4 6 8 และ 12 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 5°C ต่อนาที

ในกระบวนการเผาซินเตอร์ของเซรามิกนั้นจะต้องทำการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ  $500^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงก่อน โดยมีอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ  $2^{\circ}\text{C}/\text{นาท}$  ต่อมาที เพื่อกำจัด PVA ออกไป จากนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นต่อไปจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการเผาซินเตอร์ ดังแผนภาพแสดงในรูปที่ 3.5 และกระบวนการเตรียมเซรามิกทั้งหมดได้ทำการแสดงไว้ในแผนภาพรูปที่ 3.6

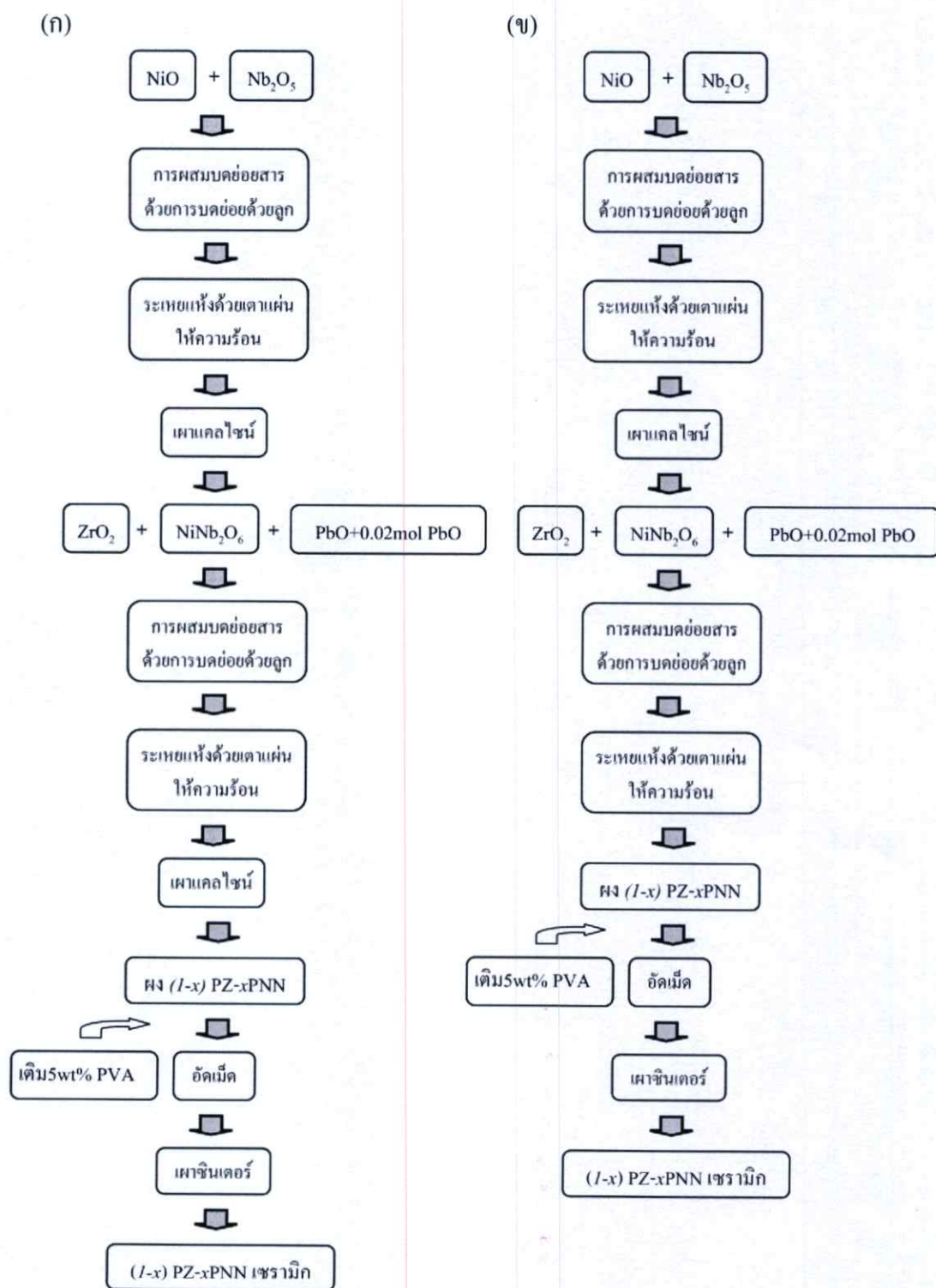


รูปที่ 3.4 การจัดเรียงชิ้นงานในถั่วอลูมินาสำหรับการเผาซินเตอร์



รูปที่ 3.5 แผนผังแสดงการเผาซินเตอร์

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

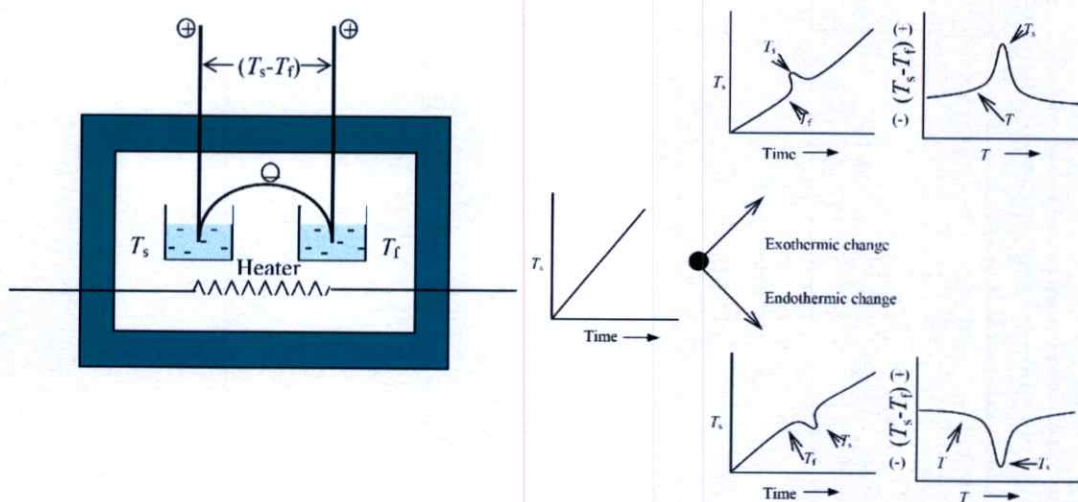


รูปที่ 3.6 แผนผังกระบวนการเตรียมเซรามิก

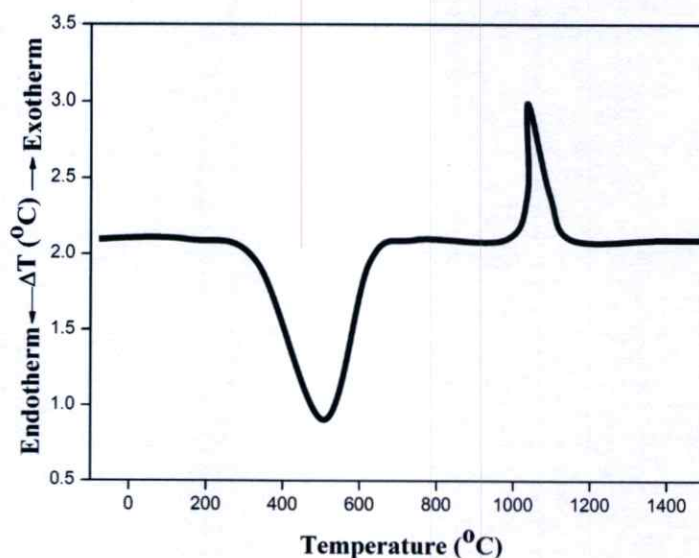
(ก) เทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (ข) กระบวนการรีเอ็กชัน - ซินเทอริง

### 3.5 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร

เมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีการเปลี่ยนเฟส การเปลี่ยนสถานะ การละลาย การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก การเผาไหม้ การระเหย การคายน้ำ การแตกตัว กระบวนการออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-Reduction) และปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนขึ้น สามารถตรวจวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนของสารได้ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอมอลอานาไลซิส (DTA) เทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (TG) และ ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) เพื่อช่วยให้ทราบถึงช่วงอุณหภูมิโดยประมาณของการเปลี่ยนแปลงนั้นๆ ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอมอลอานาไลซิสจะทำการวัดออกมาในรูปของอุณหภูมิที่ต่างกันระหว่างสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงในระหว่างที่ให้ความร้อนอุณหภูมิของตัวอย่างเปลี่ยนแปลงในลักษณะการดูด (Endothermic) หรือการคายความร้อน (Exothermic) เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานภายใน (Enthalpic transition) ลักษณะอุปกรณ์ภายในระบบของเครื่อง DTA (รูปที่ 3.7) ประกอบด้วยถ้วยใส่สารที่ทำจากแพลตตินัม 2 ใบ ถ้วยใบแรกสำหรับใส่สารอ้างอิง และอีกใบหนึ่งสำหรับใส่สารตัวอย่าง และมีขดลวดให้ความร้อนเพื่อเพิ่มอุณหภูมิในระบบโดยการควบคุมกระแสไฟฟ้าให้ไหลผ่านขดลวดพร้อมทั้งมีเทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) สำหรับวัดอุณหภูมิของสารทั้งสอง เมื่ออุณหภูมิของสารอ้างอิง ( $T_r$ ) และตัวอย่าง ( $T_s$ ) แตกต่างกัน จะทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าที่ปลายเทอร์โมคัปเปิล ค่าความแตกต่างของอุณหภูมิทั้งสองนี้จะถูกบันทึกเป็นกราฟดังรูปที่ 3.8 โดยในการตรวจสอบนี้เริ่มจากนำผงที่เตรียมได้ และสารอ้างอิงซึ่งใช้ คือ ฟงอลูมินาใส่ลงในถ้วยเผาสาร แล้วตั้งค่าอัตราการเพิ่ม-ลดของอุณหภูมิที่  $10^{\circ}\text{C}$  ต่อนาที ตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้อง และอุณหภูมิสุดท้ายที่  $1400^{\circ}\text{C}$

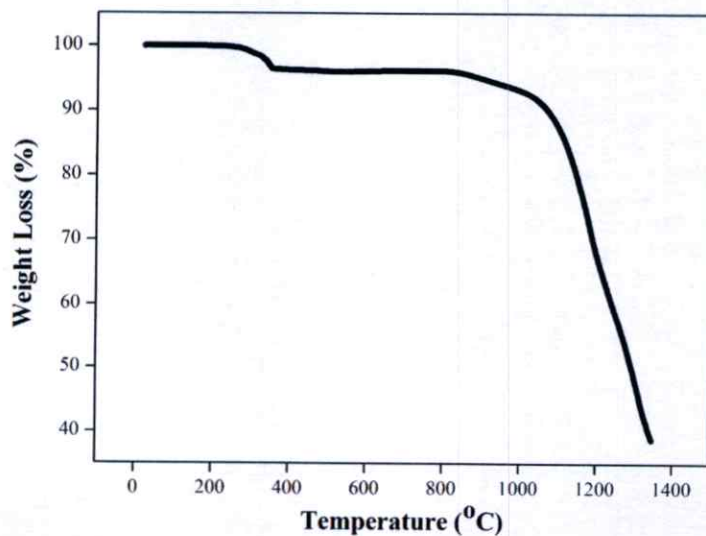


รูปที่ 3.7 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง DTA

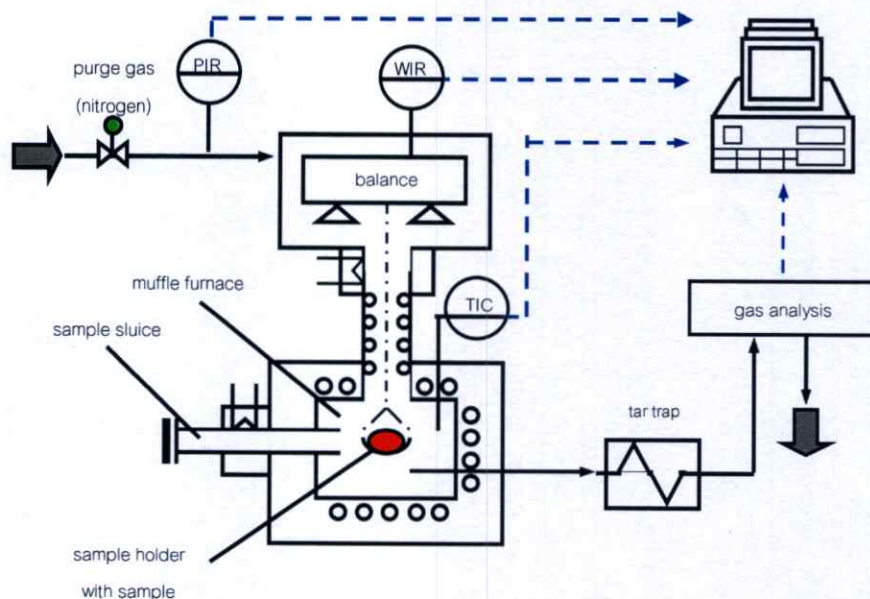


รูปที่ 3.8 แสดงตัวอย่างกราฟ DTA

เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (TG) เป็นเทคนิคที่ใช้พื้นฐานการวัดน้ำหนักอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง (thermobalance) ในระหว่างการวิเคราะห์ อุณหภูมิของตัวอย่างซึ่งอยู่ในบรรยากาศปกติ หรือก๊าซเฉื่อยจะถูกทำให้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ข้อมูลการวิเคราะห์จะถูกบันทึกเป็นเทอร์โมแกรมที่แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่าง และอุณหภูมิ ดังรูปที่ 3.9 ในส่วนขององค์ประกอบของเครื่อง TG (รูปที่ 3.10) นั้นจะมีถ้วยแพลทตินัมสำหรับใส่ตัวอย่างเพียงถ้วยเดียว ไม่มีถ้วยสำหรับใส่สารอ้างอิงพร้อมทั้งมีเทอร์โมคัพเบิล (Thermocouple) สำหรับวัดอุณหภูมิ ซึ่งจะเกิดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ส่วนปลายเทอร์โมคัพเบิล ซึ่งในการทดสอบนี้เริ่มจากนำผงที่เตรียมได้ใส่ลงในถ้วยแพลทตินัม แล้วตั้งค่าอัตราการเพิ่ม-ลดของอุณหภูมิที่ 10°ซ ต่อนาที ตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้อง และอุณหภูมิสุดท้ายที่ 1400°ซ เช่นเดียวกับเทคนิค DTA

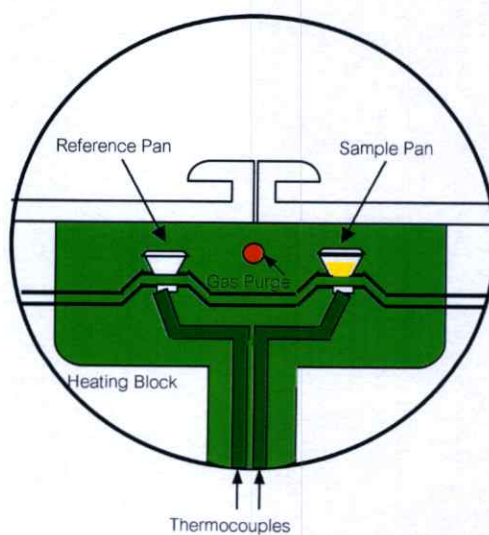


รูปที่ 3.9 แสดงตัวอย่างกราฟ TGA



รูปที่ 3.10 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง TGA

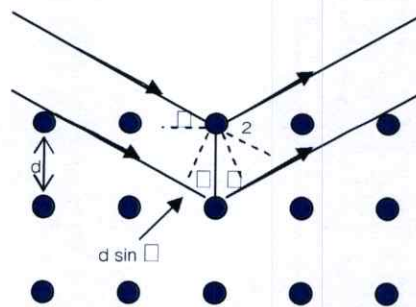
เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) เป็นเทคนิคที่ใช้หลักการวัดอุณหภูมิและ heat flow จากการเปลี่ยนแปลงความร้อน(thermal transition)ของวัสดุเปรียบเทียบกับอุณหภูมิหรือเวลา ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและเคมีของวัสดุ การเปลี่ยนแปลงนี้จะเกี่ยวข้องกับกระบวนการดูด คายความร้อน หรือการเปลี่ยนแปลงความจุความร้อน องค์ประกอบของเครื่อง DSC นั้น จะประกอบด้วย ถ้วยใส่สารที่ทำจากแพลตตินัม 2 ใบ ด้วยใบแรกสำหรับใส่สารตัวอย่าง และอีกใบหนึ่งเป็นถ้วยเปล่าที่ใช้เป็นสารอ้างอิง โดยถ้วยทั้ง 2 ใบจะวางอยู่บนแผ่น thermoelectric ที่อยู่ในเตา (ดังรูปที่ 3.11) และมีเทอร์โมคัพเปิล (Thermocouple) ที่ใช้วัดเกิดความแตกต่างของ heat flow ระหว่างตัวอย่าง และสารอ้างอิง



รูปที่ 3.11 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง DSC

### 3.6 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานชนิดการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายตัวอย่าง (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก (crystal structure) การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และปริมาณ (quantitative) โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบน และการกระเจิงของรังสีเอกซ์ โดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique) ในการตรวจสอบหาชนิดและปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้น องค์ประกอบของสารตัวอย่าง ลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่างโดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอกซ์ลงบนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (Scattering) และเลี้ยวเบนโดยมีมุมในการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ (h k l) ที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ โดยที่รูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุแต่ละชนิดนั้นก็จะมี ความจำเพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้นๆ ดังนั้นเมื่อนำเครื่องมือสำหรับการตรวจวัด (Detector) มารองรับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุหรือสารชนิดใด โดยพิจารณาจากข้อมูลของความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) ดังแสดงในสมการ 3.2 และความเข้มของพีครังสีเอกซ์ (Intensity : I) ของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ (รูปที่ 3.12) ซึ่งดังที่กล่าวมาแล้วว่าสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไป จึงสามารถนำรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ โดยเริ่มจากการนำผงและชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้มาแพคใส่ใน holder จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer (รูปที่ 3.13) แล้วจึงเดินเครื่องโดยใช้เป้าทองแดง ( $\text{CuK}\alpha$ ) เป็นตัวกำเนิดรังสีเอกซ์ที่มีค่าความยาวคลื่นประมาณ 1.54 Å โดยตั้งค่าองศาการเคลื่อนที่ของตัวตรวจวัดที่ประมาณ 2 องศาต่อนาที จากมุม  $2\theta$  เริ่มต้นที่ 20 องศาไปจนถึง 80 องศา



รูปที่ 3.12 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบของอะตอม

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

- เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่ำระนาบของผลึก ( $h k l$ )  
 $\theta$  คือ มุมระหว่างรังสีเอกซ์ตกกระทบกับระนาบของผลึก  
 $n$  คือ เลขใด ๆ  $n = 1, 2, 3, \dots$   
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (1.54 Å)

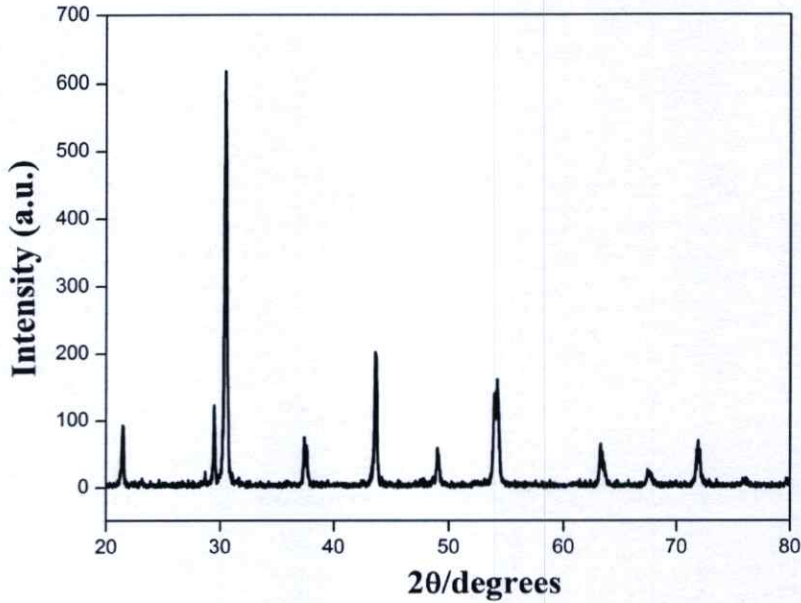


รูปที่ 3.13 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D 8 Advane

เมื่อได้ผลการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จะแสดงในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (Intensity :I) กับค่ามุม  $2\theta$  ดังแสดงในรูปที่ 3.14 ให้นำข้อมูลที่ได้มาคำนวณหาร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ (%perovskite) ตามสมการ 3.3 ดังนี้ [44]

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

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



รูปที่ 3.14 ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

### 3.7 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

#### 3.7.1 การหาค่าความหนาแน่น

ค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ในการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกนั้นจะอาศัยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส (Archimedes) ซึ่งมีชุดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.15 โดยเริ่มจากการทำความสะอาดชิ้นงาน จากนั้นนำชิ้นงานเซรามิกมาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง เพื่อไล่อากาศภายในรูพรุนของชิ้นงานเซรามิก ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศ จากนั้นจึงนำมาชั่งในน้ำ ( $w_3$ ) ชั่งขณะเปียก ( $w_2$ ) และนำไปอบในเตาอบให้แห้งที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อนำมาชั่งขณะแห้ง ( $w_1$ ) แล้วจึงนำค่าที่ได้มาคำนวณหาความหนาแน่นตามสมการ 3.4 ดังนี้ [46]

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

- เมื่อ  $\rho_c$  คือ ความหนาแน่นของเซรามิกที่อุณหภูมิขณะทำการทดลอง  
 $\rho_{H_2O}$  คือ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิขณะทำการทดลอง  
 $w_1$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะแห้ง  
 $w_2$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะเปียก  
 $w_3$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ



รูปที่ 3.15 ชุดวัดความหนาแน่นของชิ้นงาน

### 3.7.2 การหาค่าการหดตัวหลังการเผา

หลังจากผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์เรียบร้อยแล้ว ให้นำเซรามิกที่ได้มาตรวจสอบหาค่าการหดตัวของเซรามิกภายหลังการเผาในรูปแบบของการหดตัวเชิงเส้น (Linear shrinkage) โดยเริ่มจากการทำความสะอาดชิ้นงาน จากนั้นนำชิ้นงานมาวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ แล้วจึงนำค่าที่ได้มาคำนวณหาร้อยละการหดตัวของเซรามิกจากสมการ 3.5 ดังนี้ [45]

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

เมื่อ  $R_1$  คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกก่อนการเผาซินเตอร์

$R_2$  คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกหลังการเผาซินเตอร์

### 3.8 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

นำชิ้นงานเซรามิกระบบ  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ กันโดยโมล และผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างกัน มาทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในรูปที่ 3.16 เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาใช้ประกอบในการอธิบายความสัมพันธ์ระหว่าง

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



รูปที่ 3.16 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น LEO 1455 VP

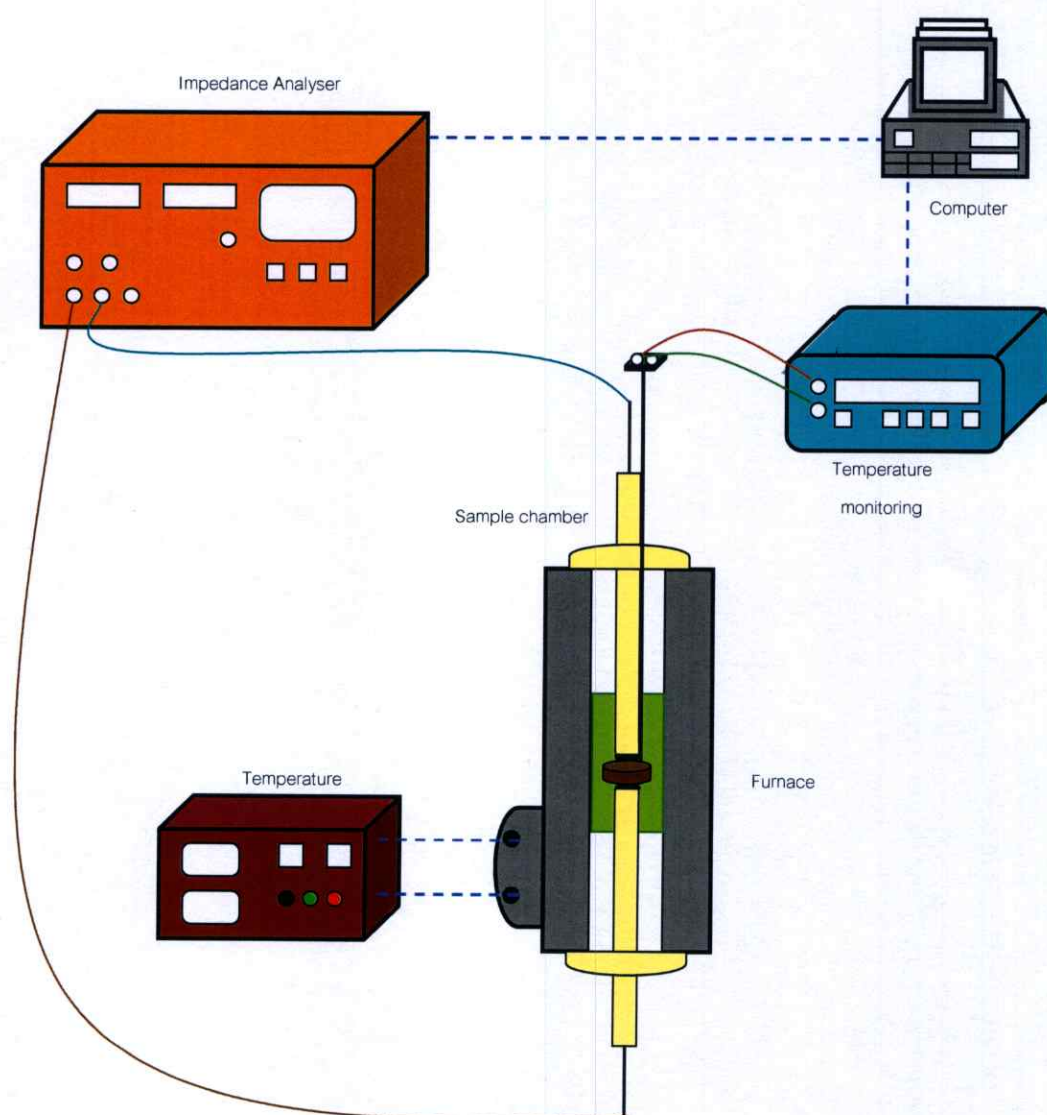
### 3.9 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

#### 3.9.1 การตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก

ในการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกด้วยการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ( $\epsilon_r$ ) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ( $\tan \delta$ ) ของสารตัวอย่าง ใช้วิธีการวัดค่าความสามารถในการเก็บกักประจุของเซรามิกแล้วคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ดังสมการ 3.6 โดยเริ่มการนำเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการขัดผิวของชิ้นงานให้เรียบขนานกันทั้งสองหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400 600 800 1000 และ 1200 ตามลำดับ แล้วทำการขัดด้วยผงอลูมินาอีกครั้ง นำชิ้นงานที่ทำการขัดเสร็จแล้วไปทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์เป็นเวลานาน 15-30 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกออกจากชิ้นงาน แล้วนำชิ้นงานไปอบในเตาอบเพื่อไล่ไอน้ำออกจากชิ้นงานให้หมด จากนั้นนำเซรามิกมาทำขั้วไฟฟ้า ด้วยการทากาวเงินทั้งสองหน้าของชิ้น แล้วนำชิ้นงานไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลาหนึ่งชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ  $2^\circ\text{C}$  ต่อนาที จากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่ 300 องศาเซลเซียสโดยใช้เวลา 1000 นาที แล้วจึงนำชิ้นงานไปตรวจวัดค่าความจุไฟฟ้าและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกด้วยการใช้ชุดอุปกรณ์ตรวจวัดดังรูปที่ 3.17

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

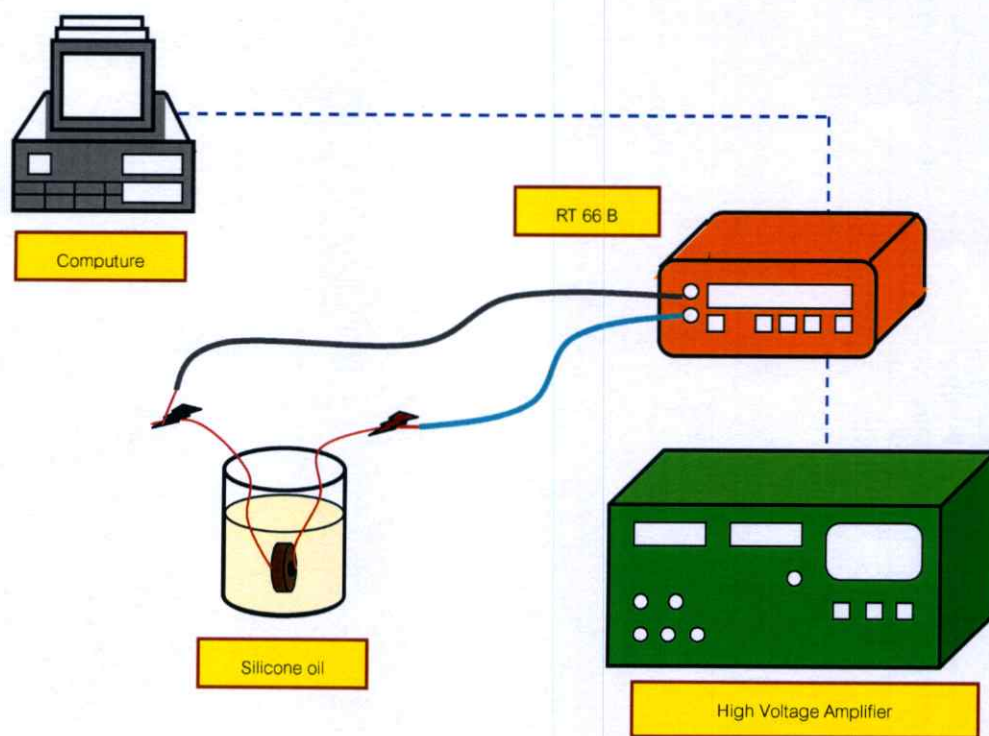
- เมื่อ  $\varepsilon_r$  คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารตัวอย่าง  
 $\varepsilon_0$  คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ มีค่าประมาณ  $8.854 \times 10^{-15}$  F/mm  
 $t$  คือ ความหนาของสารตัวอย่าง (mm)  
 $C$  คือ ค่าที่ได้จากการวัดค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ของสารตัวอย่าง (F)  
 $A$  คือ พื้นที่ขั้วไฟฟ้าบนผิวของสารตัวอย่าง ( $\text{mm}^2$ )



รูปที่ 3.17 แสดงหลักการทำงานของเครื่องมือที่ใช้ทำการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก

### 3.9.2 การตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก

ในการตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยการวัดค่าการโพลาริเซชันของชิ้นงานเซรามิกเมื่อให้สนามไฟฟ้าแตกต่างกัน ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำการวัดค่าโพลาริเซชันที่สนามไฟฟ้า 5 10 15 20 และ 25 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร เท่าก็โดยเริ่มจากการนำเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการขัดผิวของชิ้นงานให้เรียบขนานกันทั้งสองหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400 600 800 1000 และ 1200 ตามลำดับ จนชิ้นงานมีความหนาประมาณ 0.7 มิลลิเมตร นำชิ้นงานไปทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์เป็นเวลานาน 15-30 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกออกจากชิ้นงาน นำชิ้นงานไปอบในเตาอบเพื่อไล่น้ำออกจากชิ้นงานให้หมด จากนั้นนำชิ้นงานมาทำขั้วไฟฟ้าด้วยการทากาวเงินทั้งสองหน้าของชิ้นงาน เมาชิ้นงานที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลาหนึ่งชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ 2 °ซ ต่อนาที แล้วจึงลดอุณหภูมิลงมาที่ 300 องศาเซลเซียสโดยใช้เวลา 1000 นาที นำชิ้นงานที่ผ่านการทากาวเงินแล้วมาติดขดลวดทองแดงด้วยกาวอีพอกซี นำชิ้นงานไปตรวจวัดค่าการโพลาริเซชันของชิ้นงานด้วยการใช้ชุดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.18



รูปที่ 3.18 แสดงหลักการทำงานของอุปกรณ์วัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

## บทที่ 4

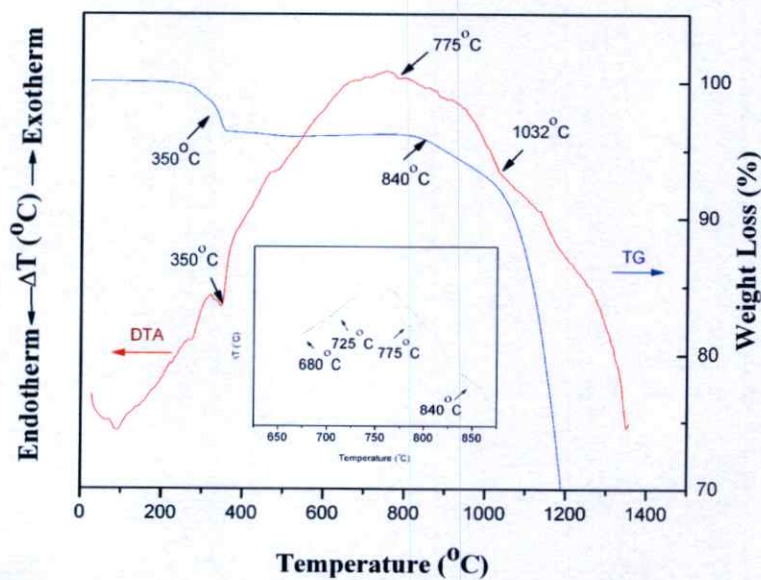
### ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในบทนี้เป็นการนำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ที่  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) และกระบวนการรีแอ็คชัน-ซินเทอริง (Reaction sintering process) ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ พร้อมทั้งอภิปรายผลการทดลองที่ได้ ดังต่อไปนี้

#### 4.1 ผลการทดลองจากการเตรียมเซรามิก PZ-PNN ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

##### 4.1.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร

เมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมี การเปลี่ยนเฟส หรือ การเปลี่ยนสถานะสารผสมจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนขึ้น ซึ่งสามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์โมแอนาไลซิส (DTA) เพื่อช่วยให้ทราบถึงช่วงอุณหภูมิโดยประมาณของการเกิดปฏิกิริยาเคมี และพบว่าได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.1 ซึ่งเป็นกราฟที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของอุณหภูมิของสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงเทียบกับอุณหภูมิที่ทำการตรวจสอบ



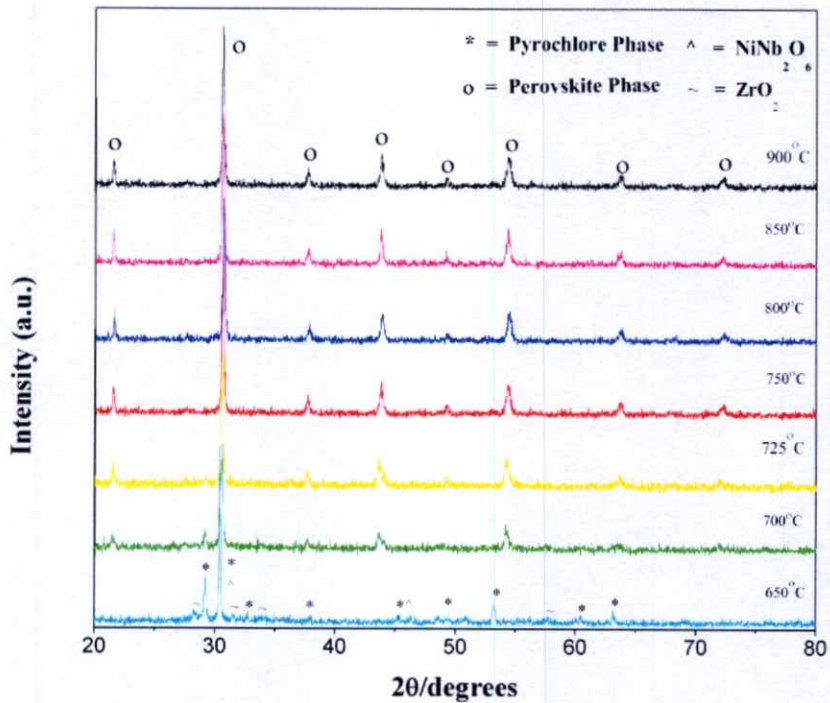
รูปที่ 4.1 แสดงกราฟ TG-DTA ของสารผสม 0.5 PZ-0.5PNN

จากกราฟ TG-DTA (รูปที่ 4.1) จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิประมาณ  $350^{\circ}\text{C}$  จะมีพีคของปฏิกิริยาการคายความร้อนปรากฏขึ้นมา ซึ่งคาดว่าเกิดจากการสลายตัวของพวกสารอินทรีย์ (สารประกอบโพลีเมอร์จากกระป๋องพลาสติกที่ใช้สำหรับบดย่อย เทปขาวพันท่อ พลาสติกที่เคลือบแท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร เป็นต้น) ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง  $400^{\circ}\text{C}$  ที่ปะปนมากับสารผสมในระหว่างที่มีการเตรียมสารด้วยวิธีการผสมบดย่อยด้วยเม็บบด (Ball-milling) เช่นเดียวกับที่มีปรากฏในรายงานการวิจัยที่มีการใช้เทคนิคการผสมบดย่อยด้วยเม็บบด (Ball-milling) ในการเตรียมสารชนิดอื่น ๆ [51] เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปพบว่าในช่วงอุณหภูมิประมาณ 650 ถึง  $900^{\circ}\text{C}$  มีทั้งพีคของปฏิกิริยาการคายความร้อนและพีคของปฏิกิริยาการดูดความร้อน

เมื่อทำการขยายกราฟพบว่ามีพีคของปฏิกิริยาการดูดความร้อนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 775 และ  $840^{\circ}\text{C}$  โดยที่อุณหภูมิ  $840^{\circ}\text{C}$  น่าเกิดจากการสลายตัวของเลดออกไซด์ (PbO) มีการเกิดปฏิกิริยาของตะกั่วขึ้นที่อุณหภูมิ  $780^{\circ}\text{C}$  เนื่องจากที่กราฟ TG ไม่เกิดการสูญหายของน้ำหนัก (Weight loss) ที่ช่วงอุณหภูมินี้ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่เกิดขึ้นเหล่านี้ อาจจะมีสาเหตุมาจากการเปลี่ยนเฟส การเกิดปฏิกิริยาเคมีหรือเกิดมีการเปลี่ยนแปลงสถานะของสารผสม ดังนั้นเพื่อตรวจสอบความเป็นไปได้ของสาเหตุดังกล่าวจึงได้กำหนดช่วงอุณหภูมิ (650 ถึง  $900^{\circ}\text{C}$ ) ในการเผาแคลไซน์สารผสมในสัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ  $20^{\circ}\text{C}$  ต่อนาที (เพื่อลดการระเหยของเลดออกไซด์) [51] แล้วจึงนำไปทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่ปรากฏด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

#### 4.1.2 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผง PZ-PNN

หลังจากที่ทำการเผาแคลไซน์ผงในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ตามเงื่อนไขต่าง ๆ ที่กำหนดไว้ (เผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 650 ถึง  $900^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ  $20^{\circ}\text{C}$  ต่อนาที) แล้วจึงนำสารตัวอย่างมาทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้น องค์ประกอบของสารตัวอย่าง ลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อหาเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมสำหรับเกิดเฟสบริสุทธิ์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ที่  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 ดังได้แสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.80PZ-0.20PNN

จากรูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.80PZ-0.20PNN พบว่าที่อุณหภูมิ 650 °ซ มีเฟสไพโรคลอร์ (Pyrochlore) เฟสเซอร์โคเนียมออกไซด์ และเฟส निकเกิดในโอเบต ไม่พบการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ของ PZ-PNN เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 700 °ซ เริ่มมีการเกิดของเฟสเพอโรฟสไกต์ เฟสของเฟสเซอร์โคเนียมออกไซด์ และมีเฟส निकเกิดในโอเบตลดลงและหายไป แต่ยังคงมีเฟสไพโรคลอร์ (Pyrochlore) อยู่เล็กน้อย และที่อุณหภูมิ 750 °ซขึ้นไปไม่พบเฟสไพโรคลอร์ (Pyrochlore) อีก คงเหลือเพียงเฟสเพอโรฟสไกต์เท่านั้น ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ที่สัดส่วนองค์ประกอบอื่น ๆ (ภาคผนวก) ก็มีลักษณะเช่นเดียวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.80PZ-0.20PNN คือที่อุณหภูมิต่ำจะพบเฟสของสารตั้งต้น และเฟสไพโรคลอร์ (Pyrochlore) แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเฟสเพอโรฟสไกต์จะเริ่มเกิดขึ้น แต่ยังคงมีเฟสไพโรคลอร์ (Pyrochlore) หลงเหลืออยู่เล็กน้อย และถ้าอุณหภูมิมีการเพิ่มขึ้นตามลำดับจะมีเพียงเฟสเพอโรฟสไกต์เกิดขึ้นเท่านั้น

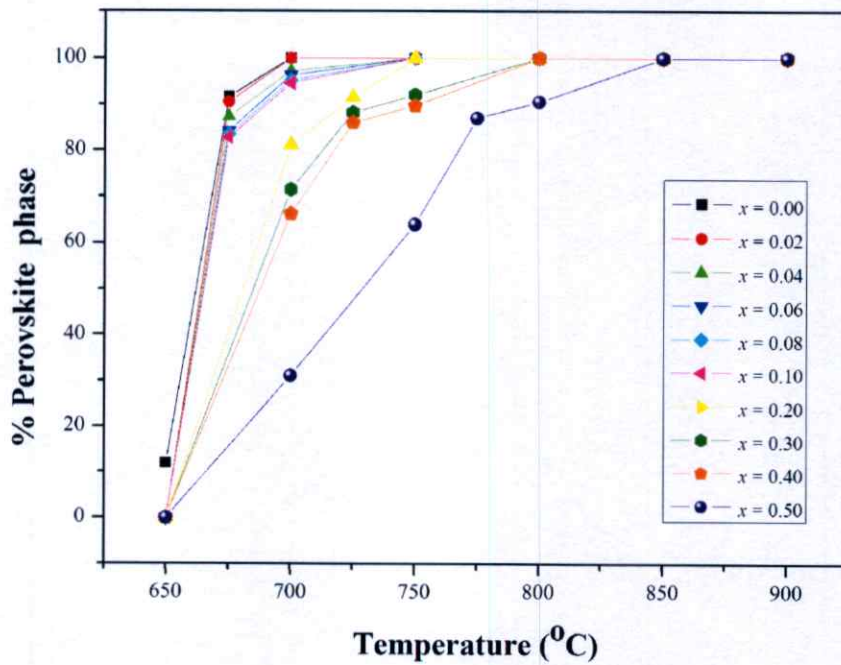
เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกในระบบ (1-x)PZ-xPNN พบว่าปริมาณของเลตนิคเกิดในโอเบต (PNN) มีอิทธิพลต่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ของสารในระบบ (1-x)PZ-xPNN คือ ปริมาณของ PNN (ค่า x) เพิ่มมากขึ้นจะ

ส่งผลให้อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเคลือบให้เกิดขึ้นเฟสปริสทรีเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน ดังจะแสดงให้ดูในตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.3

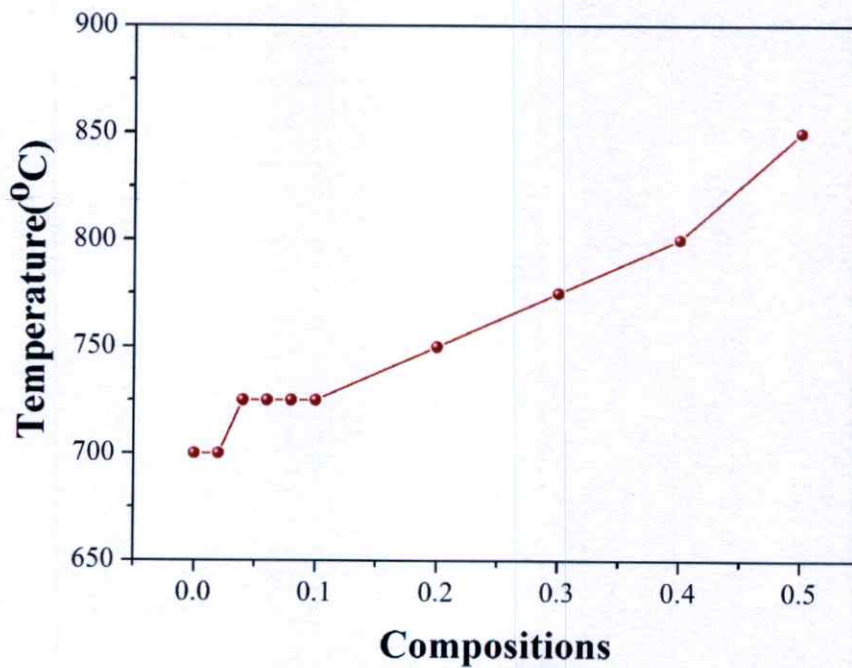
ตารางที่ 4.1 แสดงค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์

สัดส่วน $x$	อุณหภูมิ ( $^{\circ}\text{C}$ )								
	650	675	700	725	750	775	800	850	900
0.00	11.89	91.67	<b>100</b>	100	100	100	100	100	100
0.02	0.00	90.52	<b>100</b>	100	100	100	100	100	100
0.04	0.00	87.26	97.18	<b>100</b>	100	100	100	100	100
0.06	0.00	84.17	96.29	<b>100</b>	100	100	100	100	100
0.08	0.00	83.47	95.13	<b>100</b>	100	100	100	100	100
0.10	0.00	82.81	94.57	<b>100</b>	100	100	100	100	100
0.20	0.00	-	81.17	91.49	<b>100</b>	100	100	100	100
0.30	0.00	-	71.50	88.19	92.04	<b>100</b>	100	100	100
0.40	0.00	-	66.23	86.00	92.69	-	<b>100</b>	100	100
0.50	0.00	-	-	-	64.00	86.99	90.54	<b>100</b>	100

จากรูปที่ 4.3 พบว่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PNN) จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเคลือบเพิ่มขึ้น และที่สัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเคลือบให้ได้เฟสปริสทรีของผงในระบบ  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PNN) จะสูงขึ้นตามลำดับ จากงานวิจัยที่ผ่านมาสารประกอบเลดเซอร์โคเนต (PZ) ใช้อุณหภูมิในการเผาเคลือบให้เกิดขึ้นเฟสปริสทรีที่  $700^{\circ}\text{C}$  [22] สำหรับสารประกอบเลดนิเกิลไนโอเบต (PNN) ใช้อุณหภูมิในการเผาเคลือบให้เกิดขึ้นเฟสปริสทรีที่  $900^{\circ}\text{C}$  [22] ดังนั้นเมื่อนำสารประกอบทั้ง 2 ชนิดมาผสมกัน จึงส่งผลให้อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเคลือบให้ได้เฟสปริสทรีของสารผสมเพิ่มขึ้น ถ้ามีการเพิ่มปริมาณของสารประกอบเลดนิเกิลไนโอเบต (PNN)



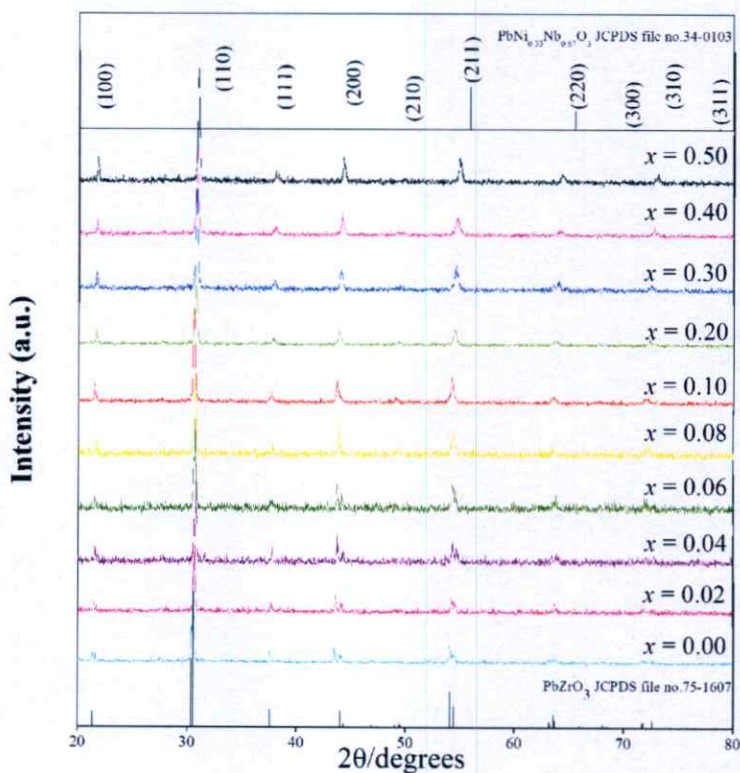
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์



รูปที่ 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN กับอุณหภูมิ

รูปที่ 4.4 เป็นการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN กับอุณหภูมิเคลนไซน์ที่สามารถทำให้เกิดสารประกอบเพอโรฟสไกต์โดยสมบูรณ์ 100% ซึ่งแสดง

ให้เห็นว่าสัดส่วนองค์ประกอบ PNN มีความสัมพันธ์เชิงเส้น กับอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ของผงผลึกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$



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

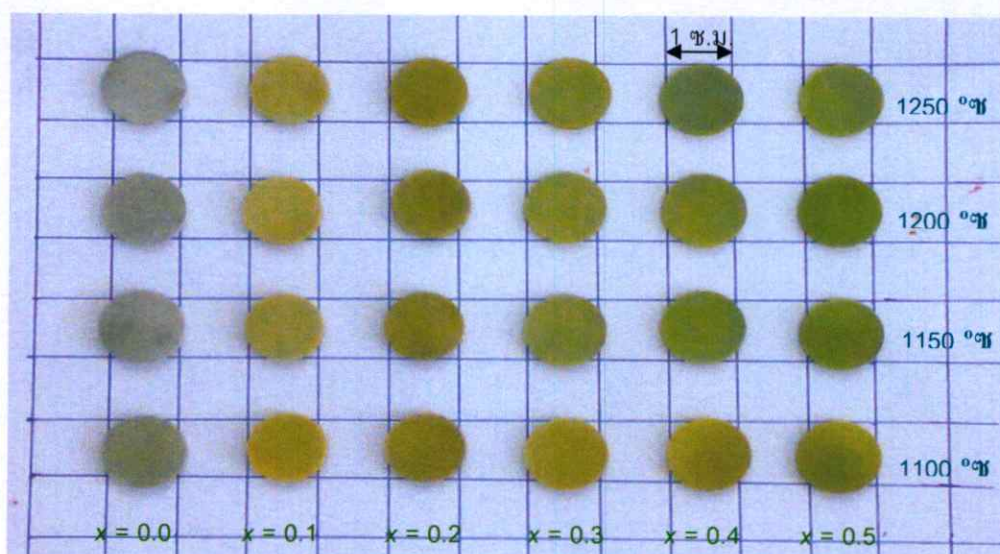
รูปที่ 4.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ พบว่าผงผลึกที่เตรียมได้ทุกสัดส่วนองค์ประกอบบริสุทธิ์ ไม่มีการปลอมปนของเฟสไพโรคลอไรต์ (Pyrochlore)

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  ซึ่งเป็นเลเซอร์โคเนต (PZ) เพียงอย่างเดียว นั้น มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูลของสารประกอบเลเซอร์โคเนต (PZ) ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น  $\text{PbZrO}_3$  ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 75-1607 ซึ่งมีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก และมีพีคที่มีความเข้มสูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งของค่า  $2\theta$  เป็น 30.549 30.357 และ 54.057 ตามลำดับ มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ที่  $a = 5.884 \text{ \AA}$   $b = 11.768 \text{ \AA}$  และ  $c = 8.22 \text{ \AA}$  เมื่อเพิ่มสัดส่วนของเลดนิเกิลไนโอเบต (PNN) ( $x = 0.02$  0.04 0.06 และ 0.08) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ยังคงมีรูปแบบที่ใกล้เคียงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบเลเซอร์โคเนต (PZ) แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของสารประกอบเลดนิเกิลไนโอเบต (PNN) เท่ากับ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะใกล้เคียง

กับข้อมูลของสารประกอบเลนิกเทลไนโอเบต (PNN) ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น  $\text{Pb}(\text{Ni}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})\text{O}_3$  ในเพิ่มข้อมูล JCPDS file no. 34-0103 ซึ่งมีโครงสร้างแบบคิวบิกเสมือน และมีพีคที่มีความเข้มสูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งของค่า  $2\theta$  เป็น 31.377 55.850 และ 45.013 ตามลำดับ มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ที่  $a = 4.0308 \text{ \AA}$  และที่มีสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ใกล้เคียงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบเลนิกเทลไนโอเบต (PNN) ในเพิ่มข้อมูล JCPDS file no. 34-0103 มากขึ้นตามลำดับ หรืออาจจะสรุปได้ว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง PZ-PNN นั้นจะเลื่อน (Shift) ไปจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเลดเซอร์โคเนต (PZ) ไปยังรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเลนิกเทลไนโอเบต (PNN) ตามปริมาณของเลนิกเทลไนโอเบต (PNN) ที่เพิ่มขึ้น

#### 4.1.3 ผลจากการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก PZ-PNN

หลังจากเตรียมผง PZ-PNN ให้มีความบริสุทธิ์สูงได้แล้ว จากนั้นนำผงที่เตรียมได้มาทำการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดกลมและทำการเผาซินเตอร์ระหว่างอุณหภูมิ  $1100^{\circ}\text{C}$  ถึง  $1250^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งจะมีลักษณะดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 แสดงลักษณะของเซรามิก PZ-PNN สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆหลังจากผ่านการอัดขึ้นรูปแล้วเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1100^{\circ}\text{C}$  ถึง  $1250^{\circ}\text{C}$

จากรูปที่ 4.6 จะเห็นได้ว่าภาพโดยรวมของเซรามิกมีลักษณะรูปร่างสมส่วน ไม่มีการบิดเบี้ยวหรือแตกร้าวในชิ้นงาน สำหรับเซรามิก PZ ( $x = 0.00$ ) มีสีเทาสมำเสมอ สำหรับเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ มีสีเปลี่ยนแปลงไปจากสีเทา ( $x = 0.00$  0.02 0.04) ไปเป็นสีเหลืองอ่อน ( $x = 0.06$  0.08 0.10) เหลืองอมน้ำตาล ( $x = 0.20$  0.30) และ

เปลี่ยนไปเป็นสี่เหลี่ยมเหลือ (x = 0.40 0.50) ตามลำดับ โดยทุกสัดส่วนองค์ประกอบมีขนาดใกล้เคียงกัน ที่อุณหภูมิการเผาขึ้นเตอร์ 1100°C และ 1150°C ผิวดินจะเรียบเป็นมัน ส่วนที่อุณหภูมิ 1200°C และ 1250°C ผิวดินจะหยาบ ซึ่งอาจจะมีสาเหตุมาจากการใช้อุณหภูมิที่สูงจนทำให้ตะกั่วระเหย ส่งผลให้มีรูพรุนเกิดขึ้น [54]

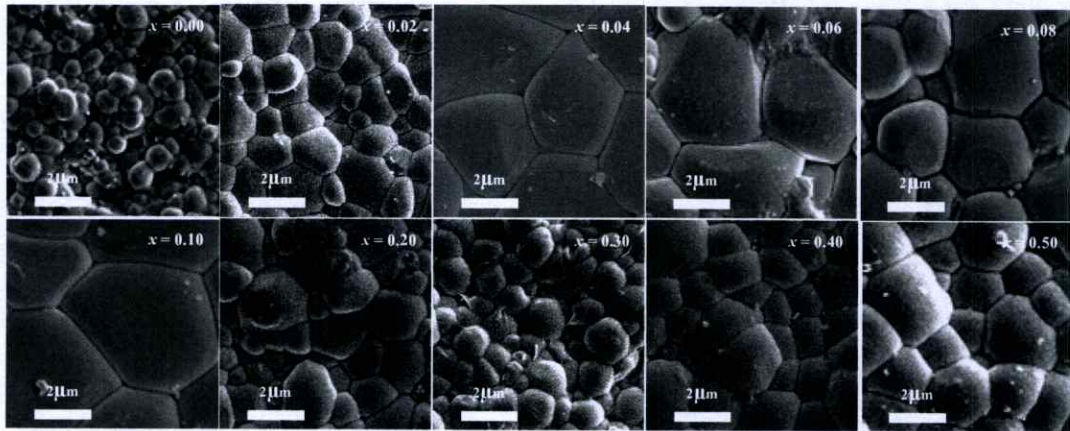
เมื่อได้เซรามิกที่ต้องการแล้ว นำเซรามิกที่เตรียมได้นั้นมาตรวจสอบหาค่าความหนาแน่น ด้วยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส [52] และคำนวณออกมาเป็นร้อยละ โดยเปรียบเทียบกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎี ซึ่งคำนวณมาจากลักษณะหน่วยเซลล์ภายในโครงสร้างผลึกของสาร PZ และ PNN พบว่าจะได้ผลจากการตรวจสอบดังแสดงตารางที่ 4.2 ซึ่งบ่งบอกให้ทราบว่าในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาสามารถเตรียมเซรามิก PZ-PNN ที่มีค่าความหนาแน่นมากกว่าร้อยละ 90

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก PZ-PNN ที่สภาวะอุณหภูมิแคลไซน์และสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

ส่วนประกอบ	ค่าความหนาแน่น (%)			
	1100 °ซ	1150 °ซ	1200 °ซ	1250 °ซ
x = 0.00	94.6	95.4	90.7	92.6
x = 0.02	92.3	94.5	92.8	92.3
x = 0.04	92.5	94.7	93.2	92.4
x = 0.06	92.7	95.8	94.6	92.2
x = 0.08	93.1	96.1	95.2	92.5
x = 0.10	92.3	93.7	94.5	92.2
x = 0.20	91.0	94.4	93.2	92.3
x = 0.30	91.3	94.4	92.7	94.2
x = 0.40	92.2	94.0	93.4	92.6
x = 0.50	92.9	92.6	93.8	93.8

จากผลการทดลองจะเห็นว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นนั้น ค่าความหนาแน่นที่ตรวจสอบได้จะคงที่ ซึ่งบ่งบอกถึงสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN นั้นไม่มีนัยสำคัญต่อค่าความหนาแน่น อย่างไรก็ตามอุณหภูมิการเผานั้นจะส่งผลต่อค่าความหนาแน่น โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 1150°C ให้ค่าความหนาแน่นสูงสุด และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 1150°C ค่าความหนาแน่นจะมีแนวโน้มลดลง สาเหตุอาจเกิดจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผานั้นสูงเกินไปจนทำให้ตะกั่วระเหย ที่อุณหภูมิประมาณ 888 °ซ [54] ส่งผลให้ความหนาแน่นน้อยกว่าความเป็น

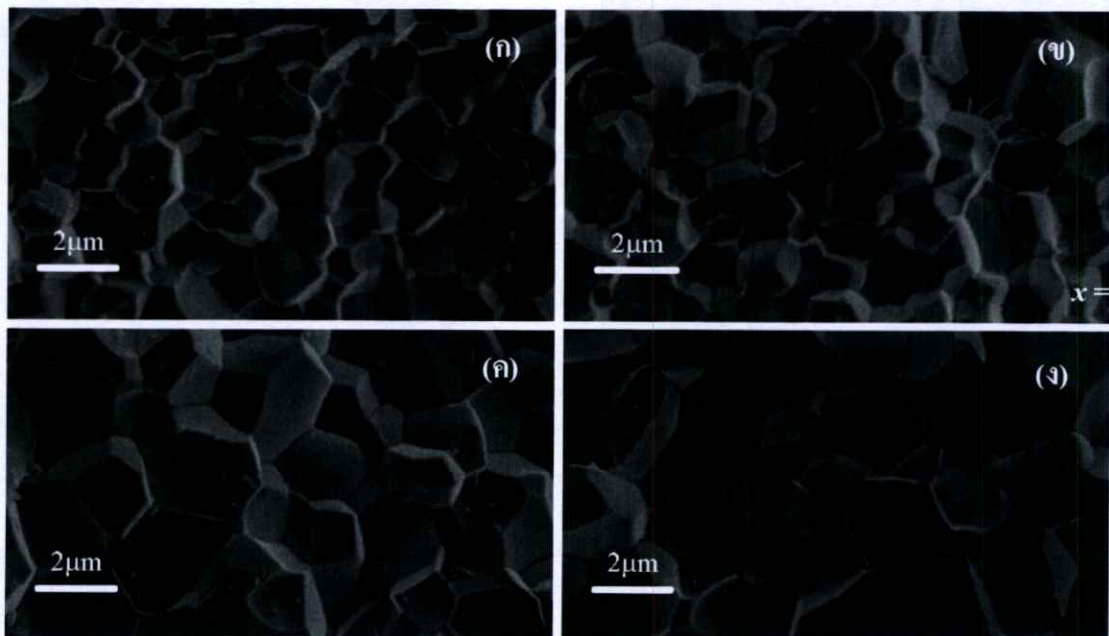
จริง จากผลการตรวจสอบนี้เองสรุปได้ว่าอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่เหมาะสมประมาณ  $1150^{\circ}\text{C}$  เนื่องจากได้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุด



รูปที่ 4.7 แสดงลักษณะเกรนบนพื้นผิวของ  $(1-x)$  PZ- $x$  PNN เซรามิกแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1150^{\circ}\text{C}$

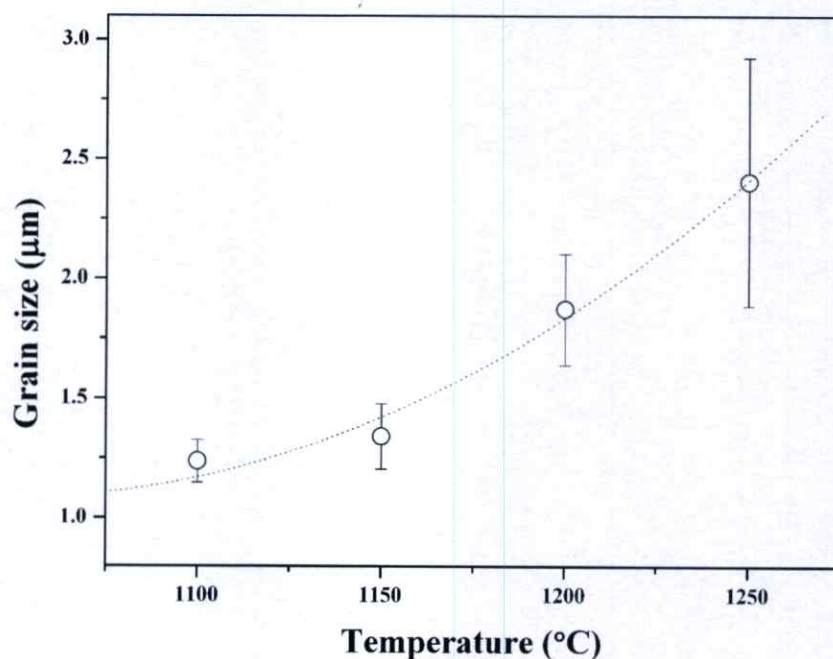
จากนั้นตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของเซรามิกในระบบ  $(1-x)$  PZ- $x$  PNN โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังรูปที่ 4.7 ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวหน้าชิ้นงานของเซรามิก PZ-PNN ในสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ พบว่าเกรนของเซรามิก PZ ( $x = 0.00$ ) จะมีรูปร่างหลายเหลี่ยมมุมเกาะตัวกันแน่นมีรูพรุนมาก โดยเกรนมีขนาดอยู่ในช่วงประมาณ 0.5 ถึง 5 ไมโครเมตร รูพรุนประมาณ 0.1 ไมโครเมตร สำหรับเซรามิก PZ-PNN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.10$  เกรนจะมีลักษณะทั้งหลายเหลี่ยมและค่อนข้างกลมผสมกันอยู่ มีรูพรุนค่อนข้างมาก ปรากฏเฟสไพโรคลอร์ (Pyrochlore) ซึ่งผลึกมีลักษณะเหลี่ยมและมีสีเข้มเด่นกว่าเกรนรอบข้าง [53] ที่สัดส่วนองค์ประกอบนี้มีขนาดเกรนของ PZ-PNN อยู่ในช่วงประมาณ 1 ถึง 7 ไมโครเมตร และรูพรุนขนาดประมาณ 0.2 ไมโครเมตร และที่สัดส่วนองค์ประกอบตั้งแต่  $x = 0.20$  ถึง 0.50 นั้นจะมีลักษณะเกรนค่อนข้างกลมเหมือนกัน และปรากฏผลึกของไพโรคลอร์ (Pyrochlore) เช่นกัน โดยคำนวณด้วยวิธีนับช่วงตัดบนเส้นตรง (linear intercept) [50] ซึ่งเปรียบเทียบกับเส้นระยะที่มากับภาพถ่าย SEM ซึ่งขนาดเกรนเฉลี่ยที่คำนวณได้แสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยที่คำนวณได้นั้น ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $0.00 \leq x \leq 0.1$  นั้นขนาดเกรน จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PNN เพิ่มสูงขึ้น แต่เมื่อปริมาณของ PNN เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 20 โดยโมลขนาดเกรนจะเล็กลงตามลำดับ ซึ่งการโตของเกรนที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $0.00 \leq x \leq 0.1$  นั้น เนื่องจากความเป็นระเบียบและความเสถียรของโครงสร้างผลึกของ PZ นั้นถูกรบกวนเมื่อมีการเจือไอออน  $\text{Ni}^{2+}$  และ  $\text{Nb}^{5+}$  ที่สัดส่วน

องค์ประกอบของ PNN ต่ำๆ ลงไปในระบบ ซึ่งแทนที่  $Zr^{4+}$  ด้วยไอออน  $Ni^{2+}$  และ  $Nb^{5+}$  นั้นจะทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนในผลึก (Oxygen vacancy) ทำให้ช่องว่างออกตะสีดรอลที่เกิดจากออกซิเจนนั้นเกิดการผิดรูปไปซึ่งจะส่งผลต่อความเสถียร โครงสร้างผลึกของ PZ ทำให้เกิดการโตที่ผิดปกติของเกรน (Abnormal grain growth หรือ AGG) [65] แต่เมื่อปริมาณของ PNN เพิ่มสูงกว่าร้อยละ 10 โดยโมลสารประกอบ PZ-PNN นั้นจะเกิดเป็นสารละลายของแข็งได้โดยสมบูรณ์ โดยระบบผลึกนั้นจะเปลี่ยนจากออร์โทโรมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอลเมื่อปริมาณของ PNN เพิ่มขึ้น ซึ่งผลึกจะมีการโตตามปกติเช่นเดียวกับ PZ โดยผลที่ได้นี้สอดคล้องกับข้อมูลจาก XRD นอกจากนี้ผลที่ได้ยังคล้ายกับผลที่เกิดในระบบ  $(Pb_{1-x}Ba_x)ZrO_3$  [66] สำหรับขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกในระบบ PZ-PNN นั้นอยู่ในช่วง 0.91-4.37 ไมโครเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ส่วนรูปที่ 4.8 เป็นภาพถ่าย SEM บริเวณที่เป็นรอยแตกของเซรามิก 0.50PZ-0.50PNN ที่อุณหภูมิเผาซินเตอร์ 1100 °ซ ถึง 1150 °ซ ซึ่งแสดงลักษณะของการเกาะตัวกันของเกรนค่อนข้างที่จะแน่นสนิททำให้มีรูพรุนน้อย



รูปที่ 4.8 แสดงลักษณะของเกรนของ 0.50PZ-0.50PNN เซรามิกที่ตัดตามขวางด้วยเทคนิค SEM ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ (ก) 1100 °ซ (ข) 1150 °ซ (ค) 1200 °ซ (ง) 1250 °ซ

จากผลการตรวจสอบนี้เองพบว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาซินเตอร์นี้สูงขึ้นส่งผลให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างชัดเจน โดยเมื่อคำนวณขนาดเกรนเฉลี่ยของแต่ละอุณหภูมิซินเตอร์ดังตารางที่ 4.4 พบว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นด้วย เมื่อนำค่าขนาดเกรนเฉลี่ยและอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์มาสร้างกราฟ จะได้กราฟดังรูปที่ 4.9 แสดงผลของอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ต่อขนาดเกรนเฉลี่ย ซึ่งพบว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาซินเตอร์เพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดเกรนเพิ่มขึ้นในลักษณะเป็นเส้นโค้ง นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิการเผาซินเตอร์เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าความคลาดเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ซึ่งจะเพิ่มจาก  $1.23 \pm 0.08$  เป็น  $2.40 \pm 0.32$  ไมโครเมตร เนื่องจากในการเผาซินเตอร์จะส่งผลให้บริเวณรอบนอกของอนุภาคผงอ่อนตัวและยึดกันเป็นเกรน โดยเมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้เกรนได้รับพลังงานมากขึ้นส่งผลให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย



รูปที่ 4.9 กราฟแสดงผลกระทบต่อขนาดเกรนเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ของ เซรามิก 0.5PZ-0.5PNN

ตารางที่ 4.3 แสดงผลการคำนวณขนาดเกรนที่เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบ

เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบของ ส่วนประกอบ	
ส่วนประกอบ	ขนาดเกรน (ไมโครเมตร)
$x = 0.00$	$0.91 \pm 0.18$
$x = 0.02$	$1.00 \pm 0.27$
$x = 0.04$	$3.56 \pm 0.18$
$x = 0.06$	$3.62 \pm 0.88$
$x = 0.08$	$3.67 \pm 0.76$
$x = 0.10$	$4.37 \pm 0.32$
$x = 0.20$	$1.16 \pm 0.08$
$x = 0.30$	$1.17 \pm 0.10$
$x = 0.40$	$1.27 \pm 0.17$
$x = 0.50$	$1.31 \pm 0.13$

ตารางที่ 4.4 แสดงผลการคำนวณขนาดเกรนที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิการเผาซินเตอร์

เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเผาซินเตอร์	
อุณหภูมิเผาซินเตอร์ (°ซ)	ขนาดเกรน (ไมโครเมตร)
1100	$1.23 \pm 0.08$
1150	$1.34 \pm 0.13$
1200	$1.87 \pm 0.23$
1250	$2.41 \pm 0.52$

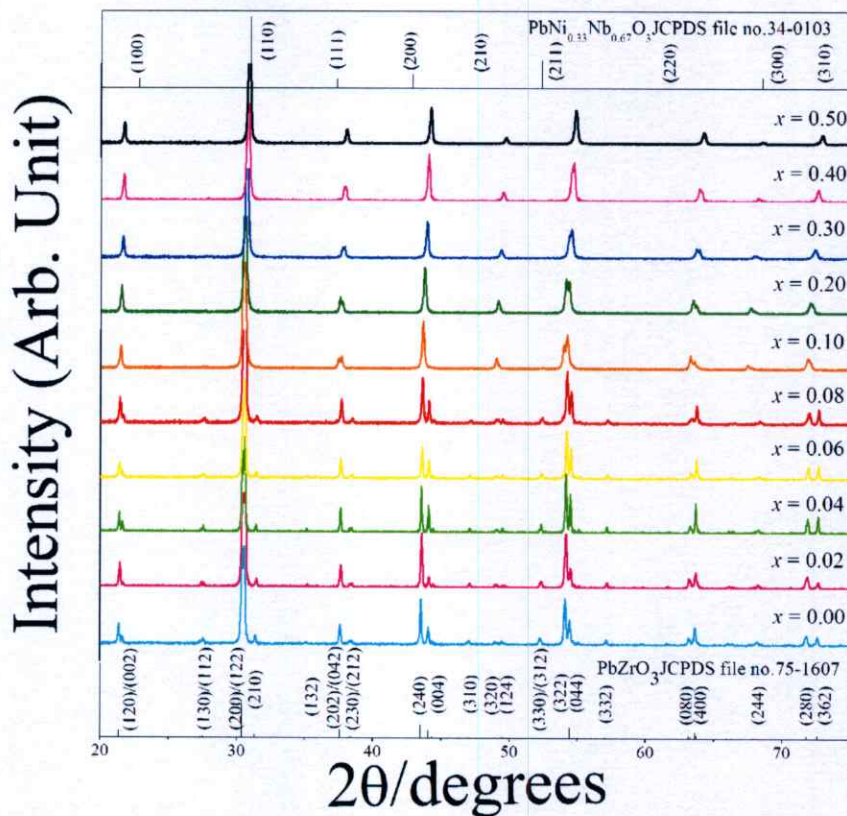
จากนั้นนำเซรามิกมาตรวจสอบค่าการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์ โดยผลการทดลอง แสดงในตารางที่ 4.5 ซึ่งเป็นค่าการหดตัวของเซรามิก PZ-PNN ที่สภาวะการเผาซินเตอร์ที่ อุณหภูมิ 1150°C จากการทดลองพบว่าค่าการหดตัวที่ได้นั้นไม่เป็นแนวโน้มที่สัมพันธ์กับการ เปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เช่นเดียวกับค่าความหนาแน่นของเซรามิก ที่เป็น เช่นนี้มาจากปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ธรรมชาติของสารแต่ละชนิด และการสูญเสียองค์ประกอบของ ตะกั่วในเซรามิก [54]

**ตารางที่ 4.5** แสดงผลการคำนวณค่าการหดตัวของ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) เผาซิน เตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °C

ส่วนประกอบ	ค่าการหดตัว (%)
$x = 0.00$	$3.2 \pm 0.56$
$x = 0.02$	$12.4 \pm 0.02$
$x = 0.04$	$12.1 \pm 0.13$
$x = 0.06$	$11.8 \pm 0.03$
$x = 0.08$	$7.1 \pm 0.02$
$x = 0.10$	$12.3 \pm 0.11$
$x = 0.20$	$8.4 \pm 0.21$
$x = 0.30$	$4.2 \pm 0.05$
$x = 0.40$	$3.8 \pm 0.20$
$x = 0.50$	$3.5 \pm 0.05$

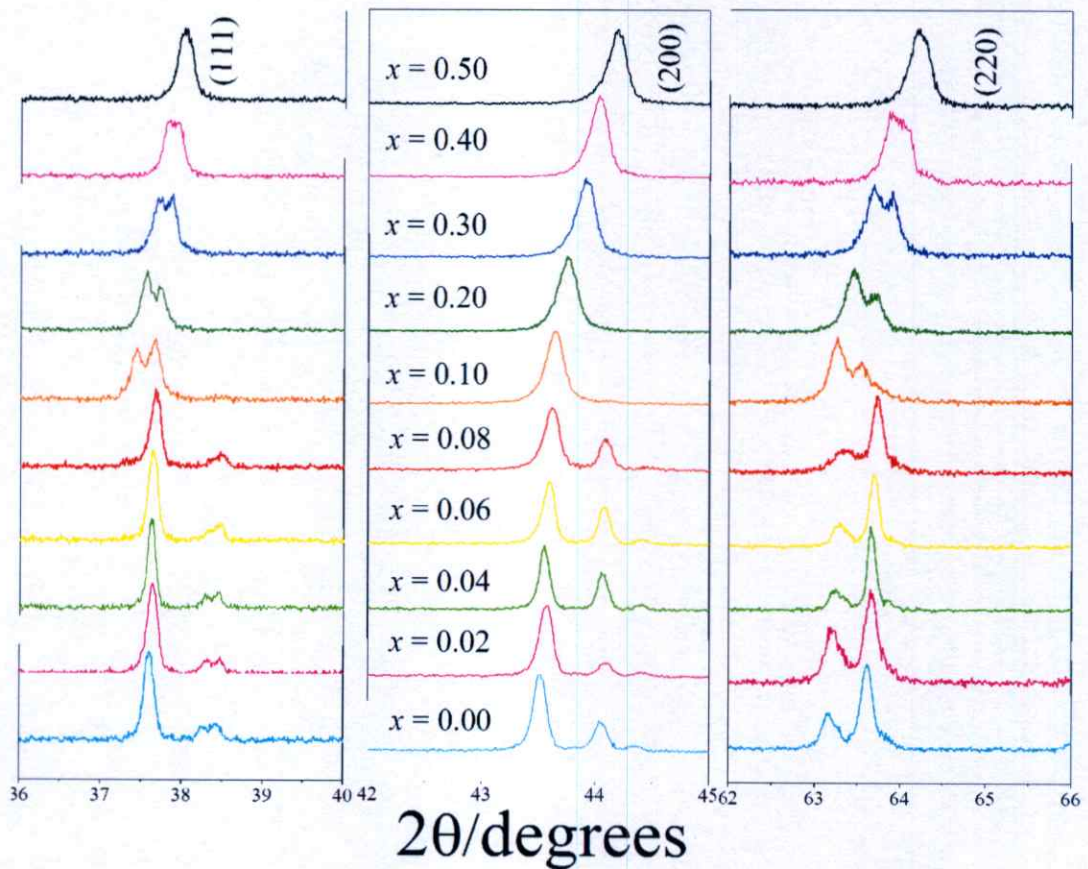
#### 4.1.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิก PZ-PNN

หลังจากที่ทำการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ทุกสัดส่วนองค์ประกอบแล้ว ทำการเลือกเซรามิกที่มีความหนาแน่นมากที่สุดของทุกสัดส่วน องค์ประกอบมาตรวจสอบ โครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ดัง แสดงในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 แสดงรูปแบบการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)$  PZ- $x$ PNN

จากรูปที่ 4.10 พบว่าลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)$ PZ- $x$ PNN ทุกสัดส่วนองค์ประกอบมีลักษณะคล้ายคลึงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกในระบบ  $(1-x)$ PZ- $x$ PNN แต่มีรูปแบบที่เด่นชัดกว่ามาก โดยเซรามิก PZ มีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับข้อมูลของสารประกอบเลดเซอร์โคเนต (PZ) ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น  $\text{PbZrO}_3$  ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 75-1607 ซึ่งมีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก และมีพีคที่มีความเข้มสูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งของค่า  $2\theta$  เป็น 30.549 30.357 และ 54.057 ตามลำดับ มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ที่  $a = 5.884 \text{ \AA}$   $b = 11.768 \text{ \AA}$  และ  $c = 8.22 \text{ \AA}$  เมื่อเพิ่มสัดส่วนของเลดนิเกิลไนโอเบต (PNN) มากขึ้น รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)$ PZ- $x$ PNN จะใกล้เคียงกับข้อมูลของสารประกอบเลดนิเกิลไนโอเบต (PNN) ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น  $\text{Pb}(\text{Ni}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})\text{O}_3$  ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 34-0103 ซึ่งมีโครงสร้างแบบคิวบิกเสมีออน และมีพีคที่มีความเข้มสูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งของค่า  $2\theta$  เป็น 31.377 55.850 และ 45.013 ตามลำดับ มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ที่  $a = 4.0308 \text{ \AA}$  มากขึ้นตามลำดับ หรืออาจจะสรุปได้ว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)$ PZ- $x$ PNN นั้นจะเลื่อน (Shift) ไปจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเลดเซอร์โคเนต (PZ) ไปยังรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเลดนิเกิลไนโอเบต (PNN) ตามปริมาณของเลดนิเกิลไนโอเบต (PNN) ที่เพิ่มขึ้น



**รูปที่ 4.11** รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ  $(1-x)$  PZ- $x$ PNN ที่มีการเลื่อน (Shift) ของพีค

จากรูปที่ 4.11 เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ  $(1-x)$  PZ- $x$ PNN ที่ระนาบ (200) พบว่าที่  $x = 0.00$  (PZ) พีคมีการแยกออกเป็น 2 พีค เนื่องจากว่าที่  $x = 0.00$  หรือ PZ นั้นมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โทโรมบิก คือ ด้าน a b และ c ของผลึกไม่เท่ากัน ระยะห่างระหว่างระนาบมีค่าต่างกัน ส่งผลให้เมื่อทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้พีคที่มีการแยกเป็น 2 พีค ดังรูปที่ 4.11 [55] นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อ  $x = 0.02$  ถึง 0.08 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (200) มีลักษณะการแตกของพีคเช่นเดียวกับ PZ จึงสามารถสรุปได้ว่าสารประกอบ PZ-PNN ที่  $x = 0.00$  ถึง 0.08 มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โทโรมบิก เมื่อ  $x = 0.10$  ถึง 0.40 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ 200 นั้นเป็นพีคเดียว แต่มีการแตกของพีคที่ระนาบ (111) และ (220) แสดงว่าสารประกอบ PZ-PNN ที่  $x = 0.10$  ถึง 0.40 มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบรอมโบฮีดรอล คือ มีด้าน a b และ c เท่ากัน มุม  $\alpha$   $\beta$  และ  $\gamma$  เท่ากัน แต่ไม่เท่ากับ 90 องศา จึงส่งผลให้เมื่อทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พีคที่ระนาบ (111) และ (220) มีการแยกออกเป็น 2 พีค ส่วนที่  $x = 0.50$  นั้นไม่มีการแตก

ของพีคใดเลย แสดงว่าสารประกอบ PZ-PNN ที่  $x = 0.50$  ได้มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของผลึกจากรวมโบฮีตรอลไปเป็นคิวบิกเสมือนเรียบร้อยแล้ว (มีด้าน a b และ c เท่ากัน ระยะห่างระหว่างระนาบมีค่าเท่ากัน ทำให้เมื่อตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะปรากฏเพียงพีคเดียว) [55]

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.11 พบว่าพีคมีการเลื่อน (Shift) จากตำแหน่งที่มีค่า  $2\theta$  น้อยไปยังตำแหน่งที่มีค่า  $2\theta$  มาก เนื่องจากในระบบของเซรามิก PZ-PNN นั้นเป็นสารประกอบเพอร์รอฟ สไกต์ที่มีโครงสร้างเป็น  $ABO_3$  โดยที่ตำแหน่งของ A (A-site) เป็นไอออนของเลดออกไซด์ ( $Pb^{2+} = 1.630\text{\AA}$ ) และที่ตำแหน่งของ B (B-site) เป็นนิกเกิลไอออน ( $Ni^{2+}$ ) ในโอเบียมไอออน ( $Nb^{5+}$ ) เซอร์โคเนียมไอออน ( $Zr^{4+}$ ) รัศมีไอออนเฉลี่ยของตำแหน่ง B (B-site) ในสารประกอบเพอร์รอฟ สไกต์ระบบ  $(1-x)PZ-xPNN$  ทุกสัดส่วนองค์ประกอบสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.1 โดยรัศมีไอออนของนิกเกิลไอออน ( $Ni^{2+}$ ) ในโอเบียมไอออน ( $Nb^{5+}$ ) และเซอร์โคเนียมไอออน ( $Zr^{4+}$ ) คือ 0.830 0.780 และ 0.86 ตามลำดับ [56] ผลการคำนวณรัศมีไอออนเฉลี่ยที่ตำแหน่ง B (B-site) แสดงในตารางที่ 4.6

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

จากสมการที่ 4.1 ทำให้ทราบว่า การเพิ่มปริมาณของเลดนิกเกิลในโอเบตส่งผลให้ขนาดรัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง B (B-site) เล็กลง สืบเนื่องมาจากรัศมีไอออนขนาดเล็กของนิกเกิลในโอเบตไอออน ( $Ni_{1/3}Nb_{2/3}$ )<sup>4+</sup> ( $r = 0.79\text{\AA}$ ) เข้าไปแทนที่เซอร์โคเนียมไอออน ( $Zr^{4+}$ ) ( $r = 0.86\text{\AA}$ ) นอกจากนี้รัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง B (B-site) ยังมีอิทธิพลต่อค่าแลตติสพารามิเตอร์ด้วย เพราะถ้ารัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง B (B-site) เล็กลง จะส่งผลให้ปริมาตรของหน่วยเซลล์ลดน้อยลงด้วยเช่นกัน เมื่อปริมาตรของหน่วยเซลล์ลดน้อยลงแสดงว่าค่าแลตติสพารามิเตอร์ลดลงด้วยตามลำดับ เป็นผลให้พีคมีการเลื่อน (Shift) จากตำแหน่งที่มีค่า  $2\theta$  น้อยไปยังตำแหน่งที่มีค่า  $2\theta$  มาก จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตติสพารามิเตอร์กับค่ามุม  $2\theta$  ในสมการที่ 4.2

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

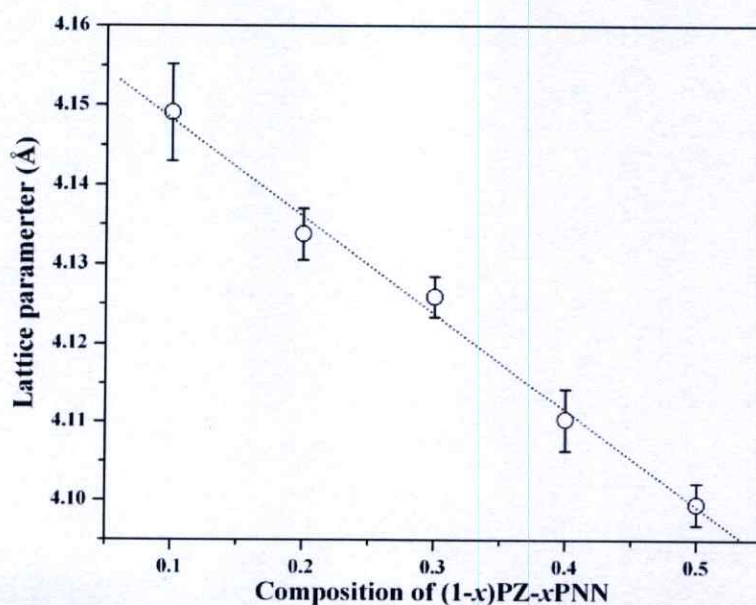
จากสมการที่ 4.2 สามารถหาค่าแลตติสพารามิเตอร์ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ (1-x)PZ-xPNN ดังแสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 แสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ (1-x)PZ-xPNN

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

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

ส่วนรูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตติสพารามิเตอร์ที่หาได้ กับสัดส่วนองค์ประกอบ



รูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตติสพารามิเตอร์กับสัดส่วนองค์ประกอบ

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.12 พบว่าปริมาณของเลดนิเกิลไนโอเบต (PNN) ที่เพิ่มขึ้นมีผลให้ค่าแลตติสพารามิเตอร์ลดลง เนื่องจากการแทนที่ของไอออนเซอร์โคเนียม ( $Zr^{4+}$ ) ด้วยไอออนของ  $(Ni_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$  ตามกฎของวีการ์ด์ (Vegard rule) ส่งผลให้หน่วยเซลล์ (unit cell) มีปริมาตรลดลงจาก  $71.42 \text{ \AA}$  ไปที่  $68.87 \text{ \AA}$  เมื่อเลดนิเกิลไนโอเบต (PNN) หรือค่า  $x$  เพิ่มขึ้นจาก 0.1 ถึง 0.5 ซึ่งได้แสดงรายละเอียดในตารางที่ 4.6 [55]

ความสามารถในการจัดเรียงอะตอมเพื่อประกอบเป็นโครงผลึกเพอโรฟสไกต์บอกได้ด้วยค่า tolerance factor ( $t$ ) [57] ซึ่งหาได้จากสมการที่ 4.3 โดยที่  $r_A$ ,  $r_B$  และ  $r_O$  คือ รัศมีไอออนของไอออน A B และ O ตามลำดับ ผลการคำนวณค่า Tolerance factor แสดงในตารางที่ 4.6

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

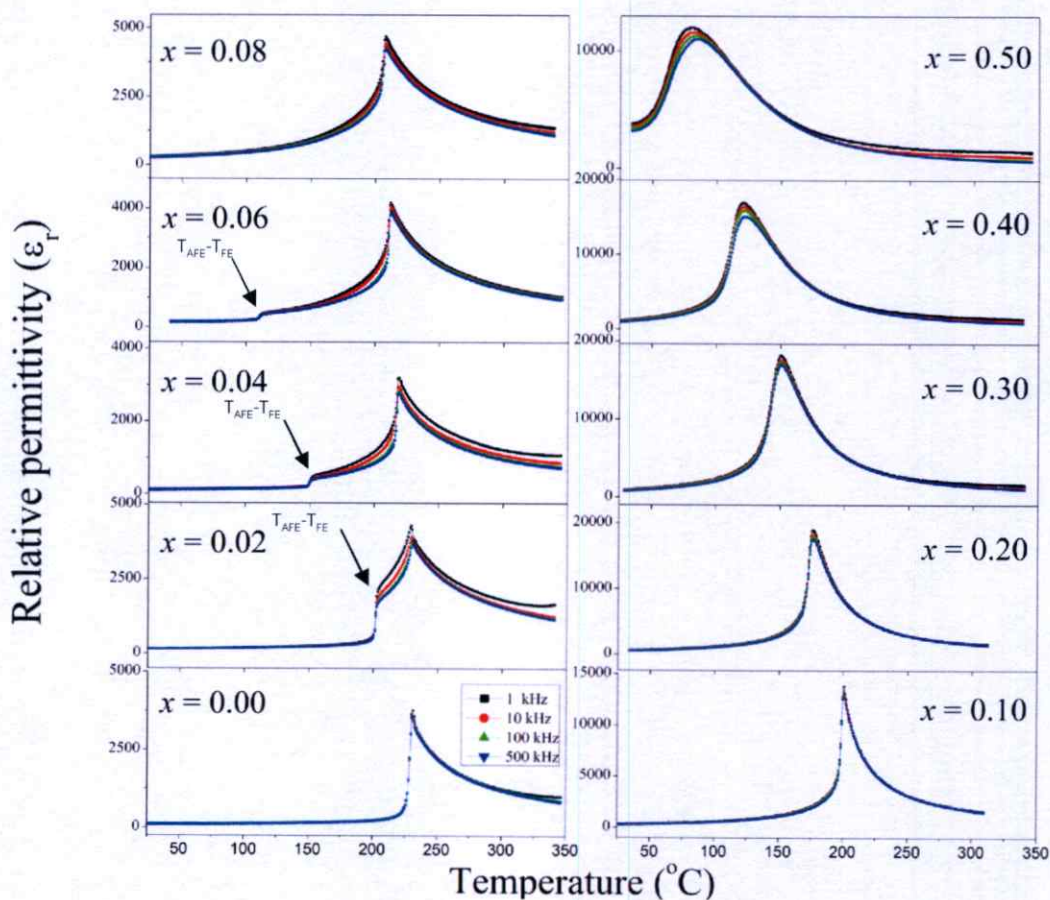
\*\*\*ค่า Tolerance factor จะอยู่ระหว่าง 0.8 ถึง 1.05\*\*\*

จากการพิจารณาผลการคำนวณค่า Tolerance factor ในตารางที่ 4.2 พบว่าค่า Tolerance factor เพิ่มขึ้น เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของเลดไนโอเบต (PNN) หรือค่า  $x$  โดยค่า Tolerance factor ที่เพิ่มขึ้นนั้นจะมีค่าเข้าใกล้ 1 มากขึ้นตามลำดับ สำหรับค่า Tolerance factor ที่มีค่าเท่ากับ 1 เป็นค่าที่ดีที่สุดในการจัดเรียงอะตอมซึ่งเป็นค่าในอุดมคติ ที่ค่า Tolerance factor น้อย ส่งอิทธิพลให้รัศมีอะตอมมีค่าน้อยเช่นกัน จากความสัมพันธ์ในสมการที่ 4.3 เมื่อรัศมีอะตอมมีค่าน้อยส่งผลให้การจัดเรียงอะตอมภายในโครงผลึกเพอโรฟสไกต์ไม่แข็งแรง เนื่องจากอะตอมมีขนาดเล็กแรงในการยึดเหนี่ยวภายในโครงผลึกเพอโรฟสไกต์จึงลดลง ส่วนที่ค่า Tolerance factor มากกว่า 1 ส่งผลให้รัศมีอะตอมมีค่ามาก เมื่อรัศมีอะตอมมีค่ามากส่งผลให้การจัดเรียงอะตอมภายในโครงผลึก เพอโรฟสไกต์ไม่แข็งแรงเช่นกัน เนื่องจากอะตอมมีขนาดใหญ่ทำให้เกิดแรงผลึกภายในโครงผลึกเพอโรฟสไกต์

จากความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเลดไนโอเบต (PNN) หรือค่า  $x$  ที่เพิ่มขึ้นกับค่า Tolerance factor แสดงให้ทราบว่าเซรามิกในระบบ  $(1-x)PZ-xPNN$  จะมีความเป็นคูบิกเพิ่มขึ้น (มีความเป็นคูบิกเสมือนลดลง) เมื่อปริมาณเลดไนโอเบตเพิ่มขึ้นตามลำดับ [55]

#### 4.1.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก

เมื่อเตรียมเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ ได้อย่างเหมาะสมแล้ว นำเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ทุกสัดส่วนองค์ประกอบมาตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 1 10 100 และ 500 กิโลเฮิร์ตซ์ โดยเริ่มทำการตรวจวัดจากอุณหภูมิ 25°C ถึง 350°C ดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก PZ-PNN

จากรูปที่ 4.13 พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะมีค่าคงที่จากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิประมาณ 225°C จากนั้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะสูงขึ้นอย่างฉับพลันถึงประมาณ 4900 ที่อุณหภูมิประมาณ 235°C ซึ่งก็คืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) โดยเปลี่ยนจากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก และหลังจากอุณหภูมินี้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะลดลงอย่างรวดเร็วตามกฎของคูรี-ไวส์ ( $\epsilon_r = \frac{C}{(T - T_0)}$ )

การเพิ่มขึ้นของสัดส่วนองค์ประกอบ PNN ส่งผลให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นต่ำลง เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ PNN เพิ่มขึ้น ดังปรากฏในสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.02$   $0.04$  และ  $0.06$  ที่  $200$   $150$  และ  $105^\circ\text{C}$  ตามลำดับ โดยที่อุณหภูมิดังกล่าวเซรามิกทั้ง 3 มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ 2250 1240 และ 650 ตามลำดับ อย่างไรก็ตามไม่พบอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกในสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.08$

อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก จะลดลงอย่างมีนัยสำคัญด้วยอัตราการลดลง  $22.5^\circ\text{C}$  ต่อร้อยละโดยโมล PNN ที่เติมลงใน PZ ซึ่งคาดว่าจะพบอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกของสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.08$  ประมาณ  $64^\circ\text{C}$  แต่กลับไม่ปรากฏอุณหภูมิดังกล่าว ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกในเซรามิกระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  จะปรากฏในสัดส่วนองค์ประกอบ  $x < 0.08$  เท่านั้น

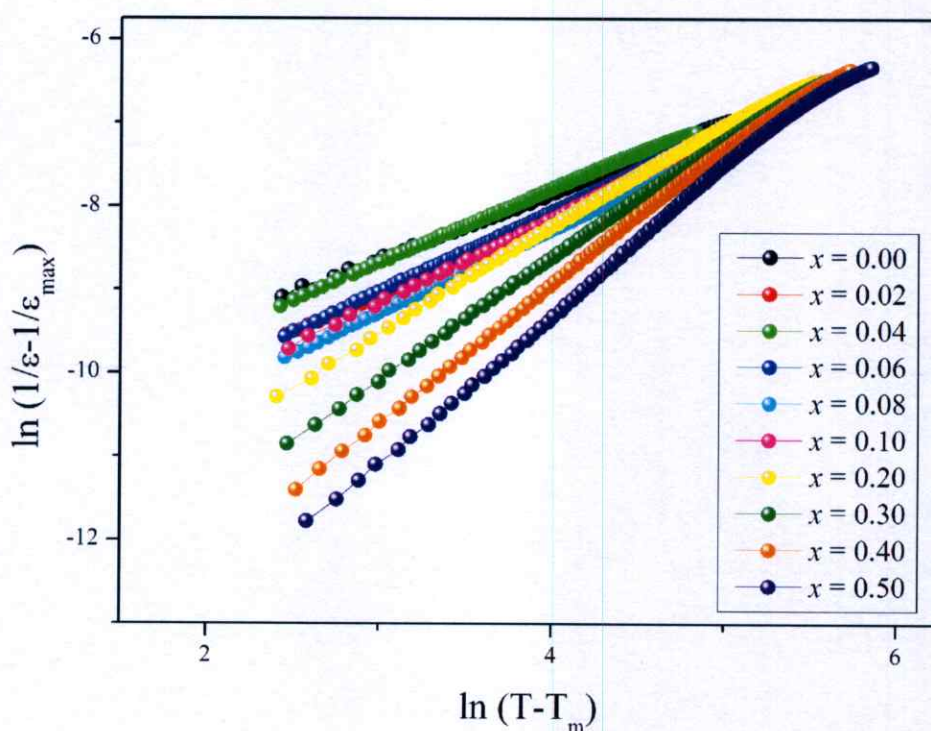
สำหรับที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x \geq 0.10$  พบว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ PNN เพิ่มขึ้นลักษณะของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิจะมีความใกล้เคียงกับกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิของสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกมากขึ้นตามลำดับ คือ กราฟจะมีลักษณะของฐานกว้างมากขึ้น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

จากทฤษฎีอุณหภูมิและการเปลี่ยนเฟสนั้น [58, 19] กล่าวว่าสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่เหนืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสนั้นจะเป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์ โดยที่เหนืออุณหภูมินั้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารจะลดลงจนต่ำกว่าค่าสภาพยอมในสุญญากาศ แต่สำหรับสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะอธิบายได้ตามสมการดังนี้

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{r,\max}} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\epsilon_{r,\max} \delta^\gamma} \quad (4.4)$$

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

$$\ln\left(\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_{r,\max}}\right) = \gamma \ln(T - T_m) - (\gamma \ln \delta + \ln 2\varepsilon_{r,\max}) \quad (4.5)$$



**รูปที่ 4.14** กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln\left(\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_{r,\max}}\right)$  และ  $\ln(T - T_m)$  ของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN

จากสมการที่ 4.5 จะเป็นสมการเส้นตรงเมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln\left(\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_{r,\max}}\right)$  และ  $\ln(T - T_m)$  จากข้อมูลค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ดังรูปที่ 4.13 นั้น

จะสามารถหาความสัมพันธ์ดังสมการที่ 4.5 โดยสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{r,\max}}\right)$  และ  $\ln(T - T_m)$  ซึ่งจะได้กราฟเส้นตรงดังรูปที่ 4.14 จากกราฟพบว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นนั้นจะส่งผลให้ความชันของกราฟเพิ่มขึ้นในอัตราส่วนที่ใกล้เคียงกันอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งความชันของเส้นกราฟนั้นจะเป็นค่า  $\gamma$  จากนั้นก็นำค่า  $\gamma$  มาคำนวณหาค่า  $\delta$  ตามสมการที่ 4.5 ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.7 จากผลการคำนวณนี้ ค่า  $\gamma$  นั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นบ่งบอกถึงการมีพฤติกรรมเข้าใกล้พฤติกรรมของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์มากขึ้นตามการเพิ่มสัดส่วนองค์ประกอบความเข้มข้น และค่า  $\delta$  จะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มสัดส่วนองค์ประกอบความเข้มข้นเช่นกัน แสดงถึงการกระจายของฟิสิกสภาพยอมสัมพัทธ์ โดยลักษณะฟิสิกจะกว้างขึ้นตามสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจะสัมพันธ์กับข้อมูลลักษณะของกราฟที่ในรูปที่ 4.13

ตารางที่ 4.7 แสดงสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN

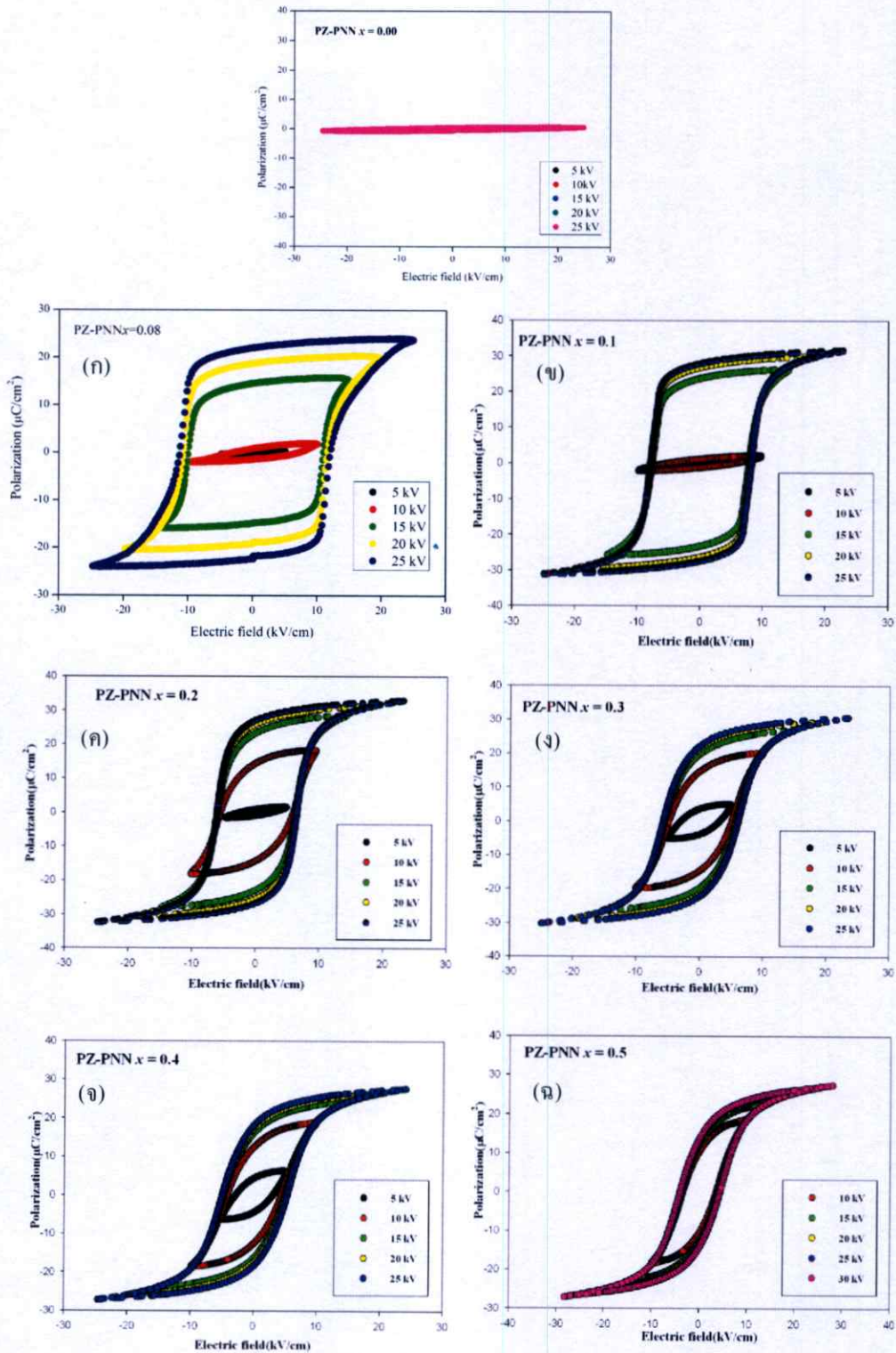
ส่วนประกอบ	$T_m$ (°ซ)	$\epsilon_{r,\max}$	$\delta$	$\gamma$
$x = 0.00$	235	4900	12.62	0.85
$x = 0.02$	230	3920	14.02	0.86
$x = 0.04$	220	2960	30.69	0.91
$x = 0.06$	213	4060	20.74	0.98
$x = 0.08$	208	4450	24.05	1.00
$x = 0.10$	200	13000	7.95	1.07
$x = 0.20$	175	9400	15.10	1.21
$x = 0.30$	155	15000	16.31	1.39
$x = 0.40$	123	16000	22.00	1.57
$x = 0.50$	80	15000	30.34	1.70

จากตารางที่ 4.7 พบว่าสารที่มีสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ( $x=0.00-0.08$ ) นั้นจะให้ค่า  $\gamma$  ที่ต่ำกว่า 1 แสดงว่าสารที่มีสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะไม่สามารถอธิบายความสัมพันธ์ตามกฎของคูรี-ไวส์ได้ด้วยค่า  $\gamma$

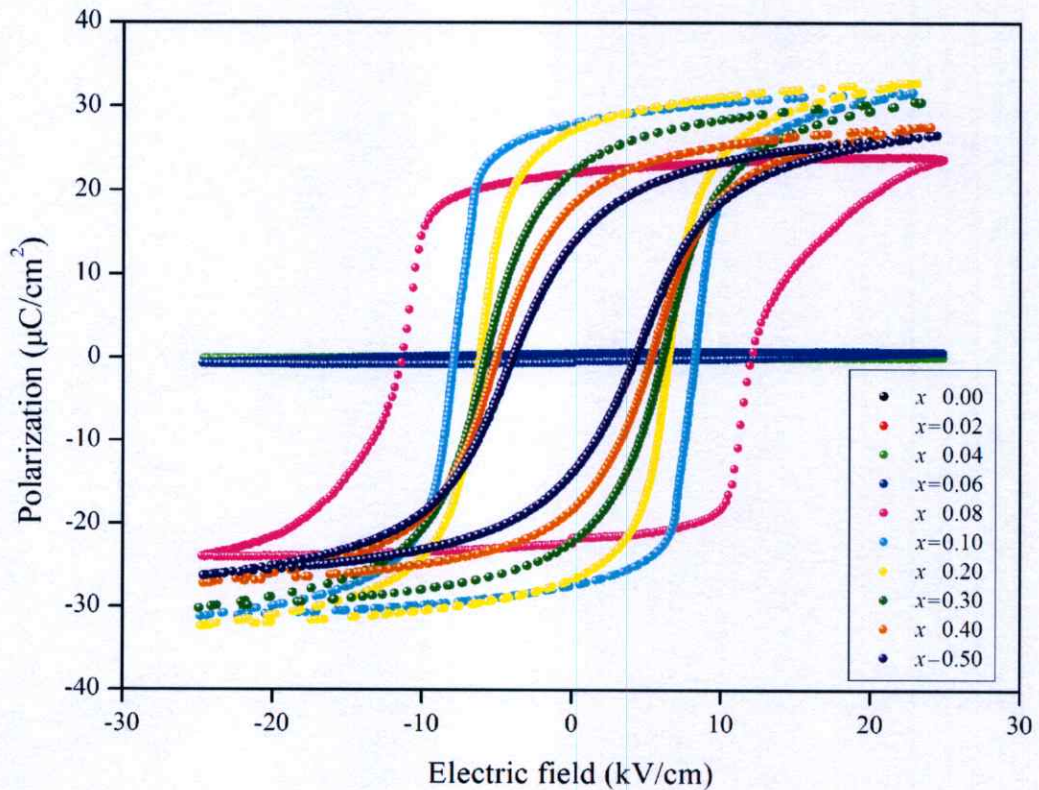
#### 4.1.6 ผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

ในงานวิจัยนี้ทำการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยการวัดวงวนฮิสเทอเรซิสซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ได้รับและค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นมา ดังรูปที่ 4.17 แสดงผลกระทบของศักย์ไฟฟ้าต่อลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิก PZ-PNN ในสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  และ  $x = 0.008$  ถึง  $0.50$  โดยเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นพบว่าลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิกแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ( $P_s$ ) และค่าสนามบังคับ ( $E_c$ ) จะพบว่ามีเปลี่ยนแปลงในลักษณะที่คล้ายคลึงกัน โดยเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้ขนาดของฮิสเทอเรซิสรูปใหญ่ขึ้นเนื่องจากค่าโพลาริเซชันอิ่มตัวและค่าโพลาริเซชันคงเหลือเพิ่มขึ้น แต่ค่าสนามไฟฟ้าบังคับนั้นค่อนข้างคงที่ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำ (5 กิโลโวลต์) จะเหนี่ยวนำให้เกิดการโพลาริเซชันได้น้อยจึงทำให้เห็นลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสที่ค่อนข้างเล็ก และเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าจะทำให้เหนี่ยวนำให้เกิดโพลาริเซชันมากขึ้นจนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสจะเริ่มคงที่ (25 กิโลโวลต์) เพราะที่ศักย์ไฟฟ้าค่านี้อาจจะทำให้เกิดการโพลาริเซชันจนเกือบทั้งหมด [59]

จากรูปที่ 4.15 แสดงอิทธิพลของสัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  ต่อลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิส พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  ถึง  $0.06$  ไม่สามารถแสดงลักษณะของดับเบิลวงวนฮิสเทอเรซิสได้ เนื่องจากค่าสนามไฟฟ้าวิกฤตที่ทำให้สารแอนติเฟอร์โรเกิดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZ สูงถึง 200 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร [60] แต่ในงานวิจัยนี้ทำการให้สนามไฟฟ้าสูงสุดถึงแค่ 25 กิโลโวลต์ ส่งผลให้ค่าสนามไฟฟ้าไม่เพียงพอต่อการกลับทิศทางของโดเมนภายในเซรามิก PZ และถ้ามีการให้สนามไฟฟ้ามากเกินไปค่าสนามไฟฟ้าวิกฤตก็จะส่งผลให้เซรามิกที่เตรียมเกิดการแตก อย่างไรก็ตามที่ตั้งแต่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.08$  ขึ้นไปสามารถแสดงลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสได้ โดยวงวนฮิสเทอเรซิสจะมีลักษณะเล็กและแคบลง โดยค่าโพลาริเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าจะลดลงอย่างเห็นได้ชัด ส่วนค่าโพลาริเซชันอิ่มตัวนั้นจะมีแนวโน้มที่จะลดลง เนื่องจากค่าโพลาริเซชันอิ่มตัวของเซรามิกสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.10$  จะน้อยกว่าสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.20$  ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจาก PNN นั้นเป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกลักษณะของฮิสเทอเรซิสรูปของ PNN จะมีค่าโพลาริเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าบังคับต่ำ ดังนั้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN ขึ้นจะส่งผลให้ค่าโพลาริเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าบังคับของระบบลดลง



รูปที่ 4.15 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอริซิสของเซรามิก PZ-PNN แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ ความเข้มข้น โดยทำการตรวจสอบพร้อมกับเปลี่ยนแปลงที่ศักย์ไฟฟ้า



รูปที่ 4.16 แสดงการเปลี่ยนแปลงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสเซรามิก PZ-PNN เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เปลี่ยนแปลง

จากรูปที่ 4.16 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในเซรามิกระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  มีการเปลี่ยนแปลงจากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ( $x = 0.00$  ถึง  $0.06$ ) ไปเป็นสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยลักษณะของวงวนเฟอร์โรอิเล็กทริกฮิสเทอเรซิสจะมีลักษณะที่แคบมากขึ้น เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้น [9k,]efy[

Jim และคณะ [61] หาความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว และค่าโพลาริเซชันปราศจากสนามไฟฟ้าบังคับ ได้ตั้งสมการ 4.6 ซึ่งลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสในอุดมคติจะมีค่า  $R_{sq}$  เท่ากับ 2

$$R_{sq} = \frac{P_r}{P_s} + \frac{P_{1,IEc}}{P_r} \quad (4.6)$$

โดยที่  $R_{sq}$  คือ ลักษณะความเป็นสี่เหลี่ยมของวงวนฮิสเทอเรซิส

(Squareness of hysteresis loop)

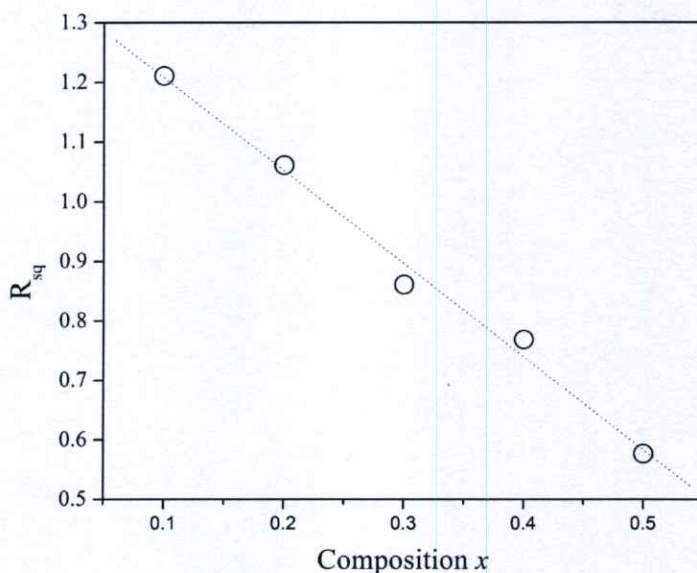
$P_r$  คือ ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (Remanent polarization)

$P_s$  คือ ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (Saturation polarization)

$P_{1.1E_c}$  คือ ค่าโพลาริเซชันที่สนามไฟฟ้าเท่ากับ 1.1

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

ในรูปที่ 4.17 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิส ( $R_{sq}$ ) กับสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN



รูปที่ 4.17 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิส ( $R_{sq}$ ) กับสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN

ตารางที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันกับสัดส่วนองค์ประกอบ PNN

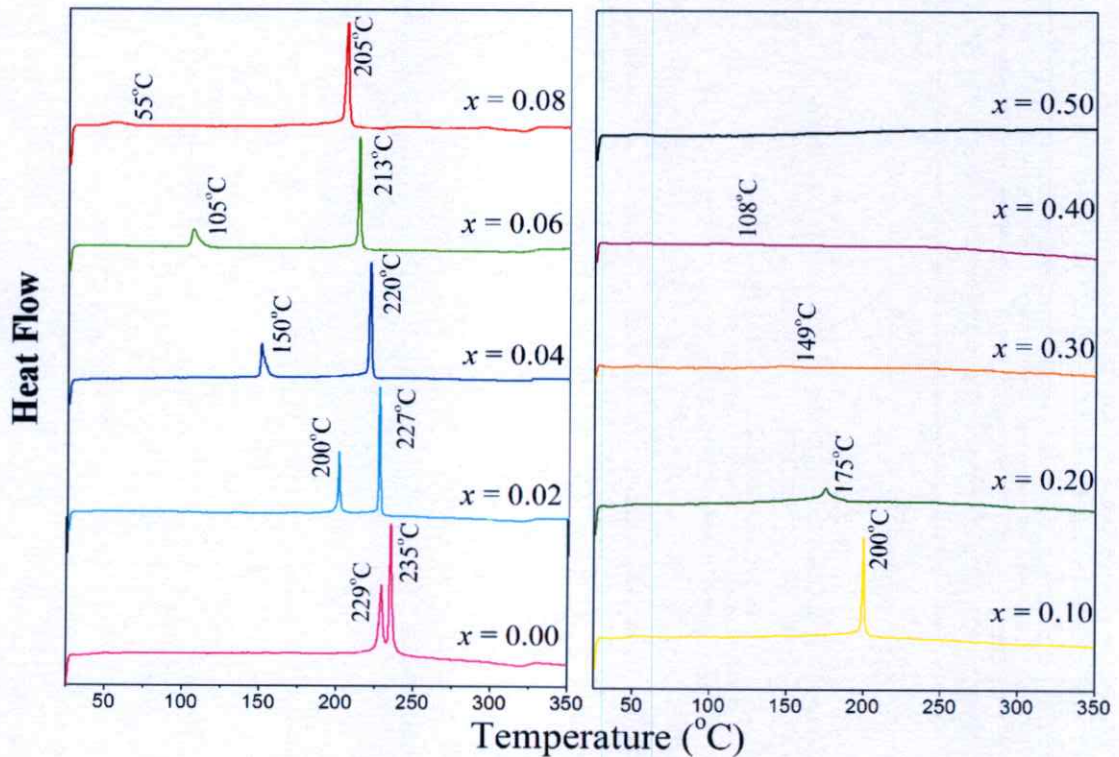
ส่วนประกอบ	$P_s$ ( $\mu\text{C cm}^{-2}$ )	$P_r$ ( $\mu\text{C cm}^{-2}$ )	$E_c$ ( $\text{kV cm}^{-1}$ )	$R_{sq}$
0.08	23.8	22.1	11.7	1.90
0.10	31.7	27.8	8.0	1.87
0.20	32.8	26.9	6.3	1.85
0.30	30.6	22.1	5.9	1.67
0.40	27.6	18.1	5.1	1.63
0.50	26.6	13.6	4.0	1.42

จากรูปที่ 4.17 และตารางที่ 4.8 พบว่าเมื่อปริมาณของ PNN เพิ่มสูงขึ้น ค่าความเป็นสี่เหลี่ยมของวงวนฮิสเทอเรซิสจะลดลงตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูปที่ 4.15 เห็นที่เป็นเช่นนี้

เพราะการเพิ่มปริมาณของ PNN เปรียบเสมือนการเพิ่มปริมาณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์

#### 4.1.7 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) เพื่อเป็นการยืนยันอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ดังแสดงในรูปที่ 4.18



รูปที่ 4.18 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Heat Flow กับอุณหภูมิ ของเซรามิก

(1-x)PZ-xPNN

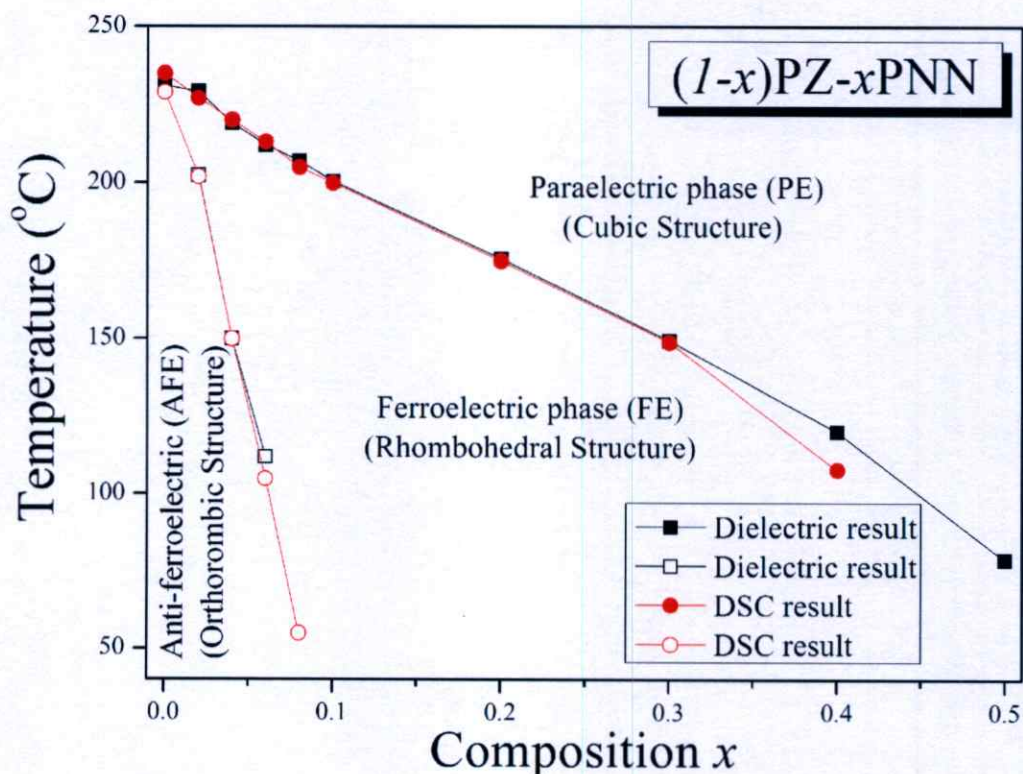
จากรูปที่ 4.18 พบว่าเซรามิก (1-x)PZ-xPNN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  ถึง 0.08 มีพิกัดจุดพลังงานความร้อนเกิดขึ้น 2 พิก โดยที่อุณหภูมิต่ำเป็นอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และที่อุณหภูมิสูงคืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก ซึ่งในผลึกเชิงเดี่ยว PZ แสดงพิกัดจุดพลังงานความร้อน 2 พิก ที่ 230 และ 215°ซ ซึ่งเป็นอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก ตามลำดับ [61, 62]

นอกจากนี้ยังพบอีกว่าพื้นที่ใต้กราฟของพิกัดพลังงานความร้อนทั้ง 2 ของเซรามิก  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  ถึง  $0.08$  ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งปริมาณพื้นที่ใต้กราฟบ่งบอกถึงพลังงานการเปลี่ยนแปลงเฟส เหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากปริมาณสัดส่วนองค์ประกอบ PNN ที่เพิ่มขึ้นนั้น ส่งผลให้เสถียรภาพของโครงสร้างออร์โทโรมบิกในเซรามิก  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  ลดลง การแทนเซอร์โคเนียมไอออน  $(\text{Zr})^{4+}$  ด้วยนิกเกิลไนโอเบตไอออน  $(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$  ส่งผลถึงแรงยึดเหนี่ยวภายในโครงผลึกเพอโรฟสไกต์ของเลดไอออน  $(\text{Pb})^{2+}$  กับ เซอร์โคเนียมไอออน  $(\text{Zr})^{4+}$  และนิกเกิลไนโอเบตไอออน  $(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$  จึงเป็นการรบกวนระบบโครงสร้างทำให้สมมาตรมีการเปลี่ยนแปลง [63] ผลจากการรบกวนนี้เองทำให้เกิดรอมโบอิดรอลเฟร์โรอิเล็กทริกเฟสขึ้น เมื่อปริมาณสัดส่วนองค์ประกอบ PNN เพิ่มมากกว่าร้อยละ 8 Gotor และคณะ [64] ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแบเรียมไทเทเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ; BT) กับเอนทัลปี (Enthalpy) ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) พบว่าความเป็นเทอร์โกนอลของแบเรียมไทเทเนต (BT) ลดลงเมื่อเอนทัลปี (Enthalpy) ลดลง อย่างไรก็ตามการลดลงของเอนทัลปี (Enthalpy) ในงานวิจัยนี้ยังบ่งบอกถึงอัตราส่วนของเฟสเฟร์โรอิเล็กทริก และพาราอิเล็กทริก ในเซรามิก  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  อีกด้วย

#### 4.1.8 แผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PZ-xPNN}$

จากผลการทดสอบโครงผลึกของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก และผลของการตรวจสอบพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟส ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) สามารถสร้างแผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  ได้ดังรูปที่ 4.19

จากรูปที่ 4.19 พบว่าโครงผลึกของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากออร์โทโรมบิก เป็นรอมโบอิดรอล และเป็นคิวบิกเสมือน เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ PNN เพิ่มสูงขึ้น ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบ PNN กับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) นั้นมีความสัมพันธ์เชิงเส้น กล่าวคือ เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มสูงขึ้น อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จะลดลงตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นเฟร์โรอิเล็กทริก จากเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริก และเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  จะมีช่วงสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกกว้างมากขึ้น เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มสูงขึ้น



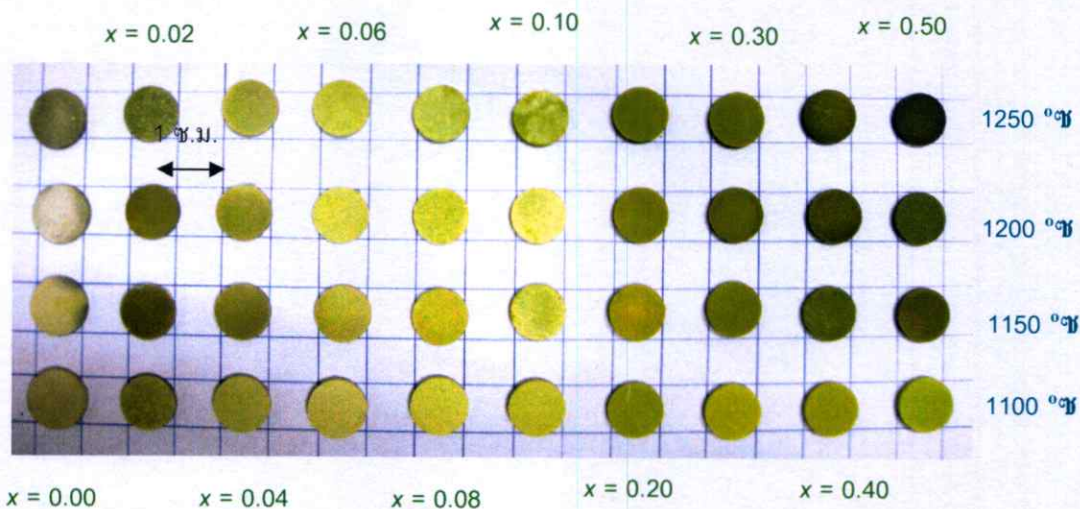
รูปที่ 4.19 แสดงแผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)PZ-xPNN$

## 4.2 ผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมเซรามิก PZ-PNN ด้วยกระบวนการรีแอคชัน-ซินเทอริง (Reaction sintering process)

### 4.2.1 ผลจากการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก PZ-PNN

ในงานวิจัยนี้เตรียมเซรามิก PZ-PNN ด้วยกระบวนการรีแอคชัน-ซินเทอริง (Reaction sintering process) โดยการนำผงผสม PZ-PNN ที่เตรียมได้มาทำการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดกลมและทำการเผาซินเตอร์ระหว่างอุณหภูมิ 1100°ซ ถึง 1250°ซ เป็นเวลา 4 6 8 และ 12 ชั่วโมง ซึ่งมีลักษณะดังรูปที่ 4.20 จะเห็นว่าโดยภาพรวมแล้วเซรามิกที่เตรียมได้นั้นมีลักษณะรูปร่างสมส่วน ไม่มีการบิดเบี้ยวหรือแตกร้าวในชิ้นงาน สำหรับเซรามิก PZ ( $x = 0.00$ ) มีสีเทาสม่ำเสมอ สำหรับเซรามิก PZ-PNN ที่สัดส่วนองค์ประกอบความเข้มข้นต่างๆจะมีสีเปลี่ยนแปลงไปจากสีเทา ( $x = 0.00$  0.02 0.04) ไปเป็นสีเหลืองอ่อน ( $x = 0.06$  0.08 0.10) เหลืองอมน้ำตาล ( $x = 0.20$  0.30) และเปลี่ยนไปเป็นสีเขียวอมเหลือง ( $x = 0.40$  0.50) ตามลำดับ โดยทุกสัดส่วนองค์ประกอบมีขนาดใกล้เคียงกัน เมื่อทำการพิจารณาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่มีต่อลักษณะทางกายภาพของเซรามิกพบว่า เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นสีของเม็ดเซรามิกจะเข้

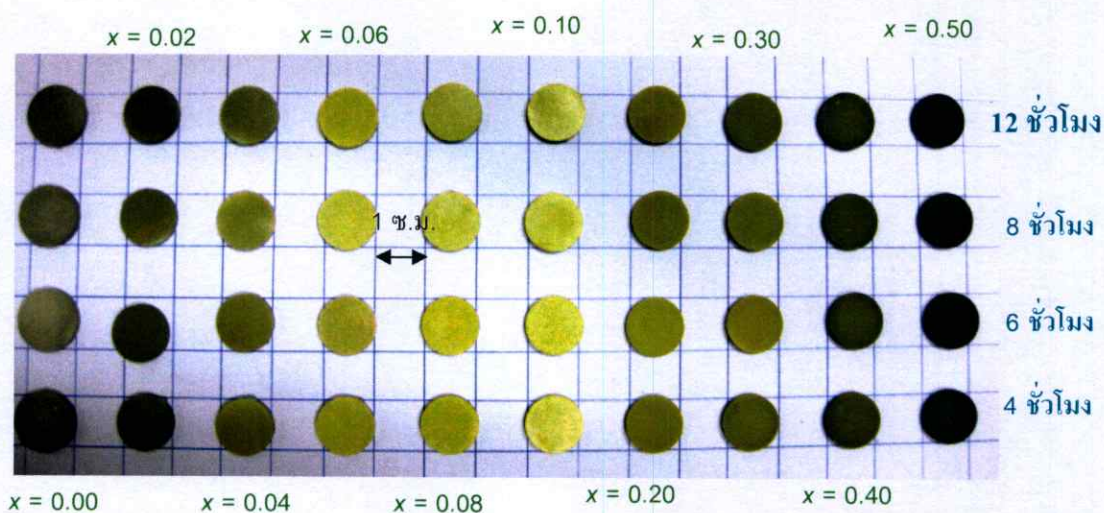
มมากขึ้น ผิวนิรามีก็จะเรียบและเป็นมันมากขึ้นตามลำดับ แต่ที่อุณหภูมิ 1250°C กลับพบว่าผิวนิรามีหยาบ ซึ่งอาจจะมีสาเหตุมาจากการใช้อุณหภูมิที่สูงจนทำให้ตะกั่วระเหย ส่งผลให้มีรูพรุนเกิดขึ้น [54] และเมื่อพิจารณาอิทธิพลของระยะเวลาที่ใช้ในการเผาพบว่า ระยะเวลาในการเผาซินเตอร์ที่นานขึ้นจะส่งผลให้ผิวนิรามีก็จะเรียบและเป็นมันมากขึ้นตามลำดับเช่นกัน ดังรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.20 แสดงลักษณะของเซรามิก PZ-PNN สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ หลังจากผ่านการอัดขึ้นรูปแล้วเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100°C ถึง 1250°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากนั้นนำเซรามิกที่เตรียมมาทำการตรวจสอบหาค่าความหนาแน่น ด้วยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส [52] และคำนวณออกมาเป็นร้อยละ โดยเปรียบเทียบกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎี ซึ่งคำนวณมาจากลักษณะหน่วยเซลล์ภายในโครงสร้างของสาร PZ และ PNN พบว่าจะได้ผลจากการตรวจสอบดังแสดงตารางที่ 4.9 ซึ่งบ่งบอกให้ทราบว่าในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาสามารถเตรียมเซรามิก PZ-PNN ที่มีค่าความหนาแน่นมากกว่าร้อยละ 90

จากผลการทดลองจะเห็นว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นนั้น ค่าความหนาแน่นที่ตรวจสอบได้จะคงที่ ซึ่งบ่งบอกถึงสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN นั้นไม่มีผลต่อค่าความหนาแน่น และอุณหภูมิการเผานั้นจะส่งผลต่อค่าความหนาแน่น โดยพบว่าการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ให้ค่าความหนาแน่นสูงสุด และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 1200°C ใช้เวลานานกว่า 8 ชั่วโมง ค่าความหนาแน่นจะมีแนวโน้มลดลง สาเหตุอาจเกิดจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผานั้นสูงและนานเกินไปจนทำให้ตะกั่วระเหย ที่อุณหภูมิประมาณ 888 °C [54] ส่งผลให้ความหนาแน่นน้อยกว่าความเป็นจริง จากผลการตรวจสอบนี้เองสรุปได้ว่าอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่เหมาะสมประมาณ 1200°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เนื่องจากได้ค่าความหนาแน่นสูงสุด



รูปที่ 4.21 แสดงลักษณะของเซรามิก PZ-PNN สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆหลังจากผ่านการอัดขึ้นรูปแล้วเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 4 6 8 และ 12 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.9 แสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก PZ-PNN ที่สภาวะอุณหภูมิซินเตอร์ ระยะเวลาการเผาซินเตอร์ และสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

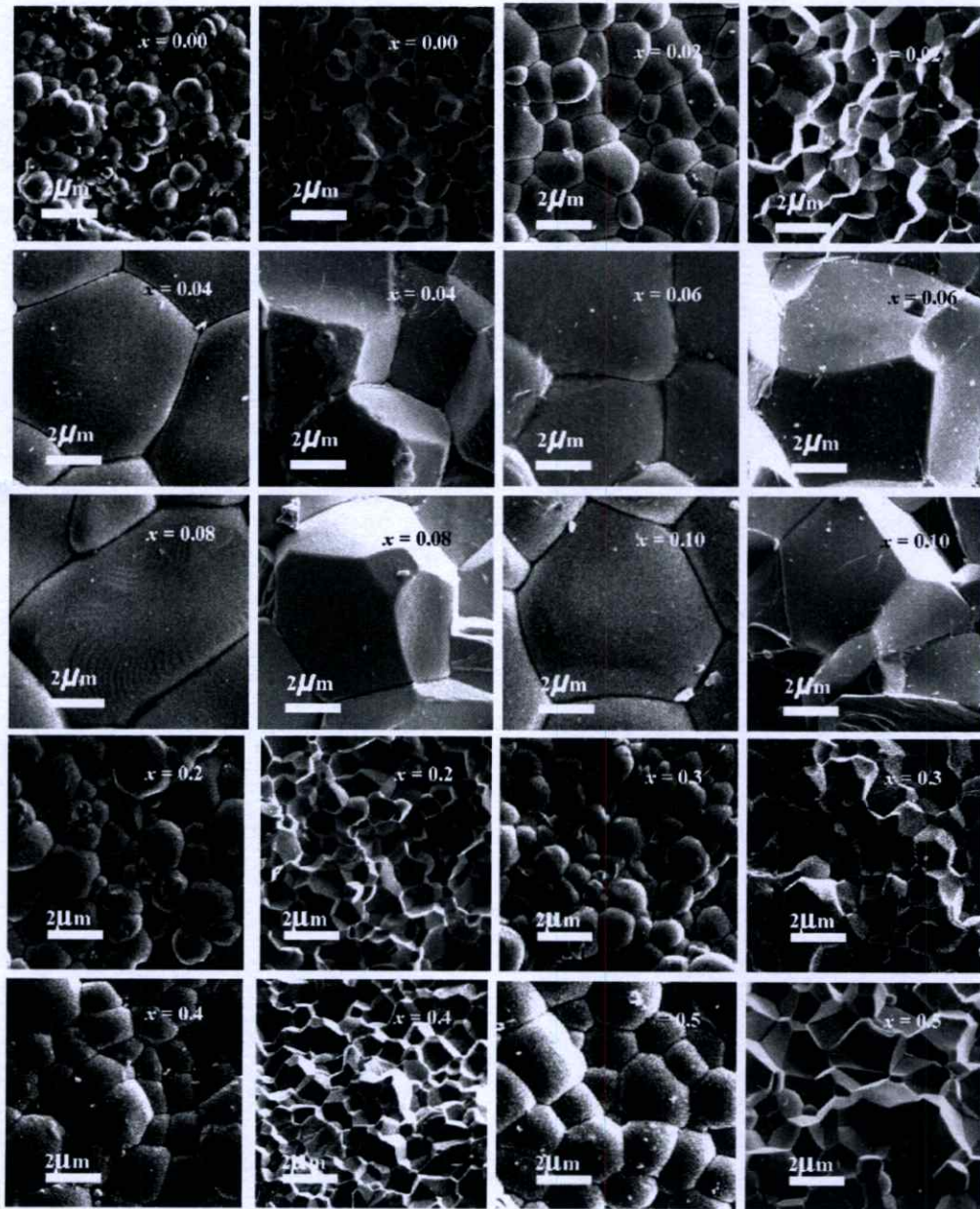
ส่วนประกอบ	ค่าความหนาแน่น (%) เมื่อใช้ระยะเวลาในการเผาซินเตอร์ 4 ชั่วโมง			
	1100 °ซ	1150 °ซ	1200 °ซ	1250 °ซ
$x = 0.00$	60.2	78.8	90.0	92.3
$x = 0.02$	72.8	82.4	84.6	89.3
$x = 0.04$	77.5	87.5	84.6	88.7
$x = 0.06$	78.7	87.8	85.2	87.5
$x = 0.08$	75.3	85.4	83.7	88.3
$x = 0.10$	80.5	81.9	83.6	86.4
$x = 0.20$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

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

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

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

จากนั้นตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของเซรามิก PZ-PNN โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังรูปที่ 4.22 ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวหน้าชิ้นงาน และภาพตัดตามขวางของเซรามิก PZ-PNN ในสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ โดยคำนวณด้วยวิธีนับช่วงตัดบนเส้นตรง (linear intercept) [50] ซึ่งเปรียบเทียบกับเส้นระยะที่มากับภาพถ่าย SEM ซึ่งขนาดเกรนเฉลี่ยที่คำนวณได้แสดงในตารางที่ 4.10 พบว่าเกรนของเซรามิก PZ ( $x = 0.00$ ) จะมีรูปร่างหลายเหลี่ยมมุมเกะตัวกันแน่นมีรูพรุนมากกว่าสัดส่วนอื่น โดยเกรนเฉลี่ยประมาณ 0.91 ไมโครเมตร ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.02$  เกรนมีการเรียงตัวที่ดีขึ้นขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้น 1.03 ไมโครเมตร สำหรับเซรามิก PZ-PNN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.04$  เกรนจะมีลักษณะทั้งหลายเหลี่ยมและค่อนข้างกลมผสมกันอยู่ ปราศจากเฟสไพโรคลอรั (Pyrochlore) ซึ่งผลึกมีลักษณะเหลี่ยมและมีสีเข้มเด่นกว่าเกรนรอบข้าง [53] ที่สัดส่วนองค์ประกอบนี้มีขนาดเกรนของ PZ-PNN มีขนาดใหญ่กว่าที่สัดส่วน  $x = 0.00$  และ  $x = 0.02$  มาก ซึ่งมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 5.63 ไมโครเมตร และขนาดเกรนเฉลี่ยของ PZ-PNN เพิ่มขึ้น เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นจนกระทั่งสัดส่วนองค์ประกอบของ  $x = 0.10$  สำหรับที่สัดส่วนองค์ประกอบตั้งแต่  $x = 0.20$  ถึง 0.50 นั้นจะมีลักษณะเกรนค่อนข้างกลมเหมือนกัน และปราศจากผลึกของไพโรคลอรั (Pyrochlore) เช่นกัน ขนาดเกรนเฉลี่ยค่อนข้างใกล้เคียงกัน ซึ่งการจัดเรียงตัวของเกรนที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.20$  ถึง 0.50 นั้นดีกว่าการจัดเรียงตัวของสัดส่วนองค์ประกอบที่กล่าวมาในข้างต้น



รูปที่ 4.22 แสดงลักษณะเกรนบนพื้นผิวของ  $(1-x)$  PZ- $x$ PNN เซรามิกแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1200^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

จากตารางที่ 4.10 พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $0.00 \leq x \leq 0.1$  นั้นขนาดเกรน จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PNN เพิ่มขึ้น แต่เมื่อปริมาณของ PNN เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 20 โดยโมลขนาดเกรนจะเล็กลงตามลำดับ ซึ่งการโตของเกรนที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $0.00 \leq x \leq 0.1$  นั้น เนื่องจากความเป็นระเบียบและความเสถียรของโครงสร้างผลึกของ PZ นั้นถูกรบกวนเมื่อมีการเจือไอออน  $\text{Ni}^{2+}$  และ  $\text{Nb}^{5+}$  ที่สัดส่วน

องค์ประกอบของ PNN ต่ำๆ ลงไปในระบบ ซึ่งแทนที่  $Zr^{4+}$  ด้วยไอออน  $Ni^{2+}$  และ  $Nb^{5+}$  นั้นจะทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนในผลึก (Oxygen vacancy) ทำให้ช่องว่างออกตะฮีดรอลที่เกิดจากออกซิเจนนั้นเกิดการผิดรูปไปซึ่งจะส่งผลกระทบต่อความเสถียรโครงสร้างผลึกของ PZ ทำให้เกิดการโตที่ผิดปกติของเกรน (Abnormal grain growth หรือ AGG) [65] แต่เมื่อปริมาณของ PNN เพิ่มสูงกว่าร้อยละ 10 โดยโมลสารประกอบ PZ-PNN นั้นจะเกิดเป็นสารละลายของแข็งได้โดยสมบูรณ์ โดยระบบผลึกนั้นจะเปลี่ยนจากออร์โทโรมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอลเมื่อปริมาณของ PNN เพิ่มขึ้น ซึ่งผลึกจะมีการโตตามปกติเช่นเดียวกับ PZ โดยผลที่ได้นี้สอดคล้องกับข้อมูลจาก XRD นอกจากนี้ผลที่ได้ยังคล้ายกับผลที่เกิดในระบบ  $(Pb_{1-x}Ba_x)ZrO_3$  [66] สำหรับขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกในระบบ PZ-PNN นั้นอยู่ในช่วง 0.91-6.76 ไมโครเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 แสดงผลการคำนวณขนาดเกรนที่เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบของ ส่วนประกอบ

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

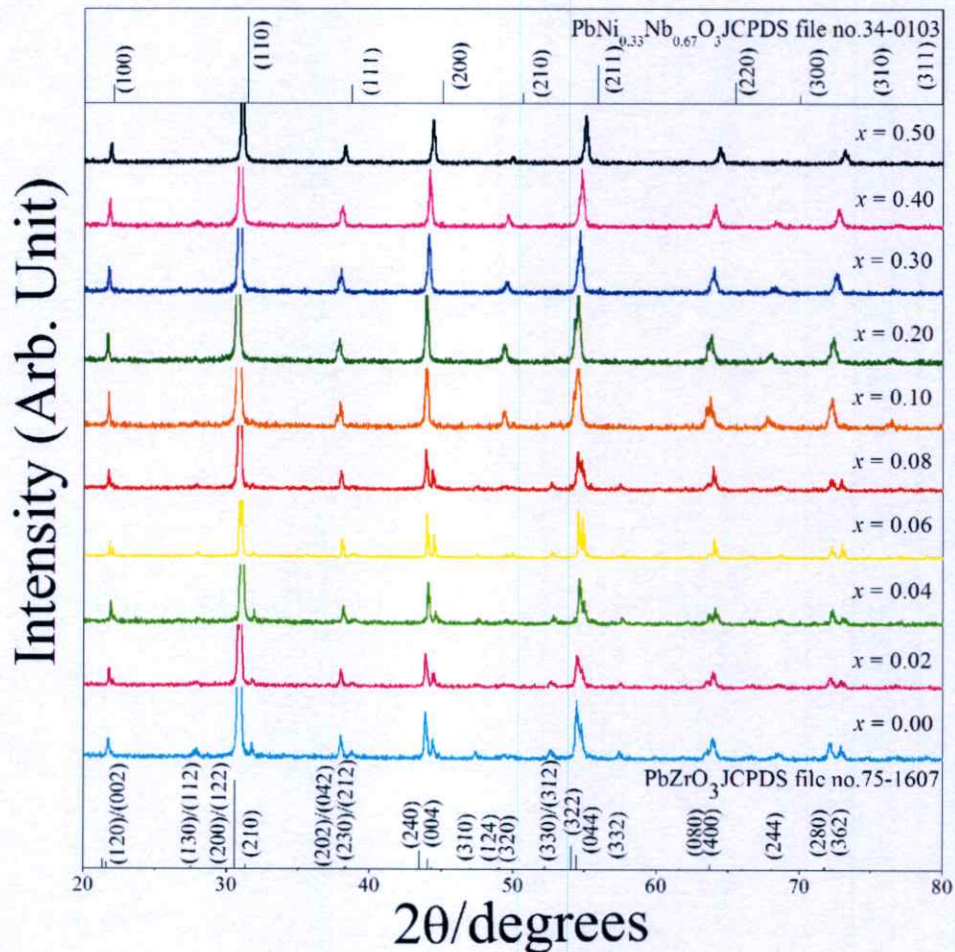
ตารางที่ 4.11 แสดงผลการคำนวณค่าการหดตัวของ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) ที่เผา  
ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 120 °ซ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

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

จากนั้นนำเซรามิกมาตรวจสอบค่าการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์ โดยผลการทดลอง  
แสดงในตารางที่ 4.11 ซึ่งเป็นค่าการหดตัวของเซรามิก PZ-PNN ที่สภาวะการเผาซินเตอร์ที่  
อุณหภูมิ 1150°ซ จากการทดลองพบว่าค่าการหดตัวที่ได้นั้นไม่เป็นแนวโน้มที่สัมพันธ์กับการ  
เปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เช่นเดียวกับค่าความหนาแน่นของเซรามิก ที่เป็น  
เช่นนี้มาจากปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ธรรมชาติของสารแต่ละชนิด และการสูญเสียองค์ประกอบของ  
ตะกั่วในเซรามิก [54]

#### 4.2.2 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิก PZ-PNN

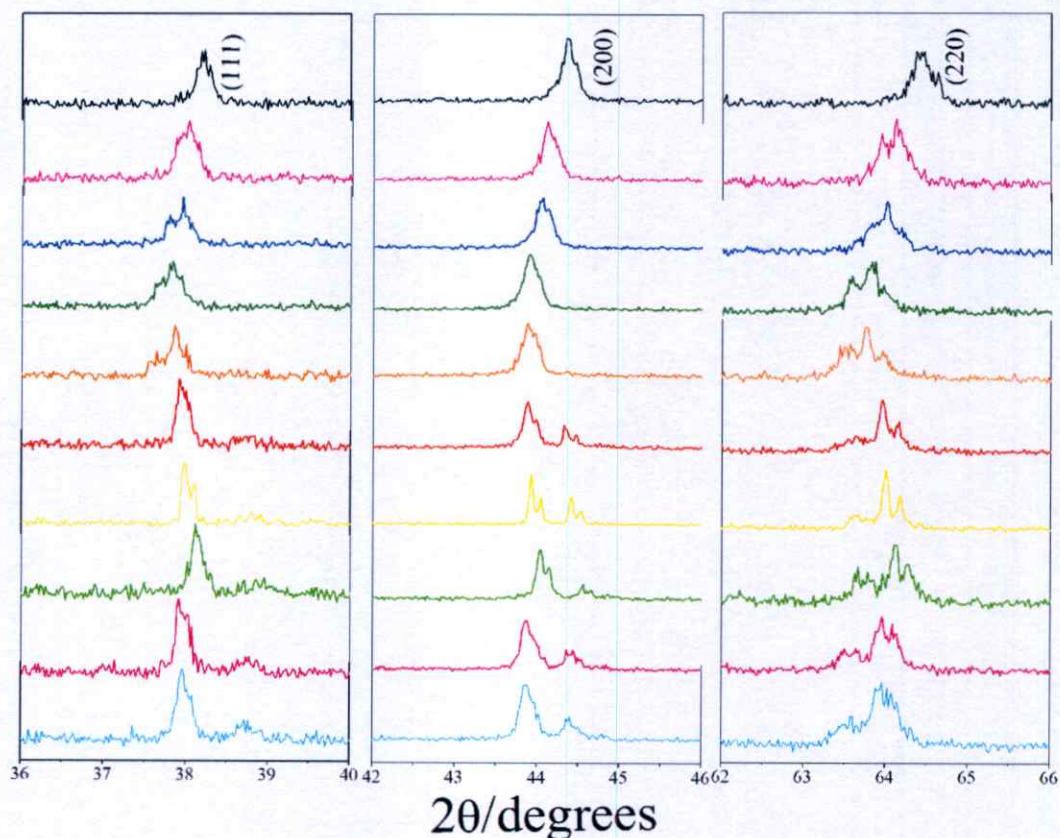
ทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ทุกสัดส่วน  
องค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) หลังจากทำการตรวจสอบ  
ลักษณะทางกายภาพของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ทุกสัดส่วนองค์ประกอบแล้ว ดัง  
แสดงในรูปที่ 4.23



รูปที่ 4.23 แสดงรูปแบบการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ (1-x) PZ-xPNN

จากรูปที่ 4.23 พบว่าลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ทุกสัดส่วนองค์ประกอบมีลักษณะคล้ายคลึงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยเซรามิก PZ มีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับข้อมูลของสารประกอบเลเซอร์โคเนต (PZ) ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น  $\text{PbZrO}_3$  ในเพิ่มข้อมูล JCPDS file no. 75-1607 ซึ่งมีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก และมีพีคที่มีความเข้มสูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งของค่า  $2\theta$  เป็น 30.549 30.357 และ 54.057 ตามลำดับ มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ที่  $a = 5.884 \text{ \AA}$   $b = 11.768 \text{ \AA}$  และ  $c = 8.22 \text{ \AA}$  เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของเทคนิคเกิดในโอเบต (PNN) เพิ่มมากขึ้น รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN จะใกล้เคียงกับข้อมูลของสารประกอบเทคนิคเกิดในโอเบต (PNN) ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น  $\text{Pb}(\text{Ni}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})_3\text{O}_3$  ในเพิ่มข้อมูล JCPDS file no. 34-0103 ซึ่งมีโครงสร้างแบบคิวบิกเสมือน และมีพีคที่มีความเข้มสูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งของค่า  $2\theta$  เป็น 31.377 55.850 และ 45.013 ตามลำดับ มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ที่  $a = 4.0308 \text{ \AA}$  มากขึ้น

ตามลำดับ หรืออาจจะสรุปได้ว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  นั้นจะเลื่อน (Shift) ไปจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเลดเซอร์โคเนต (PZ) ไปยังรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเลดนิกเกิลไนโอเบต (PNN) ตามปริมาณของเลดนิกเกิลไนโอเบต (PNN) ที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.24 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ที่มีการเลื่อน (Shift) ของพีค

รูปที่ 4.24 เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ที่ระนาบ (111) (200) และ (220) พบว่าที่  $x = 0.00$  (PZ) พีคของระนาบทั้ง 3 มีการแยกออกเป็น 2 พีค เนื่องจากว่าที่  $x = 0.00$  หรือ PZ นั้นมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โทโรมบิก คือ ด้าน a b และ c ของผลึกไม่เท่ากัน ระยะห่างระหว่างระนาบมีค่าต่างกัน ส่งผลให้เมื่อทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้พีคที่มีการแยกเป็น 2 พีค ดังรูปที่ 4.26 [55] นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อ  $x = 0.02$  ถึง  $0.08$  รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ระนาบทั้ง 3 มีลักษณะการแตกของพีคเช่นเดียวกับ PZ จึงสามารถสรุปได้ว่าสารประกอบ PZ-PNN ที่  $x = 0.00$  ถึง  $0.08$  มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โทโรมบิก เมื่อ  $x = 0.10$  ถึง  $0.40$  รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (200) นั้นเป็นพีคเดี่ยว แต่มีการแตกของพีคที่ระนาบ (111)

และ (220) แสดงว่าสารประกอบ PZ-PNN ที่  $x = 0.10$  ถึง  $0.40$  มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบรอมโบฮีดรอล คือ มีด้าน  $a$   $b$  และ  $c$  เท่ากัน มุม  $\alpha$   $\beta$  และ  $\gamma$  เท่ากัน แต่ไม่เท่ากับ  $90$  องศา จึงส่งผลให้เมื่อทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ฟิคที่ระนาบ (111) และ (220) มีการแยกออกเป็น 2 ฟิค ส่วนที่  $x = 0.50$  นั้นไม่มีการแตกของฟิคทั้ง 3 แสดงว่าสารประกอบ PZ-PNN ที่  $x = 0.50$  ได้มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของผลึกจากรอมโบฮีดรอลไปเป็นคิวบิกเสมือนเรียบร้อยแล้ว (มีด้าน  $a$   $b$  และ  $c$  เท่ากัน ระยะห่างระหว่างระนาบมีค่าเท่ากัน ทำให้เมื่อตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะปรากฏเพียงฟิคเดียว) [55]

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.24 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีการเลื่อน (Shift) จากตำแหน่งที่มีค่า  $2\theta$  น้อยไปยังตำแหน่งที่มีค่า  $2\theta$  มาก เช่นเดียวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZ-PNN ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เนื่องด้วยการแทนที่ของเซอร์โคเนียมไอออน ( $Zr^{4+}$ ) ( $r = 0.86 \text{ \AA}$ ) ด้วยนิกเกิลไนโอเบตไอออน ( $Ni_{1/3}Nb_{2/3}$ )<sup>4+</sup> ( $r = 0.79 \text{ \AA}$ ) ส่งผลให้ขนาดรัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง B (B-site) เล็กลง เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้รัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง B (B-site) ยังมีอิทธิพลต่อค่าแลตติสพารามิเตอร์ด้วย เพราะถ้ารัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง B (B-site) เล็กลง จะส่งผลให้ปริมาตรของหน่วยเซลล์ลดน้อยลงด้วยเช่นกัน เมื่อปริมาตรของหน่วยเซลล์ลดน้อยลงแสดงว่าค่าแลตติสพารามิเตอร์ลดลงด้วยตามลำดับ เป็นผลให้ฟิคมีการเลื่อน (Shift) จากตำแหน่งที่มีค่า  $2\theta$  น้อยไปยังตำแหน่งที่มีค่า  $2\theta$  มาก จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตติสพารามิเตอร์กับค่ามุม  $2\theta$  ในสมการที่ 4.2

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

เมื่อพิจารณตารางที่ 4.12 พบว่าปริมาณของเลดนิกเกิลไนโอเบต (PNN) ที่เพิ่มขึ้นมีผลให้ค่าแลตติสพารามิเตอร์ลดลง เนื่องจากการแทนที่ของไอออนเซอร์โคเนียม ( $Zr^{4+}$ ) ด้วยไอออนของ ( $Ni_{1/3}Nb_{2/3}$ )<sup>4+</sup> ตามกฎของวีการ์ด์ (Vegard rule) ส่งผลให้หน่วยเซลล์ (unit cell) มีปริมาตรลดลงจาก  $71.42 \text{ \AA}$  ไปที่  $68.87 \text{ \AA}$  เมื่อเลดนิกเกิลไนโอเบต (PNN) หรือค่า  $x$  เพิ่มจาก  $0.00$  ถึง  $0.50$

ตารางที่ 4.12 แสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ (1-x)PZ-xPNN

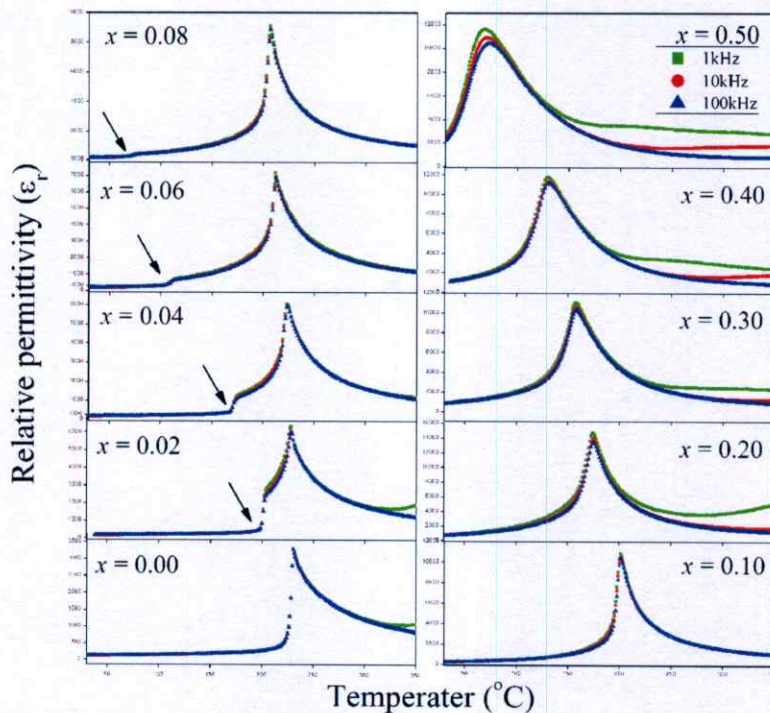
สัดส่วนองค์ประกอบ	โครงสร้างผลึก	$t$	แลตทิซพารามิเตอร์ (Å)			ปริมาตรของหน่วยเซลล์ (Å <sup>3</sup> )
			a	b	c	
$x = 0.00$	O	0.9640	5.826±0.069	11.731±0.038	8.175±0.058	558.76
$x = 0.02$	O	0.9643	5.837±0.083	11.719±0.042	8.179±0.053	559.57
$x = 0.04$	O	0.9645	5.838±0.064	11.681±0.004	8.164±0.030	556.73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

\*\*\*O = ออร์โทโรอมบิก, R = โรมโบอีดรอล, C = ลูกบิกเซียม\*\*\*

#### 4.2.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก

เมื่อเตรียมเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ ได้อย่างเหมาะสมแล้ว นำเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ทุกสัดส่วนองค์ประกอบมาตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 10 และ 100 เฮิร์ตซ์ โดยเริ่มทำการตรวจวัดจากอุณหภูมิ 25°C ถึง 350°C ดังรูปที่ 4.25

จากรูปที่ 4.25 พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะมีค่าคงที่จากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิประมาณ 225°C จากนั้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะสูงขึ้นอย่างฉับพลันถึงประมาณ 3400 ที่อุณหภูมิประมาณ 230°C ซึ่งก็คืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) โดยเปลี่ยนจากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก และหลังจากอุณหภูมินี้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะลดลงอย่างรวดเร็วตามกฎของคูรี-ไวส์ ( $\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0}$ ) เช่นเดียวกับค่าสภาพยอมของเซรามิก PZ-PNN เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)



รูปที่ 4.25 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก PZ-PNN

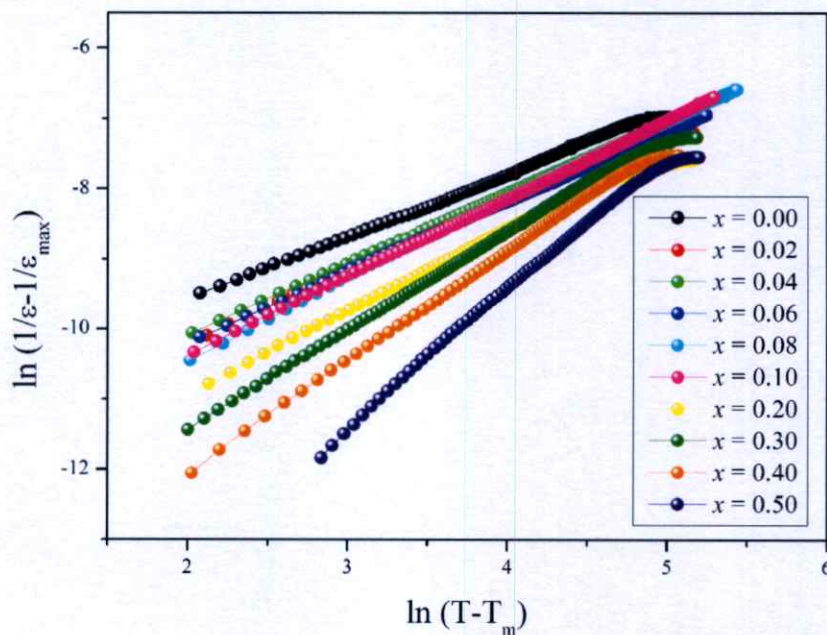
การเพิ่มขึ้นของสัดส่วนองค์ประกอบ PNN ส่งผลให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นต่ำลง เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ PNN เพิ่มขึ้น ดังปรากฏในสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.02$   $0.04$   $0.06$  และ  $0.08$  ที่  $202$   $171$   $111$  และ  $73^\circ\text{C}$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

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

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

สัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นจะทำให้ความถี่มีผลต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์มากขึ้นด้วย

จากทฤษฎีอุณหภูมิและการเปลี่ยนเฟส [58, 19] กล่าวว่าสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติที่ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่เหนืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสนั้นจะเป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์ โดยที่เหนืออุณหภูมินั้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารจะลดลงจนต่ำกว่าค่าสภาพยอมในสูญญากาศ แต่สำหรับสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะอธิบายได้ตามสมการที่ 4.4 และ 4.5



รูปที่ 4.26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{r,\max}}\right)$  และ  $\ln(T - T_m)$  ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$

จากสมการที่ 4.5 จะเป็นสมการเส้นตรงเมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{r,\max}}\right)$  และ  $\ln(T - T_m)$  จากข้อมูลค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ดังรูปที่ 4.28 นั้นจะสามารถมาหาความสัมพันธ์ดังสมการที่ 4.5 โดยสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{r,\max}}\right)$  และ  $\ln(T - T_m)$  ซึ่งจะได้กราฟเส้นตรงดังรูปที่ 4.26 จากกราฟพบว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นนั้นจะส่งผลให้ความชันของกราฟเพิ่มขึ้นในอัตราส่วนที่ใกล้เคียงกันอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งความชันของเส้นกราฟนั้นจะเป็นค่า  $\gamma$  จากนั้นก็นำค่า  $\gamma$  มาคำนวณหาค่า  $\delta$  ตามสมการที่ 4.5 ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.13 จากผลการคำนวณนี้ ค่า  $\gamma$  นั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นบ่งบอกถึงการมีสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิ

เล็กทรอนิกส์มากขึ้นตามการเพิ่มสัดส่วนองค์ประกอบความเข้มข้น และค่า  $\delta$  จะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มสัดส่วนองค์ประกอบความเข้มข้นเช่นกัน แสดงถึงการกระจายของพิกสภาพยอมสัมพัทธ์ โดยลักษณะพีคจะกว้างขึ้นตามสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจะสัมพันธ์กับข้อมูลลักษณะของกราฟที่ในรูปที่ 4.25

ตารางที่ 4.13 แสดงสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN

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

จากตารางที่ 4.13 พบว่าสารที่มีสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ( $x=0.00-0.08$ ) นั้นจะให้ค่า  $\gamma$  ที่ต่ำกว่า 1 เช่นเดียวกับเซรามิก PZ-PNN ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิบัติการสถานะของแข็ง แสดงว่าสารที่มีสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะไม่สามารถอธิบายความสัมพันธ์ตามกฎของคูรี-ไวส์ได้ด้วยค่า  $\gamma$

#### 4.2.4 ผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

งานวิจัยนี้ทำการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยการวัดวงวนฮิสเทอเรซิสซึ่งเป็นการวัดความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ได้รับและค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นมา ดังรูปที่ 4.27 แสดงผลกระทบของศักย์ไฟฟ้าต่อลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิก PZ-PNN ในสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  และ  $x = 0.08$  ถึง 0.50 โดยเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นพบว่าลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิกแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ( $P_s$ ) และค่าสนามบังคับ ( $E_c$ ) จะพบว่ามีเปลี่ยนแปลงในลักษณะที่คล้ายคลึงกัน โดยเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นจะ

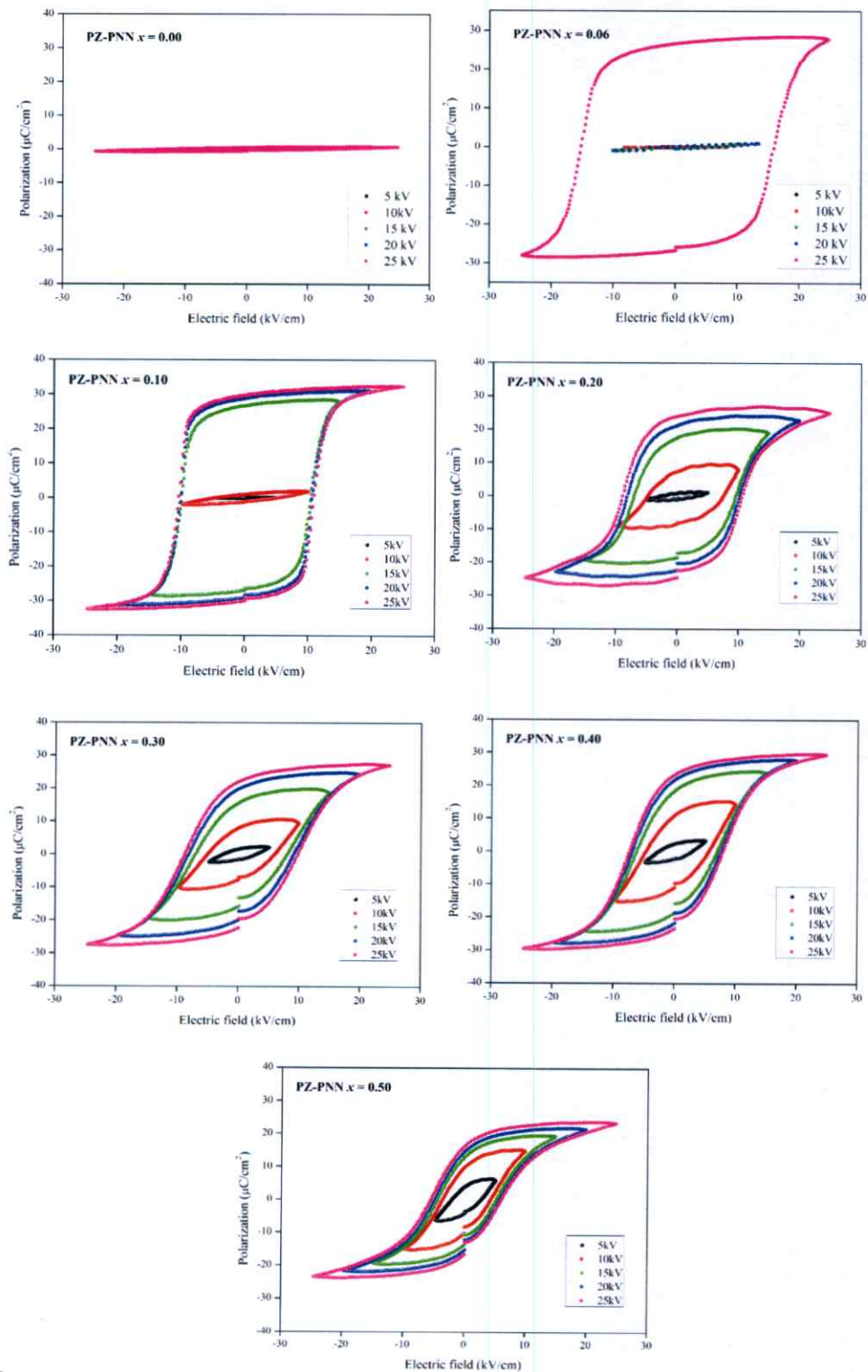
ส่งผลให้ขนาดของฮิสเทอเรซิสรูปใหญ่ขึ้นเนื่องจากค่าโพลาริเซชันอิมิตัวและค่าโพลาริเซชันคงเหลือเพิ่มขึ้น แต่ค่าสนามไฟฟ้าบังคับนั้นค่อนข้างคงที่ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำ (5 กิโลโวลต์) จะเหนี่ยวนำให้เกิดการโพลาริเซชันได้น้อยจึงทำให้เห็นลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสที่ค่อนข้างเล็ก และเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าจะทำให้เหนี่ยวนำให้เกิดโพลาริเซชันมากขึ้นจนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสจะเริ่มคงที่ (25 กิโลโวลต์) เพราะที่ศักย์ไฟฟ้าค่านี้อาจทำให้เกิดการโพลาริเซชันจนเกือบทั้งหมด [59] เช่นเดียวกับเซรามิก PZ-PNN ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

ดังรูปที่ 4.27 แสดงอิทธิพลของสัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  ต่อลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิส พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  ถึง  $0.06$  ไม่สามารถแสดงลักษณะของดับเบิ้ลวงวนฮิสเทอเรซิสได้เช่นเดียวกับเซรามิก PZ-PNN ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เนื่องจากค่าสนามไฟฟ้าวิกฤตที่ทำให้สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZ สูงถึง 200 กิโลโวลต์ [60] แต่ในงานวิจัยนี้ทำการให้สนามไฟฟ้าสูงสุดถึงแค่ 25 กิโลโวลต์ ส่งผลให้ค่าสนามไฟฟ้าไม่เพียงพอต่อการกลับทิศทางของโดเมนภายในเซรามิก PZ และถ้ามีการให้สนามไฟฟ้ามากเกินไปค่าสนามไฟฟ้าวิกฤตก็จะส่งผลให้เซรามิกที่เตรียมเกิดการแตก อย่างไรก็ตามที่ตั้งแต่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.08$  ขึ้นไปสามารถแสดงลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสได้ โดยวงวนฮิสเทอเรซิสจะมีลักษณะเล็กและแคบลง โดยค่าโพลาริเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าจะลดลงอย่างเห็นได้ชัด ส่วนค่าโพลาริเซชันอิมิตัวนั้นจะมีแนวโน้มที่จะลดลงเนื่องจากค่าโพลาริเซชันอิมิตัวของเซรามิกสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.10$  จะน้อยกว่าสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.20$  ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจาก PNN นั้นเป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ลักษณะของฮิสเทอเรซิสรูปของ PNN จะมีค่าโพลาริเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าบังคับต่ำ ดังนั้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN ขึ้นจะส่งผลให้ค่าโพลาริเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าบังคับของระบบลดลง

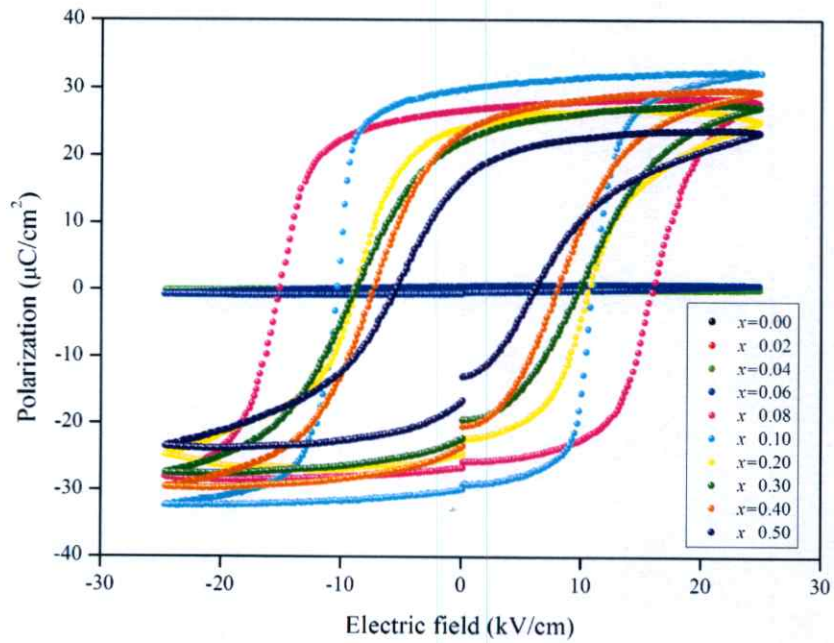
จากรูปที่ 4.28 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในเซรามิกระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  มีการเปลี่ยนแปลงจากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ( $x = 0.00$  ถึง  $0.06$ ) ไปเป็นสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้น

Jin และคณะ [61] หาความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ค่าโพลาริเซชันอิมิตัว และค่าโพลาริเซชันปราศจากสนามไฟฟ้าบังคับ ได้ดังสมการ 4.6

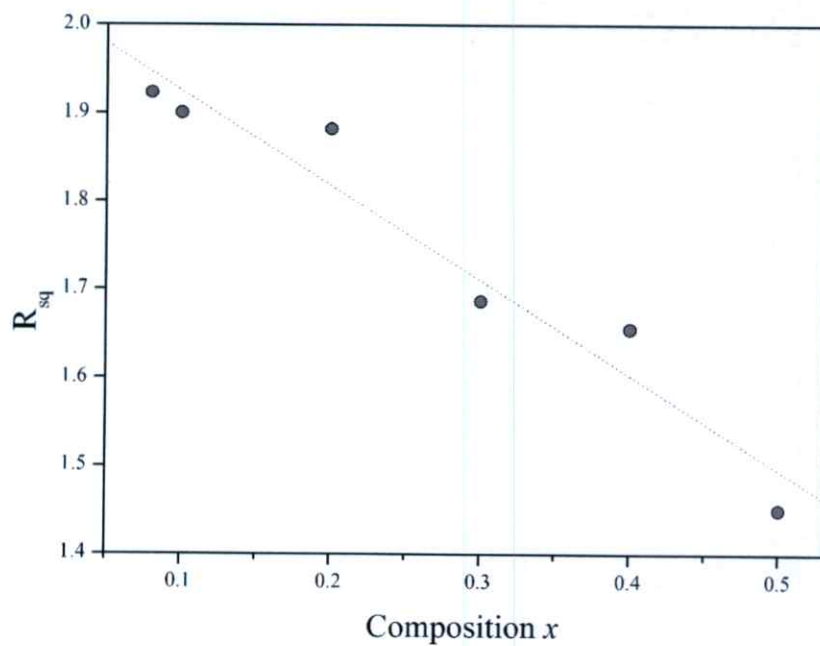
ลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสในอุดมคติจะมีค่า  $R_{sq}$  เท่ากับ 2 ในรูปที่ 4.29 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิส ( $R_{sq}$ ) กับสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN



รูปที่ 4.27 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอริซิสของเซรามิก PZ-PNN แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ ความเข้มข้น โดยทำการตรวจสอบพร้อมกับเปลี่ยนแปลงที่ศักย์ไฟฟ้า



รูปที่ 4.28 แสดงการเปลี่ยนแปลงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสเซรามิก PZ-PNN เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เปลี่ยนแปลง



รูปที่ 4.29 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิส ( $R_{sq}$ ) กับสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN

จากรูปที่ 4.29 พบว่าลักษณะวงวนฮีสเทอเรซิส ( $R_{sq}$ ) ลดลงอย่างมีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งมีความหมายตรงกับลักษณะของวงวนฮีสเทอเรซิสในรูปที่ 4.31 คือวงวนฮีสเทอเรซิสจะมีลักษณะแคบลงเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้น เหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากการเพิ่มสัดส่วนองค์ประกอบ PNN ที่มีสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ส่งผลให้ค่าโพลาริเซชันอ้อมตัว ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ มีแนวโน้มลดลงดังแสดงในตารางที่ 4.14

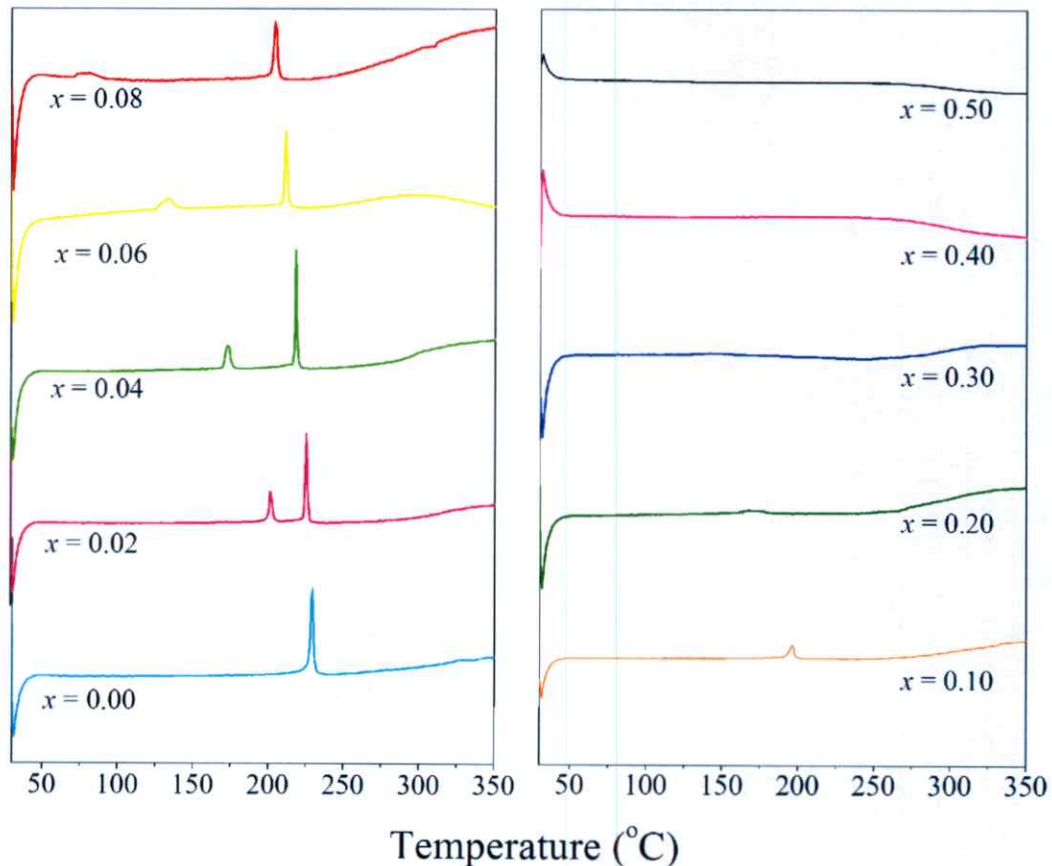
ตารางที่ 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันกับสัดส่วนองค์ประกอบ PNN

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

#### 4.2.5 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมกรรมการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมกรรมการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ด้วยเทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) เพื่อเป็นการยืนยันอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ดังแสดงในรูปที่ 4.30

จากรูปที่ 4.18 พบว่าเซรามิก (1-x)PZ-xPNN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  ถึง 0.08 มีพีคดูดพลังงานความร้อนเกิดขึ้น 2 พีค โดยที่อุณหภูมิต่ำเป็นอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และที่อุณหภูมิสูงคืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก ซึ่งในผลึกเชิงเดี่ยว PZ แสดงพีคดูดพลังงานความร้อน 2 พีค ที่ 230 และ 215°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จากสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก ตามลำดับ [61, 62]



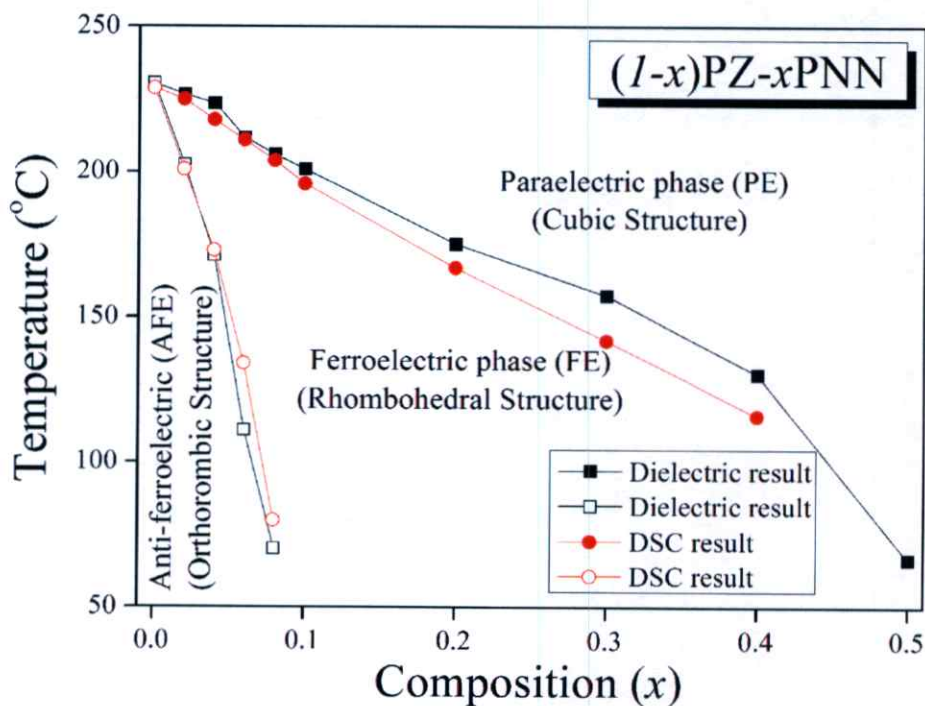
รูปที่ 4.30 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Heat Flow กับอุณหภูมิ ของเซรามิก  
(1-x)PZ-xPNN

นอกจากนี้ยังพบอีกว่าพื้นที่ใต้กราฟของพีคดูดพลังงานความร้อนทั้ง 2 ของเซรามิก (1-x)PZ-xPNN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  ถึง 0.08 ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งปริมาณพื้นที่ใต้กราฟบ่งบอกถึงพลังงานการเปลี่ยนแปลงเฟส เหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากปริมาณสัดส่วนองค์ประกอบ PNN ที่เพิ่มขึ้นนั้น ส่งผลให้เสถียรภาพของโครงสร้างออร์โทโรมบิกในเซรามิก (1-x)PZ-xPNN ลดลง การแทนเซอร์โคเนียมไอออน ( $Zr^{4+}$ ) ด้วยนิกเกิลไนโอเบตไอออน ( $Ni_{1/3}Nb_{2/3}$ )<sup>4+</sup> ส่งผลถึงแรงยึดเหนี่ยวภายในโครงผลึกเพอโรฟสไกต์ของเลดไอออน ( $Pb^{2+}$ ) กับเซอร์โคเนียมไอออน ( $Zr^{4+}$ ) และนิกเกิลไนโอเบตไอออน ( $Ni_{1/3}Nb_{2/3}$ )<sup>4+</sup> จึงเป็นการรบกวนระบบโครงสร้างทำให้สมมาตรมีการเปลี่ยนแปลง [63] ผลจากการรบกวนนี้เองทำให้เกิดรอมโบฮีดรอลเฟสโรอิดเล็กทริกเฟสขึ้น เมื่อปริมาณสัดส่วนองค์ประกอบ PNN เพิ่มมากกว่าร้อยละ 8 Goto และคณะ [64] ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแบเรียมไทเทเนต ( $BaTiO_3$ ; BT) กับเอนทัลปี (Enthalpy) ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) พบว่าความเป็นเทอร์โกนอลของแบเรียมไทเทเนต (BT) ลดลงเมื่อเอนทัลปี

(Enthalpy) ลดลง อย่างไรก็ตามการลดลงของเอนทัลปี (Enthalpy) ในงานวิจัยนี้ยังบ่งบอกถึงอัตราส่วนของเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก และพาราอิเล็กทริก ในเซรามิก  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  อีกด้วย

#### 4.2.6 แผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PZ-xPNN}$

จากผลการทดสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และผลของการตรวจสอบพฤติกรรมกรรมการเปลี่ยนเฟส ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) สามารถสร้างแผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  ได้ดังรูปที่ 4.31



รูปที่ 4.31 แสดงแผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$

จากรูปที่ 4.31 พบว่าโครงสร้างผลึกของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากออร์โธโรมบิก เป็นรอมโบฮีดรอล และเป็นคิวบิกเหมือน เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ PNN เพิ่มขึ้น ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบ PNN กับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) นั้นมีความสัมพันธ์เชิงเส้น กล่าวคือ เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้น อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จะลดลงตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าเซรามิกในระบบ

(1-x)PZ-xPNN มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก จากเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริก และเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN จะมีช่วงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกกว้างมากขึ้น เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มสูงขึ้น

## บทที่ 5

# สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการทดลอง

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

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

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

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

ตารางที่ 5.1 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN  
ที่เตรียมด้วยกระบวนการที่แตกต่างกัน

สมบัติ	กระบวนการรีแอ็กชัน-ซินเทอริง (Reaction sintering process)	เทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)
ค่าความหนาแน่น	อุณหภูมิซินเตอร์ 1200 °ซ ใช้เวลา 8 ชั่วโมง ให้ค่าความหนาแน่น โคคเค้นที่สุดในช่วง 90.7-97.8%	อุณหภูมิซินเตอร์ 1150 °ซ ใช้เวลา 6 ชั่วโมง ให้ค่าความหนาแน่น โคคเค้นที่สุดในช่วง 92-96%
ค่าการหดตัว	อุณหภูมิซินเตอร์ 1200 °ซ ใช้เวลา 8 ชั่วโมง ให้ค่าการหดตัว ในช่วง 7-13%	อุณหภูมิซินเตอร์ 1150 °ซ ใช้เวลา 6 ชั่วโมง ให้ค่าการหดตัว ในช่วง 3.2-12.4%
พฤติกรรมกลการเปลี่ยนเฟส	พบพฤติกรรมกลการเปลี่ยนสมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกที่สัดส่วนองค์ประกอบของ PNN = 0.02-0.08	พบพฤติกรรมกลการเปลี่ยนสมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกที่สัดส่วนองค์ประกอบของ PNN = 0.00-0.06
สมบัติไดอิเล็กทริก ( $\gamma$ )	อยู่ในช่วง 0.85-1.81	อยู่ในช่วง 0.85-1.70
สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ( $R_{sq}$ )	อยู่ในช่วง 1.45-1.92	อยู่ในช่วง 1.42-1.90

### 5.1 ข้อเสนอแนะ

1. การคำนวณหาค่าความหนาแน่นตามกฎของอาร์คิมิดีสอาจจะไม่เหมาะสมกับงานวิจัยนี้ เนื่องจากการหาค่าความหนาแน่นตามกฎของอาร์คิมิดีสจะถูกต้องแม่นยำถ้าเซรามิกไม่มีรูพรุนแบบปิด แต่ในงานวิจัยนี้เซรามิกบางส่วนพบรูพรุนแบบปิด (ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด)

2. ควรตรวจสอบสมบัติอื่นๆด้วย เช่น สมบัติพิโซอิเล็กทริก และอิเล็กโตรสตริกทีฟของ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) เพื่อเป็นประโยชน์ต่อการหาแนวทางในการศึกษาและสร้างความเข้าใจในวัสดุระบบนี้ให้มากขึ้น

## เอกสารอ้างอิง

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

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

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

- [35] PARK, S. B., and CHOO, W. K. "Structure and Dielectric Studies of the Phase Transitions in  $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  Ceramics" **Jpn J Appl Phys**, vol. 39, 2000. Pp. 5560-5564
- [36] Kim, H., Hwang, T. H., and J.-H. Kim, W. K. C. "the dielectric properties and phase transitions of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3\text{-xPbZrO}_3$ ." **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 24, 2004. Pp. 1501-1504
- [37] Singh, G., Tiwari, V. S., and Wadhawan, V. K. "Crossover from relaxor to normal ferroelectric behaviour in  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-xPbZrO}_3$  ceramic near  $x = 0.5$ ." **Solid State Communications**, vol. 118, 2001. Pp. 407-411
- [38] Kondo, M., Hida, M., Tsukada, M., Kurihara, K., Kutami, M., Kamehara, N. "Phase Transform and Piezoelectric Properties of  $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  Ceramics in the Vicinity of MPB" **Key Engineering Materials**, vol. 41-44, 1999. Pp. 169-170
- [39] Robert, G., Maeder, M. D., Damjanovic, G., and Setter, N. "Synthesis of Lead Nickel Niobate-Lead Zirconate Titanate Solid Solutions by a B-site Precursor Method" **J Am Ceram Soc.**, vol. 84, 2001. Pp. 2869-2872
- [40] Vittayakorn, N., Rujijanagul, G., Tan, X., Marquardt, M. A., and Cann, D. P. "The morphotropic phase boundary and dielectric properties of  $x\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-}(1-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  perovskite solid solution" **Journal of applied Physics**, vol. 96, 2004.
- [41] Hayashi, T., Tomizawa, J., Hasegawa, T., and Akiyama, Y. "Low-temperature fabrication of  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  ceramics with  $\text{LiBiO}_2$  as a sintering aid" **Journal of European Ceramic Society**, vol. 24, 2004. Pp. 1037-1039
- [42] สุกนดา อนันดา. กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง (**Fabrication Process For Advanced Ceramics**). คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์ : มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [43] สุกนดา เจียรศิริสมบูรณ์. กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง (**Fabrication Processes for Advanced Ceramics**). คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์ : มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [44] M. Lejeune, J.P. Boilot. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, vol. 64, no. 4, 1985. Pp. 679
- [45] H.C. Wang, W.A. Schulze. **J. Am. Ceram. Soc.**, vol. 73, no. 4, 1990. Pp. 825
- [46] Y.-C. Liou, L. Wu, S.S. Liou. **Jpn. J. Appl. Phys.**, vol. 33, no. 9B, 1994. Pp. 1320
- [47] K.R. Han, S. Kim. **J. Mater. Sci.**, vol. 35, 2000. Pp. 2055

- [48] Vitayakorn, N. “**Synthesis and characterization of mixed normal and relaxor ferroelectric materials**” Ph.D Thesis of Chiang Mai University, 2005
- [49] Tipakontitikul, R. “**Microstructure and electrical property relationship of lead zirconate titanate-lead magnesium niobate ceramic**” Ph.D Thesis of Chiang Mai University, 2005
- [50] อโนชา หมั่นภักดี. “**โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเลดแมกนีเซียมไนโอเบตที่เตรียมจากสารตั้งต้นเลดเมตาไนโอเบตและเลดแมกนีเซียมออกไซด์**” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. 2544
- [51] วรรณวิทย์ ไชยสาร. “**ผลของอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิในการแคลไซน์ต่อพฤติกรรมการเกิดเฟสของ  $PbZrO_3$  ผงละเอียดที่เตรียมด้วยวิธีผสมออกไซด์**” วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. 2543
- [52] Xuea, L., Lia, Q., Zhangb, Y., Liua, R., and Zhena, X. “Synthesis, sintering and characterization of PLZST perovskite prepared by a lactate precursor route” **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 26, 2006. Pp. 323–329
- [53] Costa, A. L., Galassi, C., Fabbri, G., Roncari, E., and Capiani, C. “Pyrochlore phase and microstructure development in lead magnesium niobate materials” **Journal of the European Ceramics Society**, vol. 21, 2000. Pp. 1165-1170
- [54] Jaffe, B., Cook, W. R., and Jaffe, H. “**Piezoelectric ceramics**” Academic Press Limited. 1971
- [55] Suryanaryana, C., and Norton, M. G. “**X-Ray Diffraction A Practical Approach**” 1998
- [56] Shannon, R. D. “**Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides**” *Acta Cryst A*32, 1976. Pp.751.
- [57] Moulson, A. J., and Herbert, J. M. “**Electroceramics : Materials, Propertias, Applications**” New York: Chapman and Hall. 1990a
- [58] Lu, C.-H., and Hwang, W.-J. “Phase evolution and dielectric characterization of lead nickel niobate-lead zirconate ceramics prepared from the hydrothermally derived precursors” **J Mater Res.**, vol. 14, 1999b. Pp. 1364
- [59] Wongsanmai, S. “**Effect of compositional ratio and poling condition on hysteresis properties of lead magnesium niobate-lead zirconate titanate ceramics**” Ph.D Thesis of Chiang Mai university. 2005

- [60] A. Gopeyenko et al. **Solid state physics.**, vol.10, no.4, 2007. Pp.7-16.
- [61] Jim B M, Kim J and Kim S C, (1997). **Appl. Phys. A**, vol.65, 1997. Pp.53-56.
- [62] R. W. Whatmore and A. M. Glazer, (1979). **J. Phys. C**, vol.12, 1979. Pp.1505.
- [63] A. M. Glazer. *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Teor. Gen. Crystallogr.* A31, 1975. Pp.756
- [64] F. J. Gotor, C. Real, M. J. Dianez, J. M. Criado. **J. Solid State Chem.**, vol.123, 1997. Pp.301
- [63] J. F. Scotta, Matthew Dawber. "Oxygen-vacancy ordering as a fatigue mechanism in perovskite ferroelectrics" **APPLIED PHYSICS LETTERS**, vol. 76, no. 25, 2000. Pp.3801-3803
- [66] Bhadra Prasad Pokharel, Dhananjai Pandey. "Irreversibility of the antiferroelectric to ferroelectric phase transition in  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$  ceramics" **J. Appl. Phys.**, vol. 86, no. 6, 1999. Pp. 3327-3332

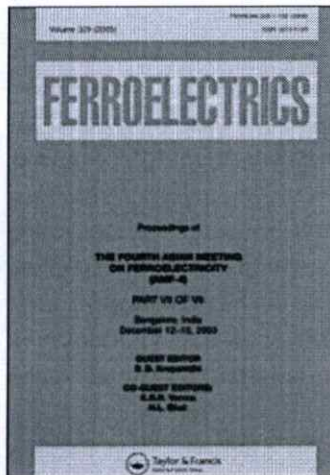
This article was downloaded by: [2007-2008 Chiang Mai University]

On: 23 August 2008

Access details: 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>

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

Naratip Vittayakorn <sup>a</sup>; Supamas Wirunchit <sup>a</sup>; Sakda Trisak <sup>a</sup>; Rangsan Muanghlua <sup>b</sup>; Susasak Niemcharoem <sup>b</sup>

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

Online Publication Date: 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.

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

NARATIP VITTAYAKORN,<sup>1,\*</sup> SUPAMAS WIRUNCHIT,<sup>1</sup>  
SAKDA TRISAK,<sup>1</sup> RANGSAN MUANGHLUA,<sup>2</sup>  
AND SUSASAK NIEMCHAROEM<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Electronics 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  $x = 0.0\text{--}0.5$ , 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,  $\text{PbZrO}_3$  (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 Agranovskaya [3]. Ferroelectric relaxor PNN exhibits a broad maximum in the dielectric constant, and a diffuse phase transition. Its Curie temperature is about  $-110^\circ\text{C}$  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

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  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  precursor,  $\text{PbO}$  (Fluka, >99% purity) and  $\text{ZrO}_2$  (99%) were mixed and milled in ethyl alcohol for 18 h using a ball-milling. After drying at  $120^\circ\text{C}$  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  $1400^\circ\text{C}$ . Based on the TG-DTA results, the mixture was calcined at various temperatures ranging from  $650$  to  $900^\circ\text{C}$ , 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  $\text{CuK}_\alpha$  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

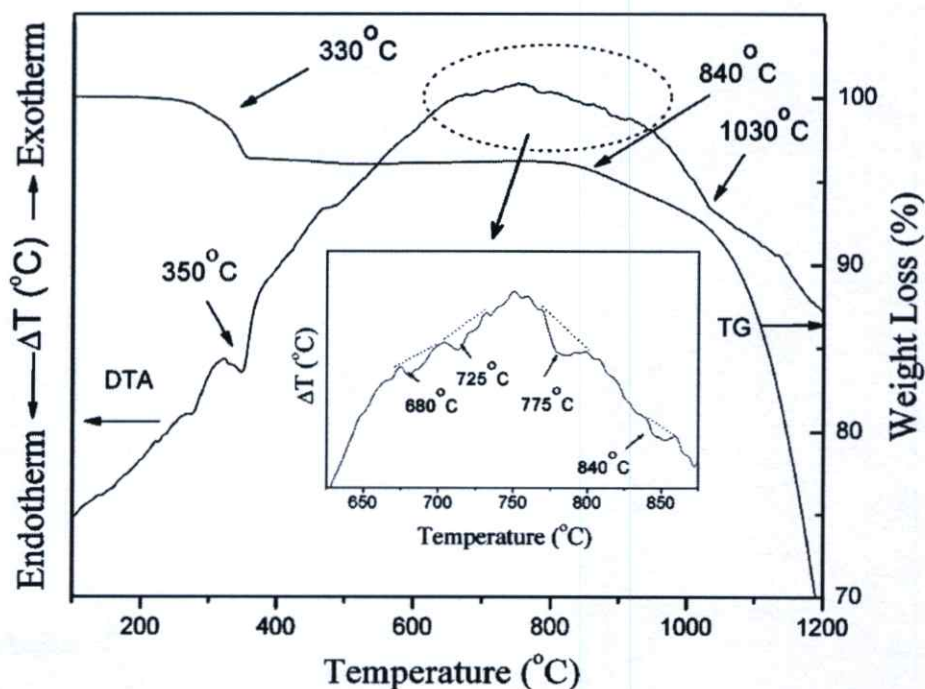
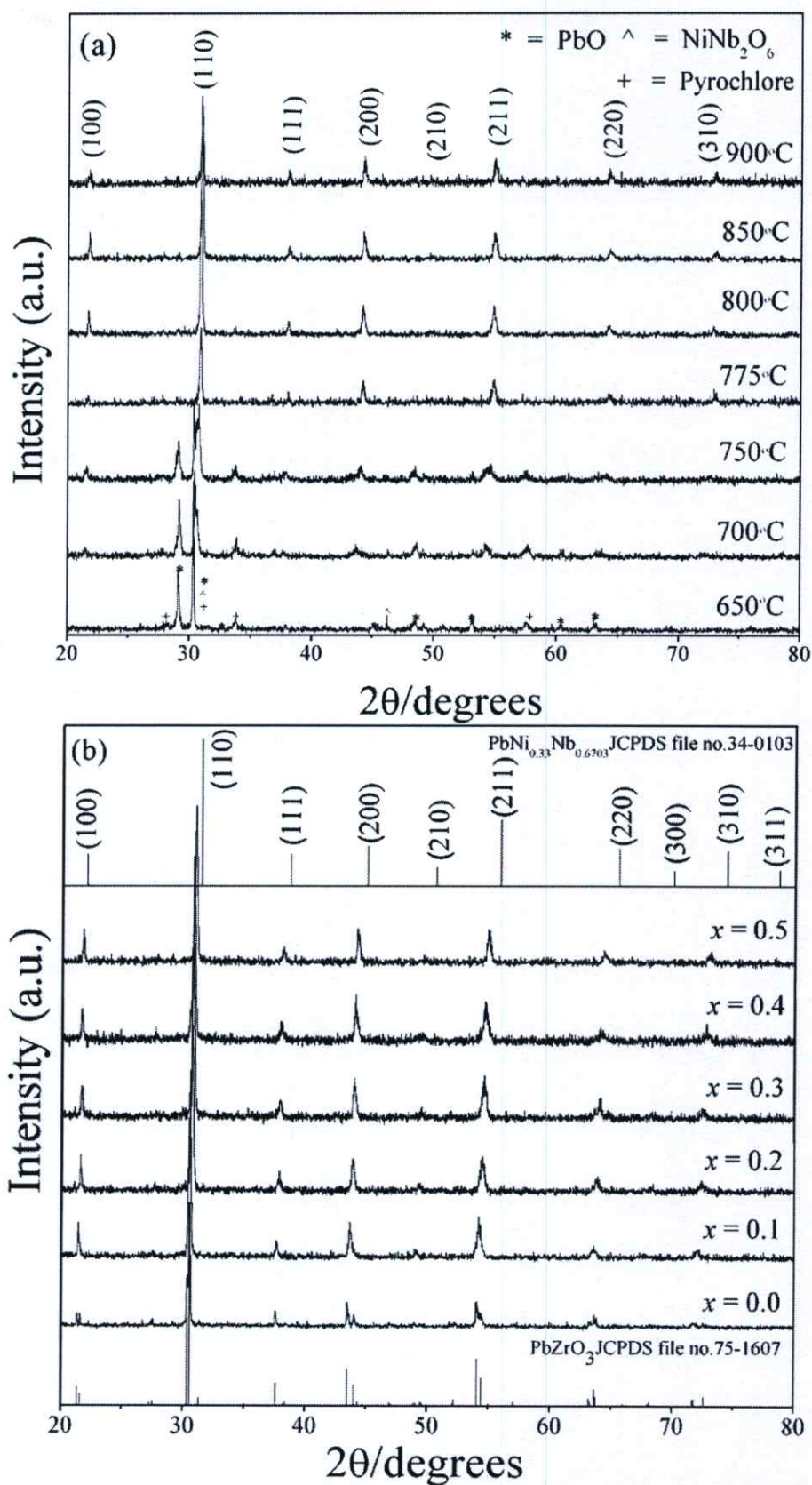


Figure 1. TG-DTA analysis of 0.5PZ-0.5PNN prepared by columbite method.



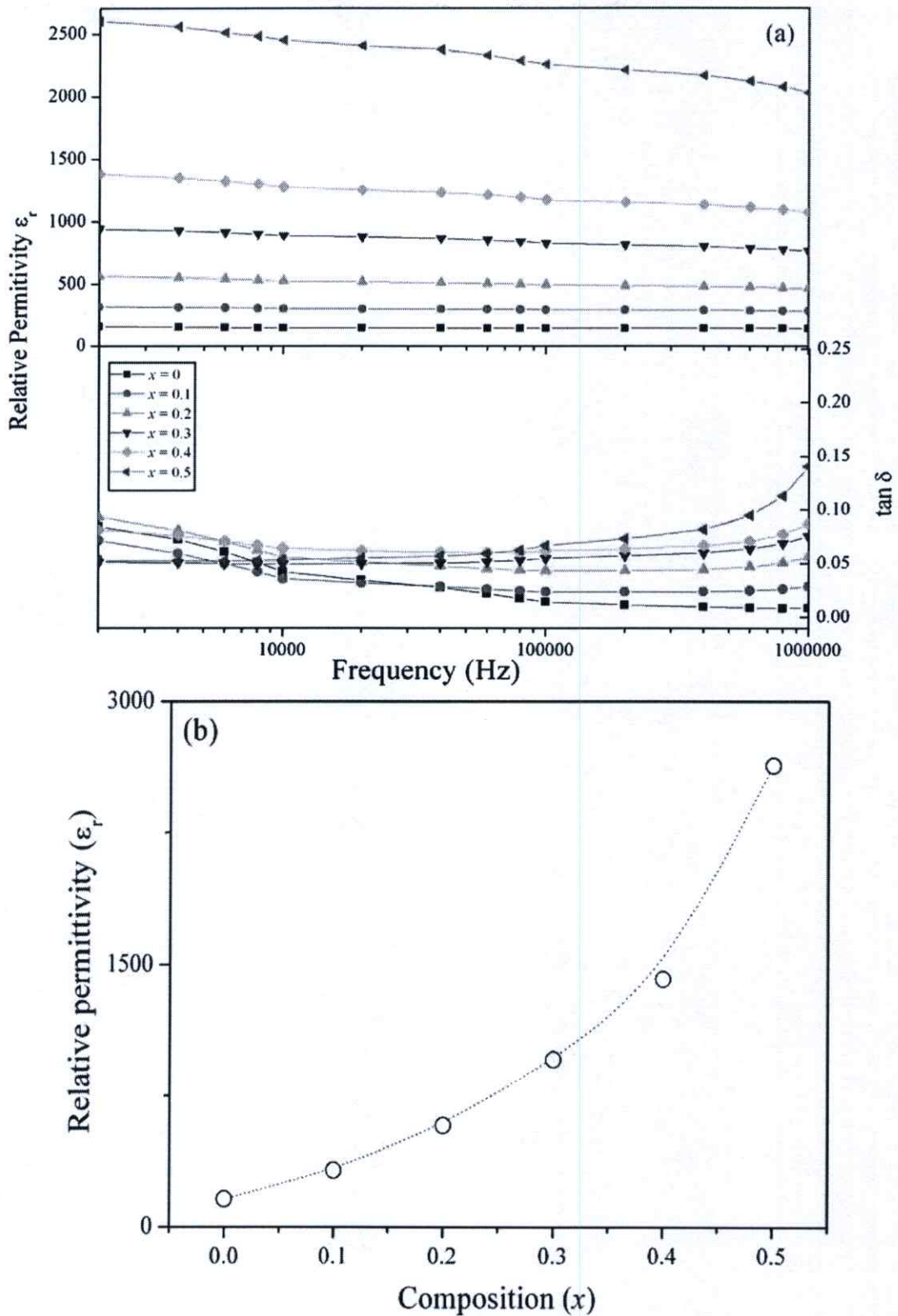
**Figure 2.** XRD patterns of  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  powder prepared by columbite method (a) as a function of temperature ( $x = 0.5$ ) (b) as a function of composition.

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, NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 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.

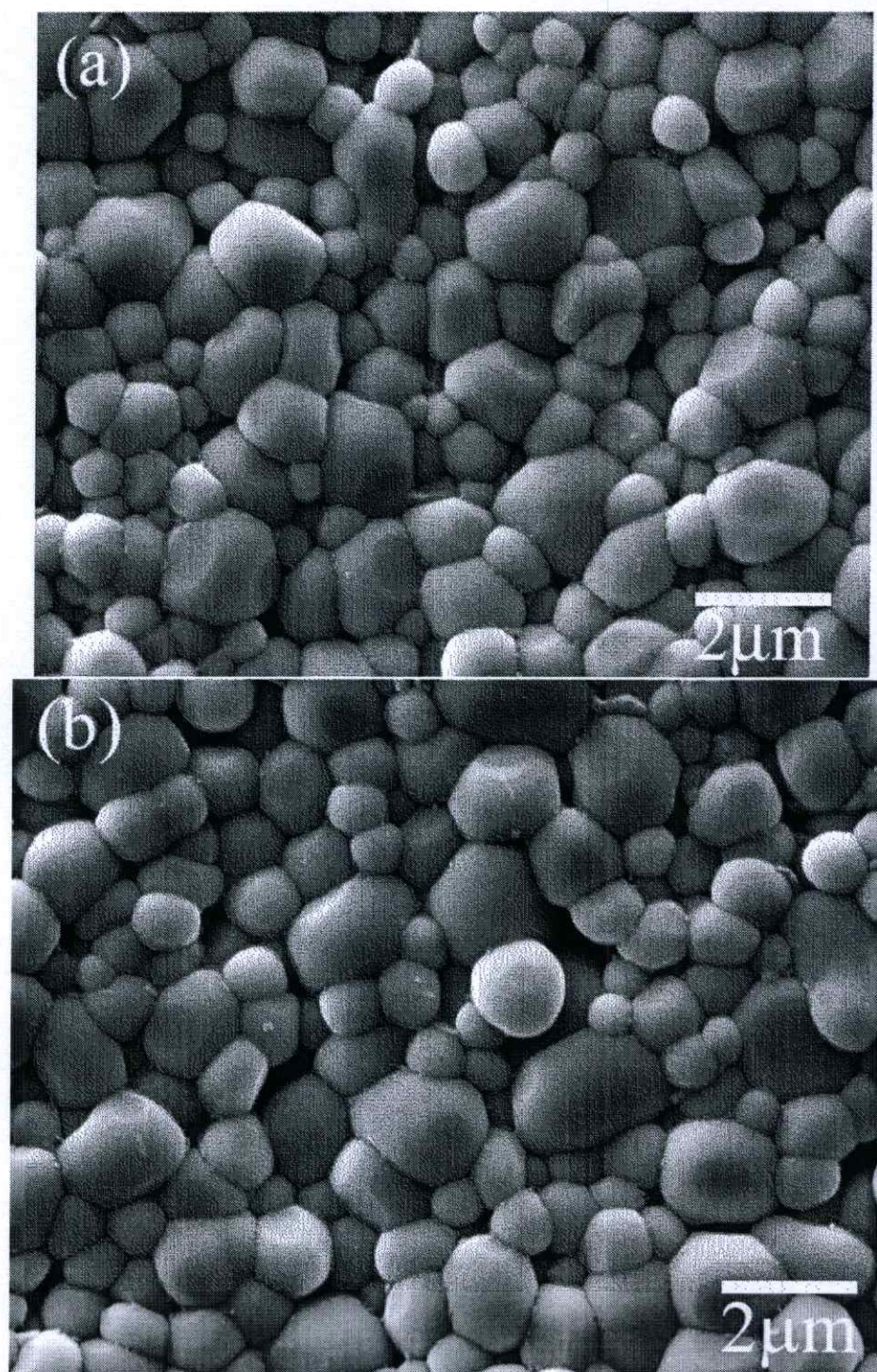
The results of the X-ray diffraction measurement support the DTA observation (Fig. 1) that the perovskite phase is formed at approximately 775°C. The XRD patterns of (1-x)PZ-xPNN powder with various *x* values are shown in Fig. 2(b). It can be seen that a complete crystalline solution of perovskite structure 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-*x*PNN ceramics

Composition	Lattice constant (Å)	Relative permittivity (1kHz)	Tan $\delta$ (1kHz)
<i>x</i> = 0.1	4.149 ± 0.0060	320	0.08
<i>x</i> = 0.2	4.134 ± 0.0032	580	0.01
<i>x</i> = 0.3	4.126 ± 0.0025	960	0.05
<i>x</i> = 0.4	4.111 ± 0.0040	1400	0.08
<i>x</i> = 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)



**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

for different compositions. All curves show the same trend, the permittivity  $\epsilon$  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  $650^\circ\text{C}$  and pure perovskite-type could be obtained above  $775^\circ\text{C}$ . 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  $\epsilon$  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. Ngamjarrojana, 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).

## Phase Formation and Morphology of $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Powders Via a Columbite Precursor Synthetic Route\*

Wasin KOONALINTIP\*\*, Supamas WIRUNCHIT\*\*, Pitak LAORATANAKUL\*\*\*,  
Sakda TRISAK\*\* and Naratip VITTAYAKORN\*\*

\*\* Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,  
Bangkok, 10520, THAILAND

E-mail: naratipcmu@yahoo.com

\*\*\* National Metal and Materials Technology Center  
114 Thailand Science Park Paholyothin Rd.,  
Klong 1, Klong Luang, Pathumthani 12120 THAILAND

### Abstract

The powder in PZ-PNN system with formula  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-}x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  with  $x = 0.0\text{--}0.5$ , are synthesized via the columbite precursor technique. 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. Moreover, morphology and particle size evolution have been determined via SEM technique, respectively. The complete solid solutions of perovskite phase of PZ-PNN ceramics were obtained over a wide compositional range. It was observed that for the binary system  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-}x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , the change in the calcinations temperature is approximately linear with respect to the PNN content in the range  $x = 0.0\text{--}0.5$ . With an increase in  $x$ , the calcinations temperature shifts up to high temperatures. It is seen that optimization of calcination conditions can lead to a 100% yield of PZ-PNN in a pseudo-cubic phase.

**Key words:** Ferroelectric, Relaxor Ferroelectric, Perovskite, Ferroelectric Domains

### 1. Introduction

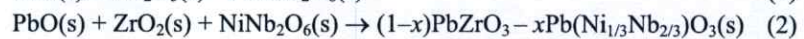
The best-known and most frequently studied case of antiferroelectricity in the perovskites is that of Lead Zirconate ( $\text{PbZrO}_3$ ; PZ). At room temperature, single crystal PZ has the orthorhombic perovskite-type structure with lattice parameters  $a = 823.1$  pm,  $b = 1177$  pm and  $c = 588.1$  pm, space group  $P2cb$  (no. 32) [1]. At high temperature it possesses the prototype cubic perovskite structure but on decrease of temperature it exhibits a marked dielectric anomaly at about 503 K [1]. The dipoles due to a displacement of the  $\text{Zr}^{4+}$  ions from the geometric centre of the surrounding six  $\text{O}^{2-}$  ions in the material are alternately directed in opposite senses so that the spontaneous polarization is zero. It is reported that the antiferroelectric to ferroelectric transition can be induced when subjected to a strong electric field. This material is a potential candidate for energy storage applications for DC fields and low loss linear capacitor, owing to its AFE nature. Recently, the double hysteresis behavior of this material makes it attractive for the ultrasonic transducers, nonvolatile memories, microactuators, multi-layer capacitors and electro-optic devices as well as for actuator applications [2, 3]. A very large amount of research has been performed on solid solutions containing PZ such as,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT) [4],  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PT-PMN) [5, 6],  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

(PZ-PT-PZN) [7-9] and  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3$  (PZN-PZ) [10]. One of the most famous systems is the solid solution of  $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  (PNN-PT-PZ) system has a morphotropic phase boundary at lead zirconate (PZ) concentration around 0.20–0.45 [11, 12]. At these PZ concentrations the electromechanical coupling in the compound reaches 0.8 [11].

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 on the reaction between lead oxide, nickel niobate and zirconium oxide is of interest. In the present work, the columbite precursor method was used to synthesize the  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-}x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ – PNN) with  $x = 0 - 0.5$ . The development of phase, morphology and particle size of PZ-PNN powders are presented and analyzed.

## 2. Experimental procedure

The perovskite-phase powders were synthesized using columbite precursor method in order to avoid the formation of a pyrochlore phase. Commercial oxide powders of PbO, NiO and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (99.9% purity, Aldrich Chemicals, USA) and  $\text{ZrO}_2$  (99% purity, Aldrich Chemicals, USA) were used as the starting materials. The following reaction sequences are proposed for the formation of PZ-PNN:



The columbite precursor  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  was prepared from the reaction between NiO and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  at 1373 K for 4 hours and then mixed with PbO and  $\text{ZrO}_2$ , according to the composition of  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-}x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ – PNN) with  $x = 0 - 0.5$ . The columbite synthetic route employed is shown schematically in figure 1. 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 at 393 K for 2 h, the reaction of the uncalcined powders taking place during heat treatment was investigated by Thermo-Gravimetric/Differential Thermal Analyzer (TG-DTA, Shimadzu), using a heating rate of 283 K/min in air from room temperature up to 1673 K. Based on the TG-DTA results, the mixture was calcined at various temperatures ranging from 923 to 1173 K, dwell times 4 h and heating/cooling rates ranging 293 K/min, in closed alumina crucible, in order to investigate the perovskite phase formation.

Calcined powders were subsequently examined by room temperature X-ray diffraction (XRD; Philips PW 1729 diffractometer), using Ni-filtered  $\text{CuK}_\alpha$  radiation to identify the phases formed and optimum calcination conditions for the formation of PZ-PNN powders. The relative amounts of perovskite and pyrochlore phase were determined by measuring the primary X-ray peak intensities of the perovskite and pyrochlore phase.

The percentage of perovskite phase was estimated by the following equation:[13]

$$\% \text{ perovskite phase} = \left( \frac{I_{\text{Perov}}}{\sum I_i} \right) \times 100 \quad (i = \text{appearing phase}) \quad (3)$$

where  $I_{\text{Perov}}$  and  $I_i$  represent the integrated intensities of peak from perovskite and appearing phase, respectively. Lattice parameters of the perovskite phases were determined by Cohen's method in conjunction with the least squares method [14]. Powder morphologies and particle sizes were directly imaged, using scanning electron microscopy (SEM; JEOL JSM-840A).

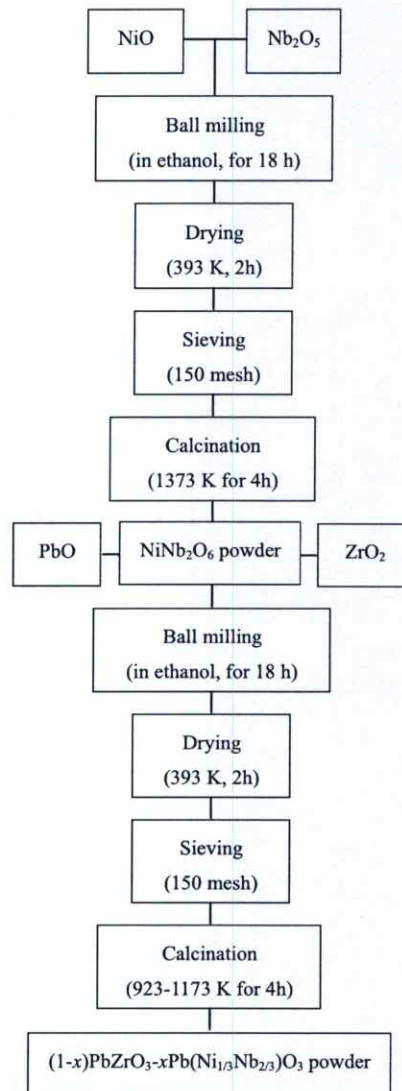


Figure 1 Preparation route for  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  powder in a perovskite phase.

### 3. Results and discussion

The TG-DTA simultaneous analysis of a powder mixed in the stoichiometric proportions of PZ-PNN is displayed in figure 2. In the temperature range from room temperature to  $\sim 673$  K, 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 [15]. 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.

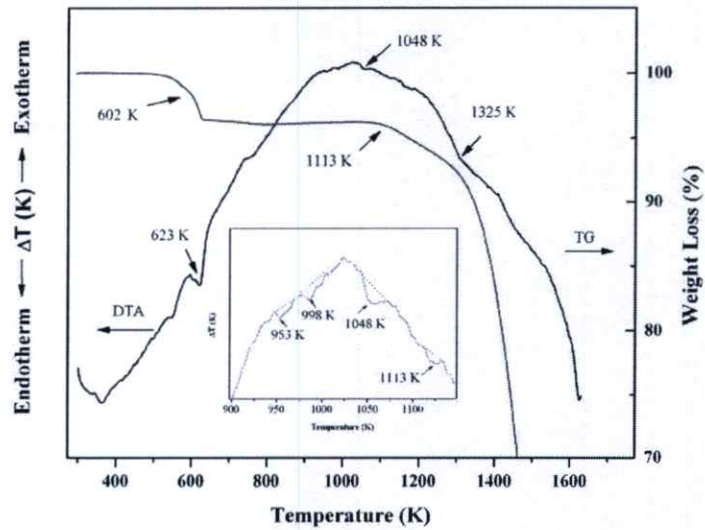


Figure 2 DTA-TG curve of the perovskite structure phase PZ-PNN.

In the temperature range 923-1173 K, both exothermic and endothermic peaks are observed in the DTA curve. The enlarge zone of this DTA curve shown that the endothermic peak at  $\sim 998$  K 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 [16, 17]. The last endothermic peak centered at  $\sim 1113$  K may be caused by the decomposition of lead oxide. As a result, crystallization of PZ-PNN powders takes place at 998 K, and perovskite structure is established above 1053 K. Further increase in temperature or heating time will promote crystallization of perovskite phase powders. These data were used to define the range of temperatures (923 to 1173 K) 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 293 K/min, followed by phase analysis using XRD technique.

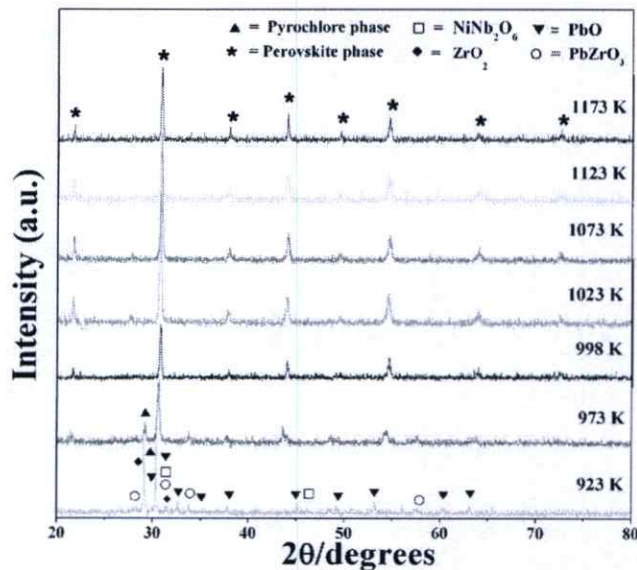


Figure 3 Powder XRD patterns of the calcined 0.7PZ-0.3PNN powders at various calcination temperatures at constant time.

Figure 3 shows XRD patterns of the 0.7PZ-0.3PNN powders calcined at different temperatures for 4 h prepared by columbite methods. The precursor phases PbO, NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and a small amount of crystalline pyrochlore phase were detected by XRD at 923 K. The sample heated to 973 K contained the perovskite phase, pyrochlore phase. By increasing the calcination temperature from 923 to 1173 K, the yield of the perovskite phase increased significantly until at 998 K, 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 perovskite phase is formed at approximately 998 K. The perovskite phase formation of PZ-PNN at various calcination temperatures is shown in figure 4. From the patterns, it could be found that the major phase in all cases is well-crystallized perovskite and the essentially pyrochlore-free powder was obtained. All the compositions in the present work showed pyrochlore-free XRD scans at calcination temperatures at above 1173 K. These experiments indicate that as the concentration of the PNN phase increased the calcination temperature must be increased in order to obtain phase-pure perovskite. The XRD patterns of (1-x)PZ- xPNN powder with various x values are shown in figure 5.

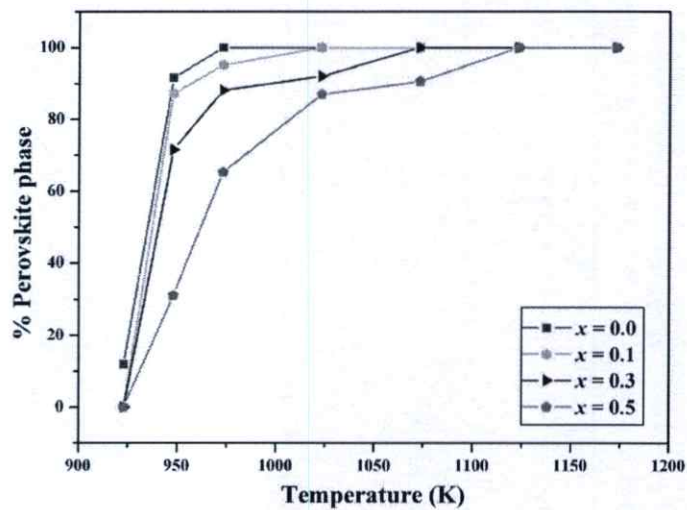


Figure 4 Percentage of perovskite phase as a function of calcination temperature for (1 - x)PZ - xPNN ceramics.

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 figure 5.

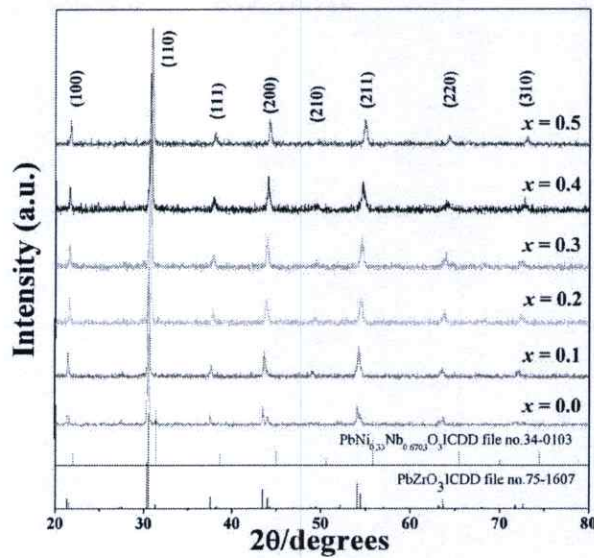


Figure 5 XRD patterns of (1-x)PZ-xPNN powders at the optimum calcinations conditions.

In the PZ-PNN system, the A-site is occupied by  $Pb^{2+}$  (0.1630 nm) ions, and the  $Ni^{2+}$ ,  $Nb^{5+}$  and  $Zr^{4+}$  ions occupy the B site of the  $ABO_3$  perovskite crystal structure. The average ionic radius of B-site ions in the composition  $(1-x)PbZrO_3 - xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  can be calculated from the following equation:

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

where the ionic radii of  $Ni^{2+}$ ,  $Nb^{5+}$  and  $Zr^{4+}$  are 0.0830, 0.0780 and 0.0860 nm respectively [18]. A simple description of the geometric packing within perovskite structure can be characterized by tolerance factor  $t$  which is defined by the following equation:[19, 20]

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (5)$$

where  $r_A$ ,  $r_B$  and  $r_O$  are the ionic radii of the A, B and O ions, respectively. The calculated average B-site ionic radii and tolerance factor of the PZ-PNN system is presented in Table I. The effective size of the B-site ion increased with an increasing mole fraction of PNN primarily due to the smaller ionic radii of  $(Ni_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$ . This shift in the B-site ionic radius is shown in the XRD data in figure 6 as the diffraction peaks are shifted toward higher angles. 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 are presented in figure 7.

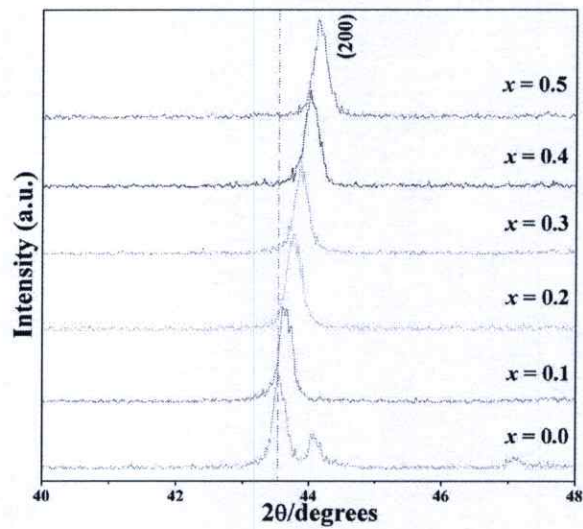


Figure 6 Angular shifts of perovskite (200) diffraction doubles with compositional change

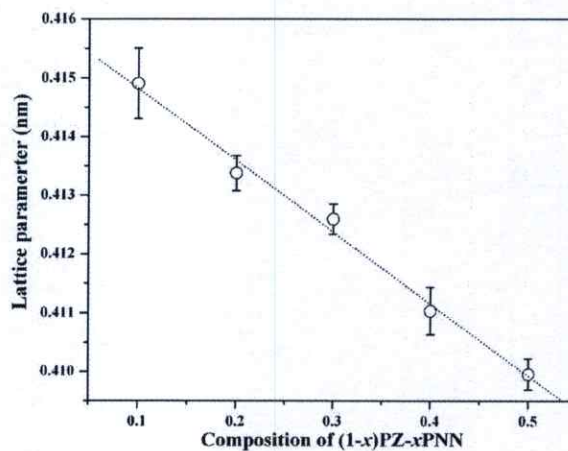


Figure 7 Lattice parameter as a function of composition  $x$

An increase in the mole fraction of PNN did not show any evidence of a change in symmetry. Also, the lattice constant linearly decreases with the replacement of  $Zr^{4+}$  by  $(Ni_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$  according to the Vegard rule. It indicates that, together with the XRD patterns in figure 5, 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 nickel niobium ion ( $r = 0.079$  nm) into the zirconium site ( $r = 0.086$  nm), resulting in decreasing of the unit cell. Furthermore, the corresponding volume change versus PNN content is also present in figure 7. The volume of the pseudo-cubic decreases from  $0.07142$  nm<sup>3</sup> to  $0.06887$  nm<sup>3</sup> with  $x$  rising from 0.1 to 0.5.

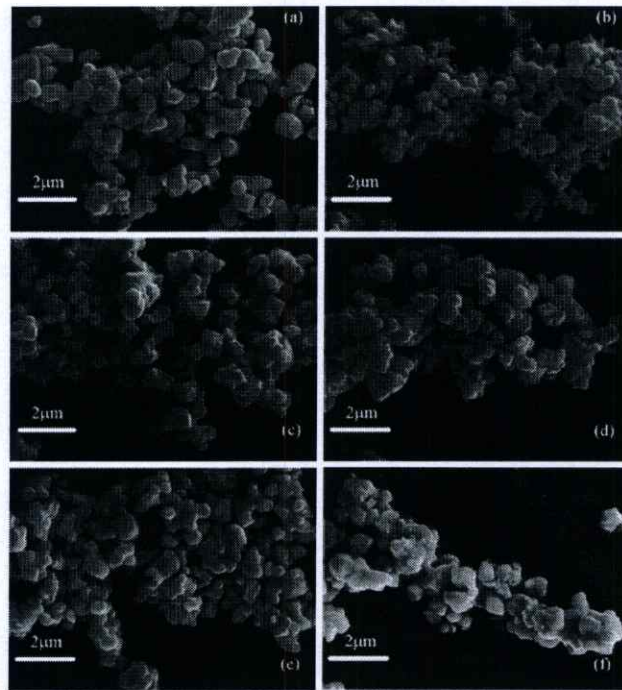


Figure 8 SEM micrographs of the calcined  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  powder (a)  $x = 0.0$ , (b)  $x = 0.1$ , (c)  $x = 0.2$ , (d)  $x = 0.3$ , (e)  $x = 0.4$ , (f)  $x = 0.5$ .

**Table I Characteristics of  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  powders with optimized processing conditions**

Composition	Calcine temperature (K)	%Perovskite phase	Average b-site (nm)	Tolerance factor	Lattice parameter (nm)	Particle size ( $\mu\text{m}$ )	Unit cell volume ( $\text{nm}^3$ )
$x = 0.0$	1023	100	0.0860	0.964	-	$0.51 \pm 0.06$	-
$x = 0.1$	1023	100	0.0853	0.967	$0.4149 \pm 0.0006$	$0.46 \pm 0.05$	0.07142
$x = 0.2$	1073	100	0.0847	0.970	$0.4134 \pm 0.0003$	$0.58 \pm 0.05$	0.07065
$x = 0.3$	1073	100	0.0841	0.973	$0.4126 \pm 0.0002$	$0.56 \pm 0.04$	0.07024
$x = 0.4$	1123	100	0.0834	0.976	$0.4110 \pm 0.0004$	$0.56 \pm 0.05$	0.06942
$x = 0.5$	1123	100	0.0828	0.978	$0.4099 \pm 0.0004$	$0.58 \pm 0.04$	0.06887

The morphological evolution during calcinations was investigated by scanning electron microscopy (SEM). Micrographs of phase pure PZ-PNN powders at various composition  $x$  are shown in figure 8. In general, the particles are agglomerated and basically irregular in shape, with a substantial variation in particle size and morphology. Particle size can be estimated from SEM micrographs to be in the range of  $0.46 - 0.57 \mu\text{m}$ . However, the average grain size does not vary significantly with the compositions, as listed in table 1.

#### 4. 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 923 K and well-crystallized perovskite-type could be obtained above 1123 K. It was observed that for the binary system  $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , the change in the calcinations temperature is approximately linear with respect to the PNN content in the range  $x = 0.0-0.5$ . With an increase in  $x$ , the calcinations temperature shifts up to high temperatures. It is seen that optimization of calcination conditions can lead to a 100% yield of PZ-PNN in a pseudo-cubic phase. A further increase in PNN substitution gradually decreased the unit cell dimensions of the perovskite structure. Particle size can be estimated from SEM micrographs to be in the range of 0.46–0.57  $\mu\text{m}$ .

#### Acknowledgments

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), Thailand Advanced Institute of Science and Technology's Pilot Project (THAIST's Pilot Project) and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang.

#### References

- [1] M. E. Lines and A. M. Glass, Principles and applications of ferroelectrics and related materials, Clarendon press Oxford, 1977.
- [2] K. Uchino, Ferroelectric Devices, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000.
- [3] K. Uchino, Ceram. Int. 21 (1995) 309.
- [4] B. Jaffe and W. R. Cook, Piezoelectric ceramic, R.A.N. Publishers, 1971.
- [5] R. Yimnirun, S. Ananta, and P. Laoratanakul, Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 3235.
- [6] R. Yimnirun, S. Ananta, A. Ngamjarurojana, and S. Wongsanmai, Appl. Phys. A 81 (2005) 1227.
- [7] N. Vittayakorn, C. Puchmark, G. Rujijanagul, X. Tan, and D. P. Cann, Current Applied Physics 6 (2006) 303.
- [8] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, H. He, M. A. Marquardt, and D. P. Cann, J. Electroceramic 16 (2006) 141.
- [9] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, and D. P. Cann, Mat. Sci. Eng. B 108 (2004) 258.
- [10] Y. Xu, Ferroelectric Materials and Their Application, Elsevier Science Publishers B.V., 1991.
- [11] E. F. Alberta and A. S. Bhalla, Int. J. Inorg. Mater 3 (2001) 987.
- [12] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M. A. Marquardt, and D. P. Cann, J. Appl. Phys. 96 (2004) 5103.
- [13] S. L. Swartz and T. R. Shroud, Mater. Res. Bull. 17 (1982) 1245.
- [14] B. D. Cullity and S. R. Stock, Elements of x-ray Diffraction, Prentice Hall, NJ, 2001.
- [15] A. Ngamjarurojana, O. Khamman, R. Yimnirun, and S. Ananta, Materials Letters 60 (2006) 2867.
- [16] R. Wongmaneerung, R. Yimnirun, and S. Ananta, Materials Letters 60 (2006) 2666.
- [17] R. Wongmaneerung, T. Sarakonsri, R. Yimnirun, and S. Ananta, Materials Science and Engineering: B 130 (2006) 246.

- [18]R. D. Shannon, Acta. Cryst. A32 (1976) 751.
- [19]C.A.Randall, A.S.Bhalla, T.R.ShROUT, and L.E.Cross, Ferroelectrics 11 (1990) 103.
- [20]A. J. Moulson and J. M. Herbert, Electroceramics: Materials, Properties, Applications, Chapman and Hall, New York, 1990.

# Perovskite formation, dielectric and ferroelectric properties of $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics via a columbite precursor synthetic route

Naratip Vittayakorn<sup>1</sup> and Supamas Wirunchit

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

E-mail: naratipcmu@yahoo.com

Received 13 November 2006, in final form 10 April 2007

Published 4 May 2007

Online at stacks.iop.org/SMS/16/851

## Abstract

Perovskite structures in the PZ–PNN system with formula  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-}x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  with  $x = 0.0\text{--}0.5$  are synthesized via the columbite precursor technique. The formation of the perovskite phase in the calcined powders has been investigated as a function of calcination conditions by using thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA) and x-ray diffraction (XRD) techniques. The complete solid solutions of the perovskite phase of PZ–PNN ceramics were obtained over a wide compositional range. It was observed that for the binary system  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-}x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , the change in the calcination temperature is approximately linear with respect to the PNN content in the range  $x = 0.0\text{--}0.5$ . With increasing  $x$ , the calcination temperature shifts forward to high temperatures. It is seen that optimization of the calcination conditions can lead to a 100% yield of PZ–PNN in a pseudo-cubic phase. The  $P\text{--}E$  hysteresis loop measurements demonstrated that the ferroelectric properties of the ceramics in the PZ–PNN system changed gradually from normal ferroelectric behavior to relaxor ferroelectric behavior with increasing PNN concentration. In addition, the squareness of the hysteresis loop ( $R_{\text{sq}}$ ) decreased quasi-linearly as the molar fraction of PNN increased. The maximum spontaneous polarization ( $P_s$ ) and remanent polarization ( $P_r$ ) for the  $x = 0.1$  composition were  $31.6 \mu\text{C cm}^{-2}$  and  $27.8 \mu\text{C cm}^{-2}$ , respectively. These results clearly show the significance of PNN in controlling the electrical responses of the PZ–PNN system.

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

## 1. Introduction

The best-known and most frequently studied case of anti-ferroelectricity in the perovskites is that of lead zirconate ( $\text{PbZrO}_3$ ; PZ). At room temperature, single-crystal PZ has the orthorhombic perovskite-type structure with lattice parameters of  $a = 823.1$  pm,  $b = 1177$  pm and  $c = 588.1$  pm in the space group of  $P2cb$  (no. 32) [1]. At high temperature, it pos-

sesses the prototype cubic perovskite structure, whereas with decreasing temperature it exhibits a marked dielectric anomaly at about  $230^\circ\text{C}$  [1]. The dipoles due to a displacement of the  $\text{Zr}^{4+}$  ions from the geometric centre of the surrounding six  $\text{O}^{2-}$  ions in the material are alternately directed in opposite senses, so the spontaneous polarization is zero. It is reported that the anti-ferroelectric to ferroelectric transition can be induced when the material is subjected to a strong electric field. This material is a potential candidate for energy

<sup>1</sup> Author to whom any correspondence should be addressed.

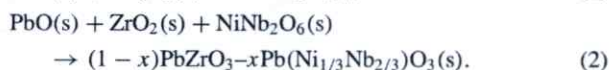
storage applications for DC fields and low-loss linear capacitors, owing to its anti-ferroelectric nature. Recently, the double hysteresis behavior of this material has made it attractive for ultrasonic transducers, nonvolatile memories, micro-actuators, multi-layer capacitors and electro-optic devices, as well as for actuator applications [2, 3]. A very large amount of research has been performed on solid solutions containing PZ, such as  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT) [4],  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PT-PMN) [5],  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PT-PZN) [6-8] and  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3$  (PZN-PZ) [9]. One of the best known is the solid solution of the  $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  (PNN-PT-PZ) system, which has a morphotropic phase boundary at lead zirconate (PZ) concentration around 0.20-0.45 [10, 11]. At these PZ concentrations, the electromechanical coupling in the compound reaches 0.8 [10].

Since PNN is a relaxor ferroelectric with a broad dielectric peak near  $T_c \approx -120^\circ\text{C}$  and PZ is anti-ferroelectric with a sharp maximum permittivity at  $T_c \sim 230^\circ\text{C}$ , the Curie temperature in the PZ-PNN system can be engineered over a wide range of temperature by controlling the amount of PNN in the system. Although PZ ceramic has better dielectric breakdown strength than PNN, the sintering temperature is also higher [4, 12]. Thus, mixing PNN with PZ is expected to decrease the sintering temperature of PZ-based ceramics, a desirable move towards electrodes of lower cost [9]. Moreover, since PZ-PNN is not a pure-relaxor ferroelectric system, it is easier to prepare single-phase ceramics with lower amounts of undesirable pyrochlore phases [13]. With their complementary characteristics, it is expected that excellent properties can be obtained from ceramics in the PZ-PNN system.

This study deals with a binary compound of the PZ-PNN system because there has been no detailed report on the reaction between lead oxide, nickel niobate and zirconium oxide and ferroelectric properties of the PZ-PNN compositions. In the present work, the columbite precursor method was used to synthesize  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-xPb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PNN) with  $x = 0\text{-}0.5$ . The development of the phase and the dielectric and ferroelectric properties of PZ-PNN ceramics are presented and analyzed.

## 2. Experimental procedure

The perovskite-phase powders were synthesized using the columbite precursor method in order to avoid the formation of a pyrochlore phase. Commercial oxide powders of  $\text{PbO}$ ,  $\text{NiO}$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.9% purity, Aldrich Chemicals, USA) and  $\text{ZrO}_2$  (99% purity, Aldrich Chemicals, USA) were used as the starting materials. The following reaction sequences are proposed for the formation of PZ-PNN:



The columbite precursor  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  was prepared from the reaction between  $\text{NiO}$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  at  $1100^\circ\text{C}$  for 4 h and then mixed with  $\text{PbO}$  and  $\text{ZrO}_2$ , according to the composition of  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-xPb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PNN) with  $x = 0\text{-}0.5$ . The Columbite synthetic route employed is shown schematically in figure 1. Each mixture of the starting powders

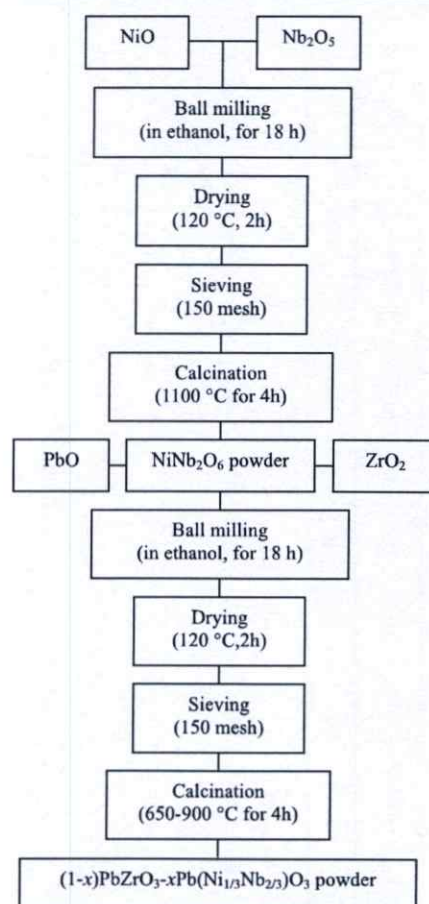


Figure 1. Preparation route for  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-xPb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  powder in a perovskite phase.

was milled and mixed in a ball mill, as well as being wet-homogenized with ethanol using nylon-coated YTZ zirconia milling as media for 18 h. After drying at  $120^\circ\text{C}$  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  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  in air from room temperature up to  $1400^\circ\text{C}$ . Based on the TG-DTA results, the mixture was calcined at various temperatures ranging from 650 to  $900^\circ\text{C}$ , with dwell times of 4 h and heating/cooling rates of  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , in a closed alumina crucible, in order to investigate the perovskite phase formation.

Calcined powders were subsequently examined by room-temperature x-ray diffraction (XRD; Philips PW 1729 diffractometer), using Ni-filtered  $\text{Cu K}\alpha$  radiation to identify the phases formed and optimum calcination conditions for the formation of PZ-PNN powders. The relative amounts of perovskite and pyrochlore phase were determined by measuring the primary x-ray peak intensities of the perovskite and pyrochlore phase.

The percentage of perovskite phase was estimated by the following equation [14]:

$$\% \text{perovskite phase} = \left( \frac{I_{\text{Perov}}}{\sum I_i} \right) \times 100; \quad (i = \text{appearing phase}) \quad (3)$$

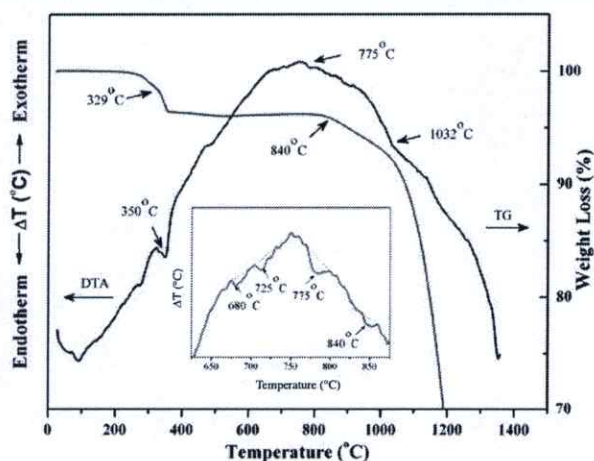


Figure 2. DTA-TG curve of the perovskite structure phase of PZ-PNN.

where  $I_{\text{perov}}$  and  $I_i$  represent the integrated intensities of peaks from perovskite and the appearing phase, respectively. The lattice parameters of the perovskite phases were determined by Cohen's method in conjunction with the least squares method [15].

The calcined powders were milled for 3 h to obtain a 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 depending on the composition. To mitigate the effects of lead loss during sintering, the pellets were sintered in a closed alumina crucible containing  $\text{PbZrO}_3$  powder. The density of the sintered PZ-PNN pellets was measured by the water immersion method (Archimedes method). The relative density of all the sintered pellets was approximately 94–96% of the theoretical density. To determine the dielectric and ferroelectric properties, samples with the maximum density of each composition were lapped on their major faces and silver electrodes were made from a low-temperature silver paste by firing at 500°C for 30 min to enable electrical measurements to be taken.

Relative permittivity measurements were made using an automated measurement system. This system consisted of an LCR meter (HP-4284, Hewlett-Packard Inc.). The relative permittivity is then calculated from  $\epsilon_r = Cd/\epsilon_0 A$ , where  $C$  is the capacitance of the sample,  $d$  and  $A$  are the thickness of sample and the area of the electrode, respectively, and  $\epsilon_0$  is the dielectric permittivity of vacuum ( $8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ ). The ferroelectric hysteresis ( $P$ - $E$ ) loops were characterized by using a computer-controlled modified Sawyer-Tower circuit.

### 3. Results and discussion

The TG-DTA simultaneous analysis of a powder mixed in the stoichiometric proportions of PZ-PNN is displayed in figure 2. In the temperature range from room temperature to ~400°C, the sample shows both exothermic and endothermic peaks in the DTA curve, consistent with a drop in weight at the same

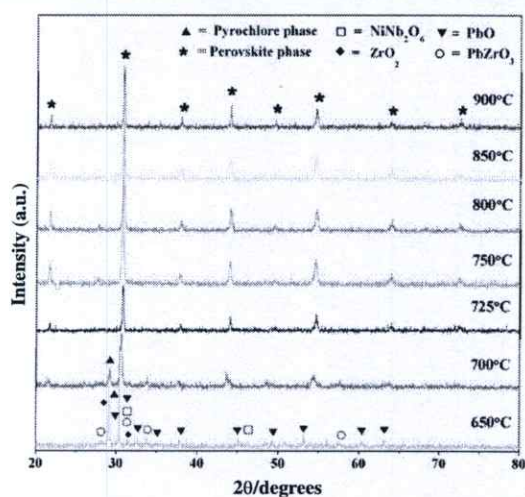


Figure 3. Powder XRD patterns of the calcined 0.7PZ-0.3PNN powders at various calcination temperatures for 4 h.

temperature range. These observations can be attributed to the decomposition of the organic species from the milling process [16]. The different temperatures, intensities, and shapes of the thermal peaks are probably related to the different natures of the organic species, and consequently caused by the removal of species differently bound in the network. 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 showed that the endothermic peak at ~725°C should be correlated to the phase transition of the perovskite structure, because no weight loss could be found in TG curve, and that is also in accordance with literature data [17, 18]. 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 725°C, and the perovskite structure is established above 780°C. Further increase in temperature or heating time will promote the crystallization of perovskite phase powders. These data were used to define the range of temperatures (650–950°C) for the 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  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , followed by phase analysis using the XRD technique. Figure 3 shows the XRD pattern of 0.7PZ-0.3PNN powders calcined at different temperatures for 4 h prepared by columbite methods. The precursor  $\text{PbO}$  and  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  phases and a small amount of crystalline pyrochlore phase were detected by XRD after calcination at 650°C. The sample heated to 700°C contained perovskite and pyrochlore phases. By increasing the calcination temperature from 650 to 900°C, the yield of the perovskite phase increased significantly, until at 725°C a single perovskite phase was formed. The studies also reflect the growth of crystallinity in the powders with increasing heat-treatment temperatures. The results of the x-ray diffraction measurement support the DTA observation (figure 2) that the perovskite phase is formed at a temperature of approximately 725°C.

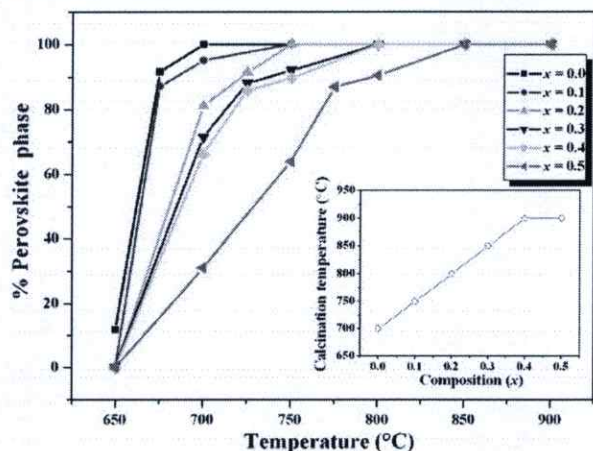


Figure 4. Percentage of perovskite phase as a function of calcination temperature for  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ceramics.

The perovskite phase formation of PZ-PNN at various calcination temperatures is shown in figure 4. From the XRD patterns, it could be found that the major phase in all cases is well-crystallized perovskite, and essentially pyrochlore-free powders were obtained. All the compositions in the present work showed pyrochlore-free XRD scans at calcination temperatures at above  $900^\circ\text{C}$ . These experiments indicated that as the concentration of the PNN phase increased the calcination temperature must be increased in order to obtain phase-pure perovskite. The XRD patterns of  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  powders with various  $x$  values are shown in figure 5. It can be seen that a complete crystalline solution of perovskite structure is formed throughout the whole composition range 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 that the perovskite structure has 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 figure 5.

In the PZ-PNN system, the A-site is occupied by  $\text{Pb}^{2+}$  ( $1.630 \text{ \AA}$ ) ions, and the  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  and  $\text{Zr}^{4+}$  ions occupy the B-site of the  $\text{ABO}_3$  perovskite crystal structure. The average ionic radius of B-site ions in the compositions  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  can be calculated from the following equation:

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

where the ionic radii of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  and  $\text{Zr}^{4+}$  are  $0.830$ ,  $0.780$  and  $0.860 \text{ \AA}$ , respectively [19]. A simple description of the geometric packing within the perovskite structure can be characterized by tolerance factor ( $t$ ), which is defined by the following equation [20, 21]:

$$t = \frac{(r_{\text{A}} + r_{\text{O}})}{\sqrt{2}(r_{\text{B}} + r_{\text{O}})} \quad (5)$$

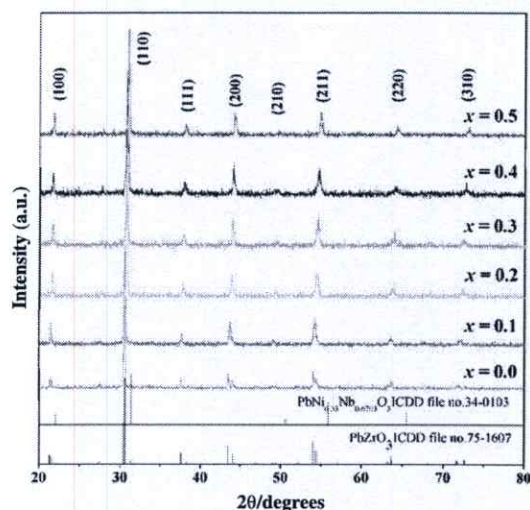


Figure 5. XRD patterns of  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  powders at the optimum calcination conditions.

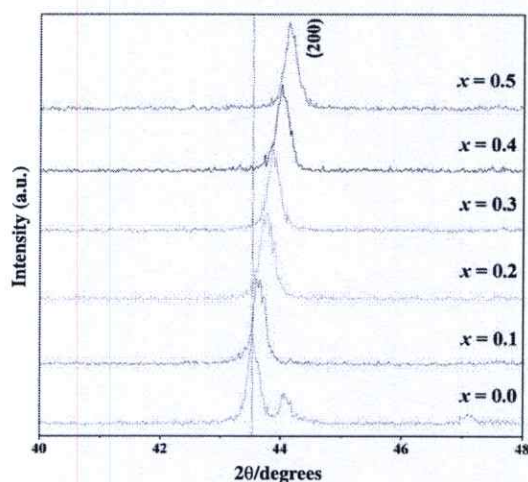


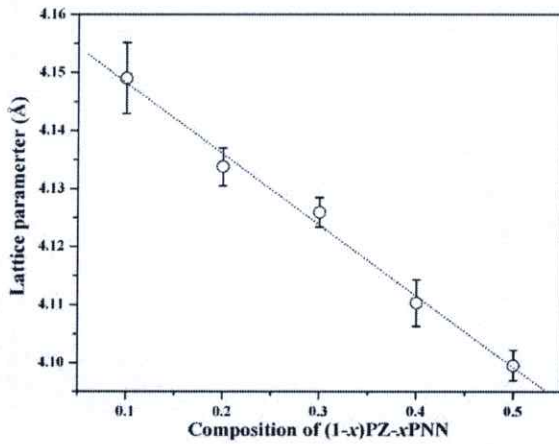
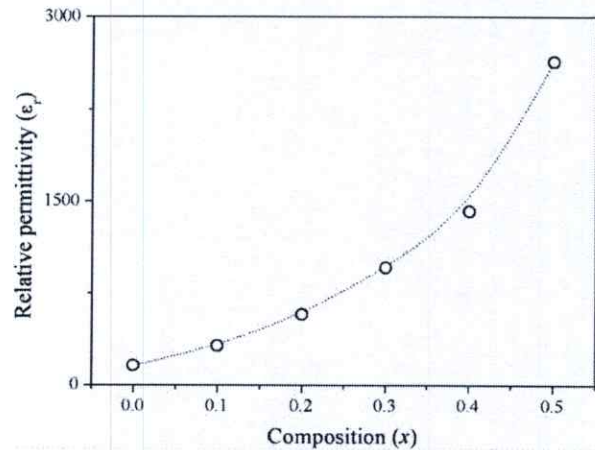
Figure 6. Angular shifts of perovskite (200) diffraction doublet with compositional change.

where  $r_{\text{A}}$ ,  $r_{\text{B}}$  and  $r_{\text{O}}$  are the ionic radii of the A, B and O ions, respectively. The calculated average B-site ionic radii and tolerance factor of the PZ-PNN system are presented in table 1. The effective size of the B-site ion increased with increasing of the mole fraction of PNN, primarily due to the smaller ionic radii of  $(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$ . This shift in the B-site ionic radius is shown in the XRD data in figure 6, as the diffraction peaks are shifted toward higher angles.

With the peaks properly indexed, the lattice parameter was determined using UnitCell [26], a linear least-squares refinement program. The calculated lattice parameters of the perovskite structures are presented in figure 7. An increase in the mole fraction of PNN did not show any evidence of a change in symmetry. Also, the lattice constant linearly decreases with the replacement of  $\text{Zr}^{4+}$  by  $(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$  according to Vegard's rule. It is indicated that, together with the XRD patterns in figure 5, complete series of perovskite solid solutions are formed. In general, the lattice parameters

**Table 1.** Characteristics of  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  powders with optimized processing conditions.

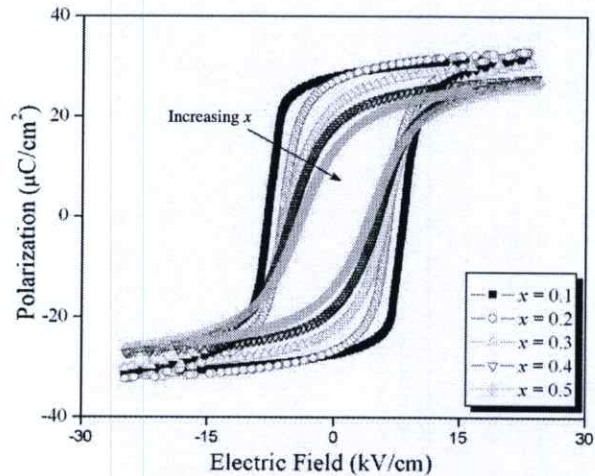
Composition, $x$	%perovskite phase	Average B-site radius ( $\text{\AA}$ )	Tolerance factor	Lattice parameter ( $\text{\AA}$ )	Unit cell volume ( $\text{\AA}^3$ )
0.0	100	0.860	0.964	—	—
0.1	100	0.853	0.967	$4.149 \pm 0.0061$	71.42
0.2	100	0.847	0.970	$4.134 \pm 0.0032$	70.65
0.3	100	0.841	0.973	$4.126 \pm 0.0025$	70.24
0.4	100	0.834	0.976	$4.110 \pm 0.0040$	69.42
0.5	100	0.828	0.978	$4.099 \pm 0.0027$	68.87

**Figure 7.** Lattice parameter as a function of composition  $x$ .**Figure 8.** Relative permittivity as a function of composition  $x$ .

of the perovskite structure also gradually decreased as  $x$  increased, undoubtedly because of the introduction of the smaller nickel niobium ion ( $r = 0.79 \text{ \AA}$ ) into the zirconium site ( $r = 0.86 \text{ \AA}$ ), resulting in decreasing of the unit cell. Furthermore, the corresponding volume change versus PNN content is also presented in table 1. The volume of the pseudocubic structure decreases from 71.42 to  $68.87 \text{ \AA}^3$  with  $x$  rising from 0.1 to 0.5.

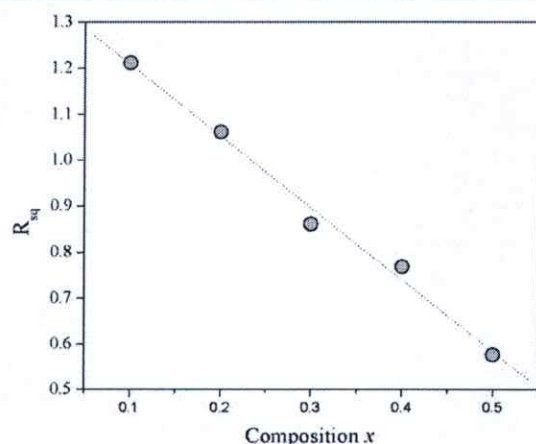
The dielectric properties of  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$ ,  $x = 0.0\text{--}0.5$ , are shown in figure 8. With increasing concentration of PNN, the dielectric constant tends to increase. The effect of increasing dielectric constant at room temperature with increasing PNN content is interpreted to be due to the possibility of the decrease of the transition temperature to near room temperature. When PNN is added into PZ, the transition temperature of the PZ-PNN ceramics is shifted towards room temperature; hence the dielectric properties measured at room temperature are increased. Other authors have reported a similar behavior [11, 22].

Figure 9 illustrates a series of polarization ( $P$ - $E$ ) hysteresis loops for the  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  ceramics. It is clearly evidenced that the shape of  $P$ - $E$  loops varies greatly with the ceramic compositions. The  $P$ - $E$  hysteresis loop measurements demonstrated that the ferroelectric properties of the ceramics in the  $(1-x)\text{PZ-xPNN}$  system shift gradually from normal ferroelectric behavior to relaxor ferroelectric behavior. The polarization loop of 0.9PZ-0.1PNN is well developed, showing large remnant polarization. The hysteresis loop is of a typical 'square' form as a result of domain switching in an applied field. This is a typical characteristic

**Figure 9.** Dependence of the polarization versus electric field ( $P$ - $E$ ) loop on the PNN concentration.

of a phase that contains long-range interaction between dipoles in the ferroelectric micro-domain state. The remnant polarization  $P_r$  sharply decreases between  $x = 0.1$  and 0.5, from  $27.8$  to  $13.6 \mu\text{C cm}^{-2}$ . However, for pure PZ ceramic, only a linear curve was observed. No double loop was observed in the range of the applied electric field up to  $20 \text{ kV cm}^{-1}$ . This is due to the limited capability of the measuring set-up used.

Jin *et al* [23] derived an empirical relationship between the remnant polarization, saturation polarization and the polarization beyond the coercive field. This permits the



**Figure 10.** The squareness of the hysteresis loop as a function of composition  $x$ .

**Table 2.** Polarization hysteresis data as a function of  $x$  in the  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  system.

Composition, $x$	$P_s$ ( $\mu\text{C cm}^{-2}$ )	$P_r$ ( $\mu\text{C cm}^{-2}$ )	$E_c$ ( $\text{kV cm}^{-1}$ )	Loop squareness ( $R_{sq}$ )
0.1	31.7	27.8	8.0	1.2
0.2	32.8	26.9	6.3	1.0
0.3	30.6	22.1	5.9	0.8
0.4	27.6	18.1	5.1	0.7
0.5	26.6	13.6	4.0	0.5

quantification of changes in the hysteresis behavior for each sample through the following equation:

$$R_{sq} = \frac{P_r}{P_s} + \frac{P_{1.1E_c}}{P_r} \quad (6)$$

where  $R_{sq}$  is the squareness of the hysteresis loop,  $P_r$  is the remanent polarization,  $P_s$  is the saturation polarization, and  $P_{1.1E_c}$  is the polarization at an electric field equal to 1.1 times the coercive field. In this equation, an ideal hysteresis loop would have a squareness parameter equal to 2. The squareness of the hysteresis loop as a function of composition  $x$  is shown in figure 10. The results shown that the value of  $R_{sq}$  decreased quasi-linearly as the molar fraction of PNN increased. This clearly quantified that, when more PNN content is added to the system, the hysteresis curves become 'slimmer' hysteresis loops, a characteristic of the suppressed ferroelectric interaction. This is typically found in relaxor ferroelectrics with polar nanoregions. These results clearly indicate that the addition of PNN induces the relaxor behavior of PZ in the PZ-PNN ceramic system. The coercive field  $E_c$  and the remanent polarization  $P_r$  were found to decrease with composition  $x$ , as seen in table 2, due to an increased pseudo-cubic non-ferroelectric phase content [24]. These values agreed fairly well with the values reported in previous investigations [5, 25].

#### 4. Conclusions

The columbite method has been explored for 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  $650^\circ\text{C}$ , and well-crystallized perovskite-type material could be obtained above  $850^\circ\text{C}$ . It was observed that for the binary system  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , the change in the calcination temperature is approximately linear with respect to the PNN content in the range  $x = 0.0-0.5$ . With increasing  $x$ , the calcination temperature shifts to high temperatures. It is seen that optimization of calcination conditions can lead to a 100% yield of PZ-PNN in a pseudo-cubic phase. The  $P-E$  hysteresis loop measurements demonstrated that the ferroelectric properties of the ceramics in the PZ-PNN system change gradually from normal ferroelectric behavior to relaxor ferroelectric behavior with increased PNN concentrations. In addition, the squareness of the hysteresis loop ( $R_{sq}$ ) decreased quasi-linearly as the molar fraction of PNN increased. The maximum spontaneous polarization ( $P_s$ ) and remanent polarization ( $P_r$ ) for the  $x = 0.1$  composition were  $31.6 \mu\text{C cm}^{-2}$  and  $27.8 \mu\text{C cm}^{-2}$ , respectively. These results clearly show the significance of PNN in controlling the electrical responses of the PZ-PNN system.

#### Acknowledgments

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), the Thailand Advanced Institute of Science and Technology's Pilot Project (THAIST's Pilot Project) and the King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang.

#### References

- [1] Lines M E and Glass A M 1977 *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford: Clarendon)
- [2] Uchino K 2000 *Ferroelectric Devices* (New York: Dekker)
- [3] Uchino K 1995 *Ceram. Int.* **21** 309
- [4] Jaffe B, Cook W R and Jaffe H 1971 *Piezoelectric Ceramics* (London: Academic Press)
- [5] Yimnirun R, Ananta S and Laoratanakul P 2005 *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 3235
- [6] Vittayakorn N, Puchmark C, Rujijanagul G, Tan X and Cann D P 2006 *Curr. Appl. Phys.* **6** 303
- [7] Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tan X, He H, Marquardt M A and Cann D P 2006 *J. Electroceram.* **16** 141
- [8] Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tunkasiri T, Tan X and Cann D P 2004 *Mater. Sci. Eng. B* **108** 258
- [9] Xu Y 1991 *Ferroelectric Materials and Their Application* (Amsterdam: Elsevier Science Publishers BV)
- [10] Alberta E F and Bhalla A S 2001 *Int. J. Inorg. Mater.* **3** 987
- [11] Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tan X, Marquardt M A and Cann D P 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 5103
- [12] Haertling G H 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 797
- [13] ShROUT T R and Halliyal A 1987 *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66** 704
- [14] Swartz S L and ShROUT T R 1982 *Mater. Res. Bull.* **17** 1245
- [15] Cullity B D and Stock S R 2001 *Elements of X-ray Diffraction* (Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall)
- [16] Ngamjarrojana A, Khamman O, Yimnirun R and Ananta S 2006 *Mater. Lett.* **60** 2867
- [17] Wongmaneeerung R, Yimnirun R and Ananta S 2006 *Mater. Lett.* **60** 2666
- [18] Wongmaneeerung R, Sarakonsri T, Yimnirun R and Ananta S 2006 *Mater. Sci. Eng. B* **130** 246

- [19] Shannon R D 1976 *Acta Crystallogr. A* **32** 751
- [20] Randall C A, Bhalla A S, Shrout T R and Cross L E 1990 *Ferroelectrics* **11** 103
- [21] Moulson A J and Herbert J M 1990 *Electroceramics: Materials, Properties, Applications* (New York: Chapman and Hall)
- [22] Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tunkasiri T, Tan X and Cann D P 2003 *J. Mater. Res.* **18** 2882
- [23] Jin B M, Kim J and Kim S C 1997 *Appl. Phys. A* **65** 53-6
- [24] Noheda B and Cox D E 2006 *Phase Transit.* **79** 5
- [25] Samara G A and Venturini E L 2006 *Phase Transit.* **79** 21
- [26] Holland T and Redfern S 1997 *Mineralog. Mag.* **61** 65-77



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

Naratip Vittayakorn<sup>a,\*</sup>, Supamas Wirunchit<sup>a</sup>, Sakda Traisak<sup>a</sup>,  
Rattikorn Yimnirun<sup>b</sup>, Gobwut Rujijanagul<sup>b</sup>

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

<sup>b</sup> 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  $-70^\circ\text{C}$  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](mailto:naratipcmu@yahoo.com) (N. Vittayakorn).

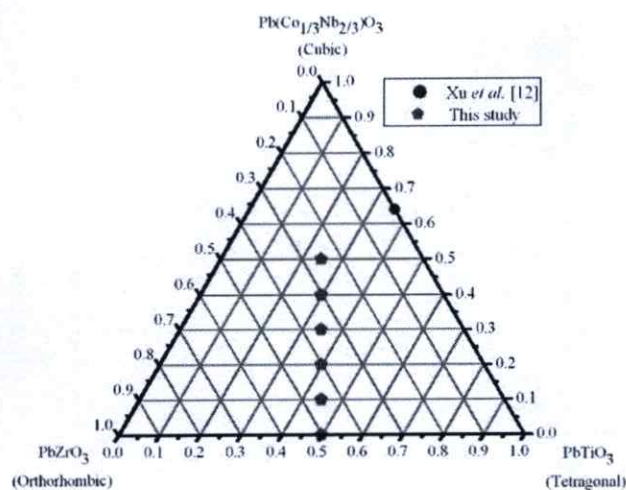


Fig. 1. Compositions studied in the  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ - $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ternary system.

addition of  $\text{PbTiO}_3$  (PT), which is a normal ferroelectric compound with a phase transition at  $490^\circ\text{C}$ . 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  $\text{CoO}$  (99.9%),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.9%),  $\text{PbO}$  (Fluka, >99% purity)  $\text{TiO}_2$  (99.8%) and  $\text{ZrO}_2$  (99%) were mixed and milled in ethyl alcohol for 18 h using a ball-milling. After drying at  $120^\circ\text{C}$  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  $1400^\circ\text{C}$ . Based on the TG-DTA results, the mixture was calcined at various temperatures ranging from 650 to  $900^\circ\text{C}$ , 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  $\sim 2$  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  $650^\circ\text{C}$  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  $\epsilon_0$  is the dielectric permittivity of vacuum ( $8.854 \times 10^{-12}$  F/m). The ferroelectric hysteresis loop parameters were measured with aid of a home-built Sawyer-Tower circuit.

## 3. Results and discussion

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

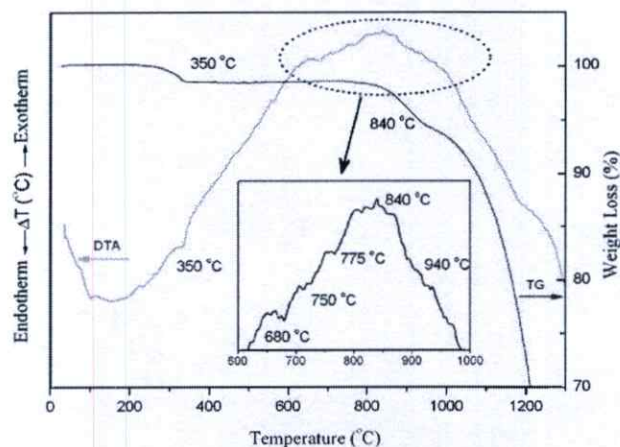


Fig. 2. DTA-TG curves for the mixture of PZT-PCoN powder.

by the removal of species differently bounded in the network [13]. In the temperature range 650–900 °C, both exothermic and endothermic peaks are observed in the DTA curve. The enlarged zone of this DTA curve shows that the endothermic peak at ~750 °C should be correlated to the phase transition of perovskite structure, because no weight loss could be found in the TG curve and that is also in accordance to literature data [14,15]. The last endothermic peak centered at ~840 °C may be caused by the decomposition of lead oxide. As a result, crystallization of PZT-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  $Pb_xNb_yO_z$  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-

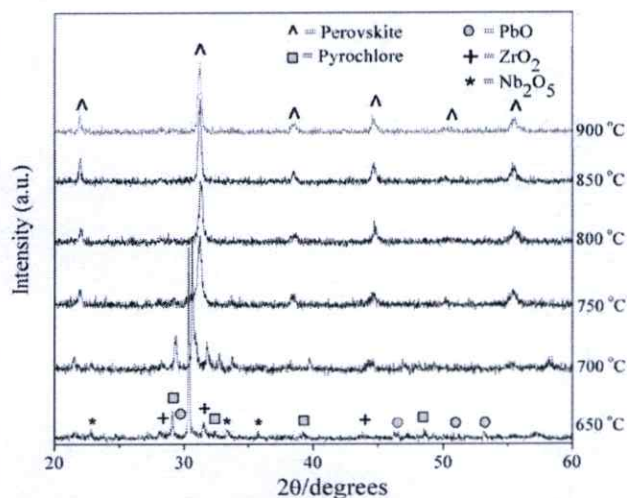


Fig. 3. XRD patterns of 0.7PZT–0.3PCoN powder calcined at various temperature for 4 h.

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 concluded that the change in the calcination temperature is approximately linear with respect to the PCoN content in the range  $x = 0.0–0.5$ . With an increase in  $x$ , the calcination temperature shifts up to high temperatures. The XRD patterns of  $(1-x)PZT-xPCoN$  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 known that in the pseudo-cubic phase, the {200} profile will show a single narrow peak because all the planes of {200} share the same lattice parameters, while in the tetragonal phase, the {200} profile should be split into two peaks with the intensity height of the former being half of the latter because the

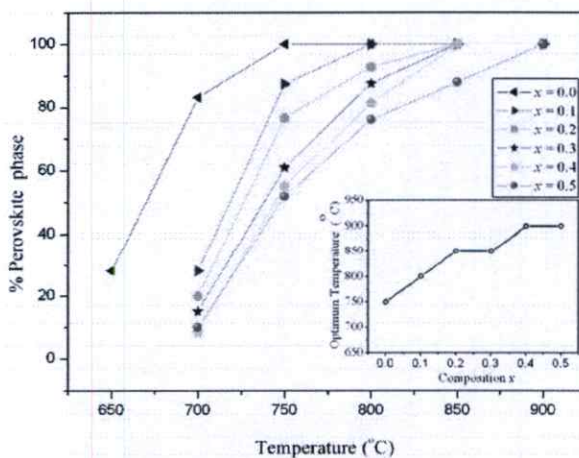


Fig. 4. Percentage of perovskite phase as a function of calcinations temperature for  $(1-x)PZT-xPCoN$  powder.

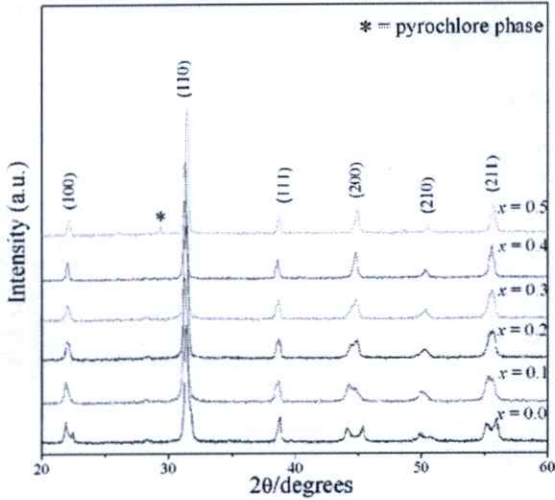


Fig. 5. XRD patterns of  $(1-x)$ PZT- $x$ PCoN ceramics.

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  $2\theta$  range from  $43.5^\circ$  to  $46.5^\circ$  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  $2\theta$  range from  $43.5^\circ$  to  $45.5^\circ$ . 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.

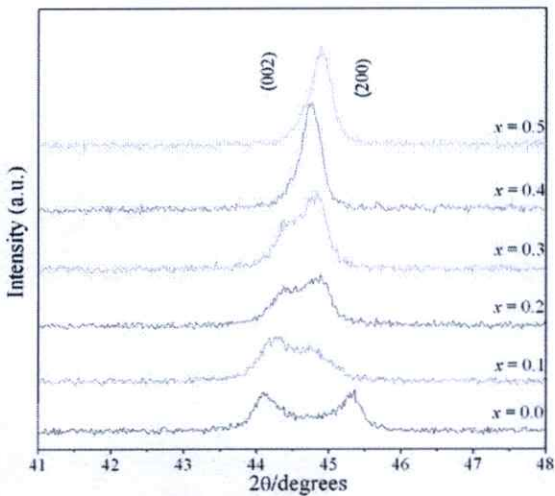


Fig. 6. XRD pattern of the (200) peak of  $(1-x)$ PZT- $x$ PCoN,  $x = 0.0-0.1$  ceramics.

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  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  systems [6,17–19].

The dielectric properties of  $(1-x)$ 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.

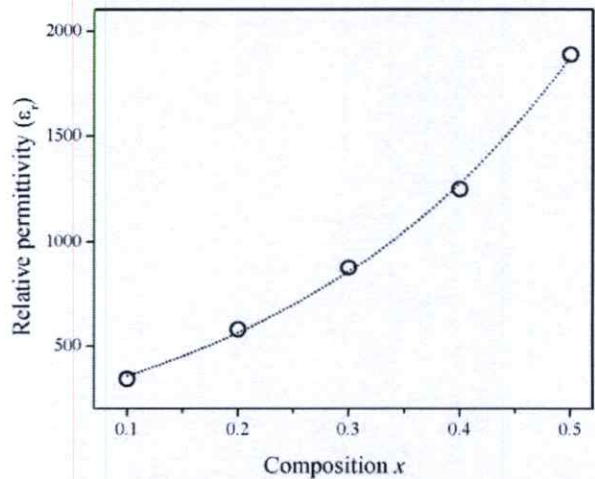


Fig. 7. Relative permittivity of  $(1-x)$ PZT- $x$ PCoN as a function of compositions.

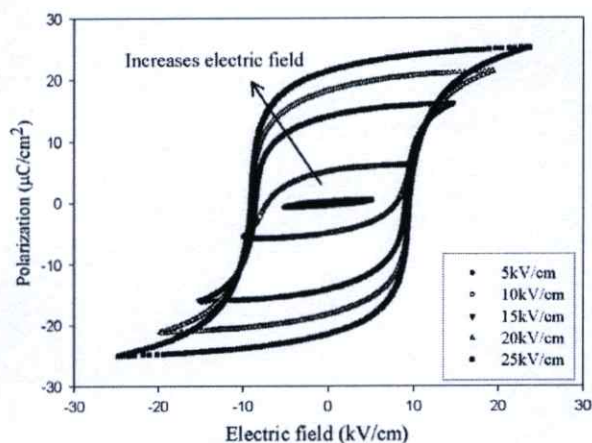


Fig. 8. Polarization of  $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$  ceramics with  $x=0.1$  as a function of electric fields.

Fig. 9 illustrates the  $P$ - $E$  curves of the samples with  $x=0.0, 0.1$  and  $0.5$  measured at  $25\text{ kV/cm}$ . 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  $21.4\ \mu\text{C/cm}^2$  and  $9\text{ kV/cm}$ , respectively, whereas for composition  $x=0.0$  the remanent polarization  $P_r$  is  $15.2\ \mu\text{C/cm}^2$ . 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  $25.3\ \mu\text{C/cm}^2$  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

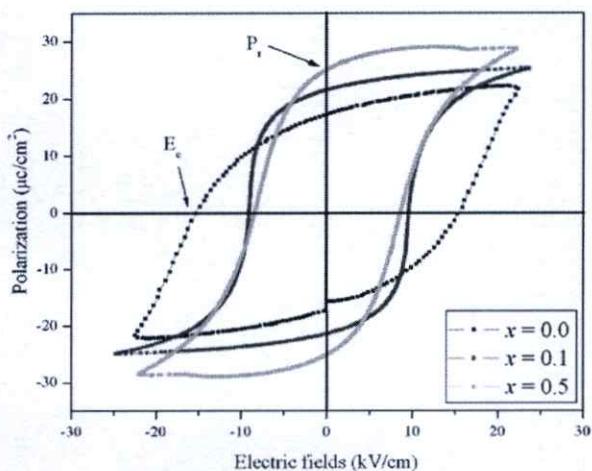


Fig. 9. Hysteresis loops of the  $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$  ceramics with  $x=0.0, 0.1$  and  $0.5$  measured at  $25\text{ kV/cm}$ .

Table 1

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

Composition	$P_s$ ( $\mu\text{C/cm}^2$ )	$P_r$ ( $\mu\text{C/cm}^2$ )	$E_c$ (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  $180^\circ$  domains into  $90^\circ$  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  $P_r$  ( $25.3\ \mu\text{C/cm}^2$ ) 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. Ngamjarrojana, O. Khamman, R. Yimnirun, S. Ananta, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2867.
- [13] N. Vittayakorn, S. Wirunchit, *Smart Mater. Struct.* 16 (2007) 851.
- [14] R. Wongmaneerung, R. Yimnirun, S. Ananta, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2666.
- [15] R. Wongmaneerung, 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.

## Effect of Lead Nickel Niobate Substitution on Phase Transitions of Lead Zirconate Ceramics Prepared by the Solid State Reaction Method

S. Wirunchit<sup>1</sup>, P. Laoratanakul<sup>2</sup> and N. Vittayakorn<sup>1,a</sup>

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

<sup>2</sup>National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Pathumthani 12120, Thailand

<sup>a</sup>naratipcmu@yahoo.com

**Keyword:** Antiferroelectric Materials, Ferroelectric, Lead Zirconate

**Abstract** The solid solution between the antiferroelectric,  $\text{PbZrO}_3$  (PZ), and relaxor ferroelectric,  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PNN), was synthesized by the columbite method. The phase structure and phase transition of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x)\text{O}_3$  (PZNN), where  $x = 0.0 \leq x \leq 0.50$ , were investigated. The samples were kept at the calcination temperature of  $900^\circ\text{C}$  for 4 h and at the sintering temperature of  $1,150^\circ\text{C}$  for 2 h. Phase formation and phase transition of PZNN were investigated by x-ray diffraction (XRD) and thermal analysis, respectively. It was found that the structure of sintered pellets is orthorhombic for  $0.0 \leq x \leq 0.10$ , rhombohedral for  $0.20 \leq x \leq 0.30$  and pseudo-cubic for  $x = 0.5$ . DSC measurement shows that in the antiferroelectric (AFE) phase – ferroelectric (FE) phase and FE to paraelectric (PE) phase; phase transformation temperatures decrease with increasing PNN concentration. The AFE–FE phase transformation was detected for compositions  $0.00 \leq x \leq 0.08$ .

### Introduction

Lead zirconate,  $\text{PbZrO}_3$  (PZ), is considered to be an excellent candidate as a key material of antiferroelectric ceramics [1-3]. At room temperature, PZ has an orthorhombic structure, with  $a = 5.87 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.74 \text{ \AA}$  and  $c = 8.20 \text{ \AA}$  [4], and an antiferroelectric (AFE) phase. It undergoes the AFE to a paraelectric (PE) phase and transforms from an orthorhombic structure to a cubic structure at  $236^\circ\text{C}$  [4]. It is reported that a ferroelectric (FE) phase exists over a very narrow temperature range ( $230\text{-}233^\circ\text{C}$ ) [5-8]. Lead nickel niobate ( $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ; PNN) has a perovskite structure and typical relaxor ferroelectric properties. It exhibits a diffuse phase transition at around  $-120^\circ\text{C}$ , with a much lower peak permittivity of about 4000 [9]. The crystal structure of PNN at room temperature is cubic ( $Pm\bar{3}m$ ), with a lattice parameter of  $4.03 \text{ \AA}$  [9]. PNN based systems, such as  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  [10] and  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ -  $\text{PbTiO}_3$  [11], have been evaluated to possess low sintering temperatures and high dielectric constants. Thus, mixing PNN with PZ is expected to decrease the sintering temperature of PZ-based ceramics, a desirable move towards lower-cost electrodes [12].

In this work, the columbite precursor method was used to synthesize the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x)\text{O}_3$  (PZNN) with  $x = 0.0 - 0.5$ . The effect of PNN substitution on the phase transformation behavior of PZ was investigated. Phase structure, phase transitions and the related properties were studied by a differential scanning calorimeter.

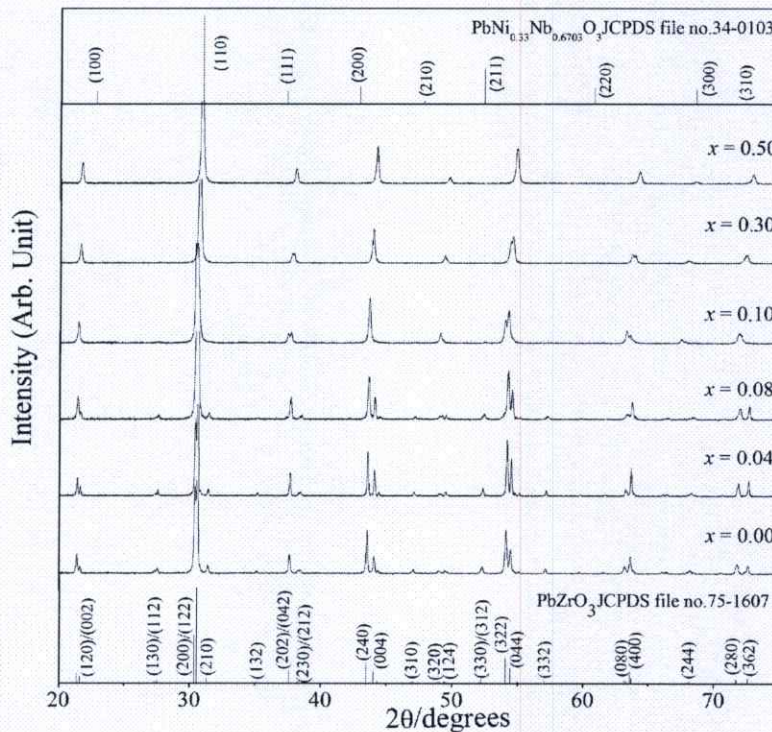
### Experimental

The perovskite structure of lead zirconate – lead nickel niobate ceramic,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x)\text{O}_3$  (PZNN), was prepared by the columbite precursor method via the ball-milling technique. The columbite structure ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ) was synthesized first. Stoichiometric amounts of the precursor ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) were mixed and milled in ethyl alcohol for 18 h. The mixture was dried and calcined at  $1,100^\circ\text{C}$  for 4 h. Then,  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  and  $\text{ZrO}_2$  were mixed with  $\text{PbO}$ , according to the composition of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x)\text{O}_3$  (PZNN),  $0.0 \leq x \leq 0.5$ , with an excessive content of 2 mol%  $\text{PbO}$ . After re-milling and drying, the mixtures were calcined at  $850^\circ\text{C}$  for 4 h in a closed alumina crucible. Pellets

of 15 mm in diameter were pressed using 5% PVA. The binder was burnt out by slowly heating to 500°C over 2 h. The samples were sintered at temperatures ranging from 1,100°C to 1,150°C for 6 h. Phase formation and phase transition of PZ-PNN were investigated by x-ray diffraction (XRD) and a differential scanning calorimeter (DSC).

## Results and Discussion

The XRD patterns of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$ , ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) ceramics, sintered at 1,150°C, are shown in Figure 1. From the patterns, PZ powder was identified as a single-phase material with a perovskite structure having orthorhombic symmetry, which could be matched with ICDD file no. 75-1607. The XRD patterns of the PZNN compositions showed a combination between PZ and PNN patterns, which indicated a perovskite structure having a symmetry that varied from orthorhombic to pseudo-cubic types. The ICDD file no. 34-0103 for PNN, with a cubic structural symmetry, showed a better comparison. The  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$  was orthorhombic, rhombohedral and pseudo-cubic for compositions where  $x = 0.00 \leq x < 0.10$ ,  $x = 0.10 \leq x \leq 0.40$  and  $x = 0.50$ , respectively.

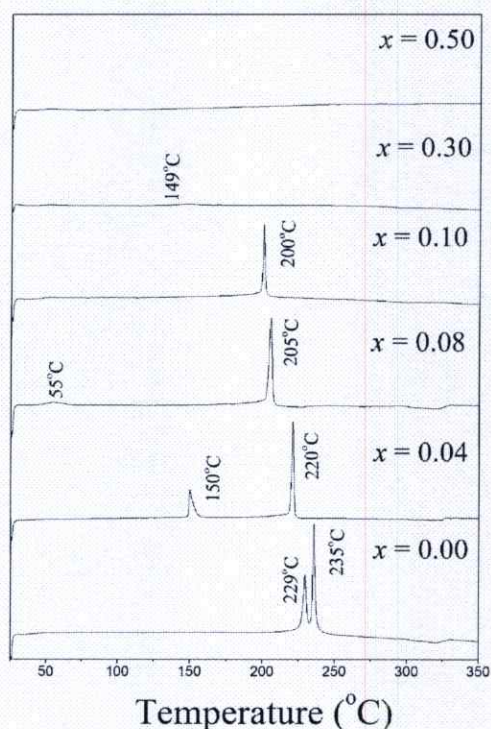


**Figure 1** XRD patterns of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$  ceramics.

The DSC was used to investigate the phase transition in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$  system. AFE-FE phase transition temperatures, enthalpy and paraelectric (PE) transitions are summarized in Table I. Figure 2 shows results of the DSC analysis of the PZNN ceramics. Two distinct endothermic peaks were observed for  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$  samples with  $0.0 \leq x < 0.08$ . The lower temperature corresponds to the transition temperature of the AFE  $\rightarrow$  FE phase transition, while the higher temperature corresponds to the FE  $\rightarrow$  PE phase transition.

**Table 1** Phase transition temperatures of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$  ceramics (R, Rhombohedral; O, Orthorhombic; C, pseudo-cubic)

Composition (x)	Crystal Structure	Phase transition Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )		Enthalpy (J/g)	
		AFE $\rightarrow$ FE	FE $\rightarrow$ PE	AFE $\rightarrow$ FE	FE $\rightarrow$ PE
0.00	O	229.5	235.5	1.53	2.34
0.04	O	150.1	220.8	1.33	2.89
0.08	O	55	205.5	0.29	2.44
0.10	R	-	200.2	-	1.88
0.30	R	-	149.0	-	0.16
0.50	C	-	-	-	-



**Figure 2** DSC thermographs of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$  ceramics.

Based on the results of XRD, and DSC data, the ferroelectric phase diagram for the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$  binary system has been established, as shown in Figure 3. The transition temperature decreases at approximate linearity with  $x$ . The phase diagram consists of three distinct crystallographic phases in this system; high temperature paraelectric cubic ( $Pm\bar{3}m$ ), rhombohedral ( $R\bar{3}m$ ), and ferroelectric orthorhombic [ $P2cb$  (no. 32)]. At low concentrations of PNN  $x \leq 0.08$ , the symmetry can be defined as orthorhombic. The orthorhombic symmetry transforms into rhombohedral at a composition near  $x = 0.08$ .

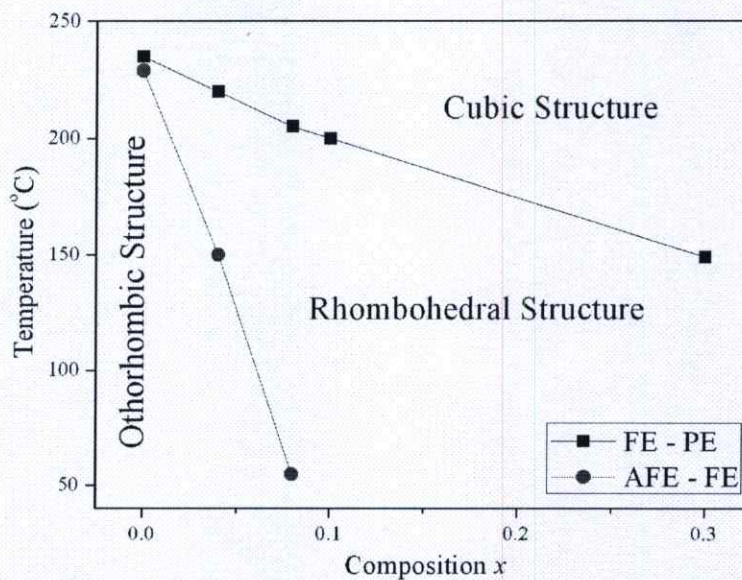


Figure 3 Phase diagram of the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x)\text{O}_3$ ,  $x = 0.0-0.5$  binary system.

### Summary

The Structure of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x)\text{O}_3$  (PZNN) is orthorhombic, rhombohedral and pseudo-cubic for compositions where  $x = 0.00 \leq x < 0.10$ ,  $x = 0.10 \leq x \leq 0.40$  and  $x = 0.50$ , respectively. In the antiferroelectric (AFE) phase – ferroelectric (FE) phase and FE to paraelectric (PE) phase, phase transformation temperatures decrease with increasing PNN concentration. The AFE–FE phase transformation is detected for compositions  $0.00 \leq x \leq 0.08$ .

### Acknowledgment

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

### References

- [1] E. Sawaguchi, G. Shirane and S. Hosshino: *Phys. Rev.* Vol. 83 (1951), p. 1078.
- [2] E. Sawaguchi, G. Shirane and Y. Takagi: *J. Phys. Jpn. Soc.* Vol. 6 (1951), p. 333.
- [3] N. Vittayakorn and S. Wirunchit, *Smart Mater. Struct.* Vol. 16 (2007), p. 851.
- [4] S. Roberts, *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 33 (1953), p. 63.
- [5] L. Goulpeau: *Sov. Phys. Solid State.* Vol. 8 (1967), p. 1970.
- [6] V. J. Tennery: *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 49 (1966), p. 483.
- [7] B. A. Scott and G. Burns: *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 55, (1972), p. 331.
- [8] R. W. Whatmore and A. M. Glazer: *J. Phys. C: Solid State Phys.* Vol. 12 (1979), p. 1505.
- [9] V. A. Bokov and I. E. Myl'nikova: *Sov. Phys. Solid State.* Vol. 3 (1961), p. 631.
- [10] T. R. Shrout, S. L. Swartz and J. M. Haun: *Am. Ceram. Soc. Bull.* Vol. 63 (1984), p. 808.
- [11] M. Yonezawa, *Ferroelectrics.* Vol. 68 (1986), p. 181.
- [12] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Application* (Elsevier Science Publishers B.V., 1991).

# Physical properties and phase transitions in perovskite $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) ceramics

Supamas Wirunchit<sup>1</sup>, Pitak Laoratanakul<sup>2</sup> and Naratip Vittayakorn<sup>1,3</sup>

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

<sup>2</sup> National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Pathumthani 12120, Thailand

E-mail: naratipcmu@yahoo.com

Received 5 February 2008, in final form 30 March 2008

Published 23 May 2008

Online at stacks.iop.org/JPhysD/41/125406

## Abstract

A solid solution of lead zirconate–lead nickel niobate ceramics,  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$  (PZNN) with  $x = 0.0$ – $0.5$ , was synthesized via the columbite precursor method. The crystal structures as well as the thermal and dielectric properties were investigated in terms of the lead nickel niobate (PNN) concentration. X-ray diffraction indicated that all samples exhibited a single-phase perovskite structure. At room temperature,  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$  is orthorhombic for a composition where  $x = 0$ , rhombohedral for the compositions where  $x = 0.1, 0.2$  and  $0.3$  and pseudo-cubic for compositions where  $x = 0.4$  and  $0.5$ . The results of the addition of lead nickel niobate to the lead zirconate ceramic showed enhancement of the room-temperature dielectric permittivity. Lead nickel niobate substitution also led to lower transition temperatures. Furthermore, this transition from normal to relaxor FE ceramics was typified by a quasi-linear relationship between the diffuseness parameter  $\delta_y$  and the PNN mole fraction  $x$ .

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

## 1. Introduction

Since the discovery of antiferroelectricity in the perovskite structure in the 1950s, lead zirconate oxide ( $\text{PbZrO}_3$  or PZ) has been the focus of extensive experimental and theoretical studies [1].  $\text{PbZrO}_3$  has a phase transition which occurs at ca  $230^\circ\text{C}$ , but the transition from the orthorhombic antiferroelectric (AFE) structure to the rhombohedral ferroelectric (FE) structure a few degrees below the paraelectric (PE) transition temperature has been reported by several authors [2, 3]. Both AFE-to-FE and FE-to-PC phase transitions are first order and show a thermal hysteresis of around  $10^\circ\text{C}$  [3, 4]. The structure of the  $\text{PbZrO}_3$  is orthorhombic with  $a = 5.87 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.74 \text{ \AA}$  and  $c = 8.20 \text{ \AA}$ . Antiparallel shifts of  $\text{Pb}^{2+}$  ions in the  $\text{PbZrO}_3$  are responsible for the quadrupling of the pseudo-cubic cell and the AFE behaviour [5, 6]. The characteristic double hysteresis loop

resulting from forward phase switching with zero remanent polarization makes AFE material compositions suitable for high charge storage applications [7, 8]. The most intensively studied AFE  $\text{PbZrO}_3$  is chemically modified by adding Sn, Ti, Nb and Ba or La to adjust the critical field for the phase transition and to optimize properties for processing and applications [3, 4].  $\text{PbZrO}_3$  was also studied for its microwave dielectric properties, but it shows a dielectric relaxation near microwave frequencies [9]. The FE relaxor PNN exhibits a broad maximum in the dielectric constant and a diffuse phase transition. Its Curie temperature is about  $-120^\circ\text{C}$ , and the maximum dielectric constant is about 3500 at 1 kHz [10].

Recently, many piezoelectric ceramic materials have been developed from binary systems containing combination types of piezoelectric materials which have high piezoelectric and dielectric properties [7, 8]. Much research has been done on solid solutions containing PZ, such as  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZrO}_3$  (PBZ) [4],  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$

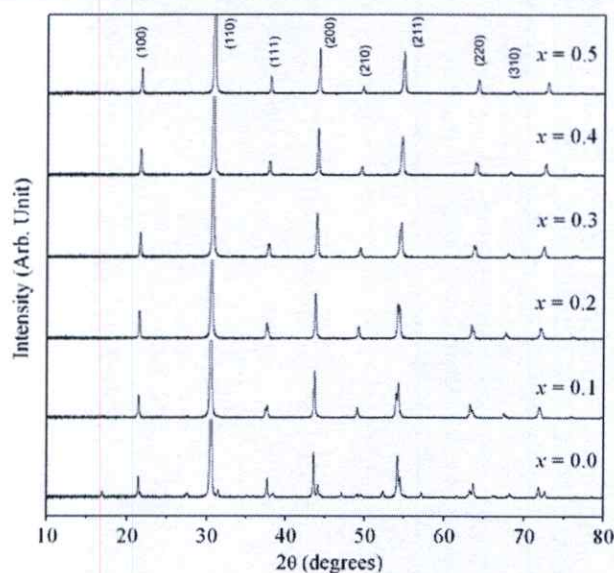
<sup>3</sup> Author to whom any correspondence should be addressed.

(PZT) [1],  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PT-PMN) [11, 12],  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PT-PZN) [13–15] and  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3$  (PZN-PZ) [16]. New piezoelectric ceramics for high-frequency ultrasonic transducer applications using modified  $\text{PbZrO}_3$  ceramic compositions in a  $(1-x-y)\text{PbZrO}_3+x\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3+y\text{PbTiO}_3$  system with an FE rhombohedral phase near the AFE orthorhombic phase ( $0.0 < x \leq 0.1$  and  $0.0 < y \leq 0.2$ ) have been reported by Takeuchi *et al* [17]. Changes in the electromechanical properties of ceramics with compositions at the morphotropic phase boundary (MPB) in the rhombohedral phase ( $y = 0.05$  and  $x = 0.05$  and  $y = 0.025$  and  $x = 0.1$ ) were rather sharp, although no noticeable changes could be observed in the lattice parameters. The anisotropy of electromechanical coupling factors ( $k_t/k_p$  ratio) was 24 for  $x = 0.05$  and  $y = 0.00$ , which is a boundary composition between the AFE orthorhombic phase and the FE rhombohedral phase. One of the most famous systems is the solid solution of the  $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  (PNN-PT-PZ) system which has a MPB at a lead zirconate (PZ) concentration around 0.20–0.45 [18, 19]. At these PZ concentrations the longitudinal electromechanical coupling coefficient ( $k_{33}$ ) in the compound reaches 0.8 [18]. As a part of a series of investigations on the solid solution with  $\text{PbZrO}_3$ , this study deals with the PZ-PNN binary compound because no detailed report on the structural and dielectric properties of this entire system exists.

In this work, the effect of PNN substitution on the phase transformation behaviour of PZ was investigated. The phase structure, phase transitions and related properties are studied by a differential scanning calorimeter and dielectric measurement. Furthermore, the influence of the PNN content in the system that was studied on the diffuseness of the dielectric peaks is discussed.

## 2. Experimental

Ceramic powders with a composition of  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$  with  $x = 0.0\text{--}0.5$  (hereinafter abbreviated as PZNN) were synthesized using the columbite precursor method in order to avoid the formation of a pyrochlore phase. Commercial oxide powders of  $\text{PbO}$ ,  $\text{NiO}$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.9% purity, Aldrich Chemicals, USA) and  $\text{ZrO}_2$  (99% purity, Aldrich Chemicals, USA) were used as the starting materials. The columbite precursor  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  was prepared from the reaction between  $\text{NiO}$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  at  $1100^\circ\text{C}$  for 4 h and then the precursor was mixed with  $\text{PbO}$  and  $\text{ZrO}_2$ . 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. The mixture was dried and reacted at  $650\text{--}900^\circ\text{C}$ ; dwell times of 4 h and heating/cooling rates of  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  in a closed alumina crucible were utilized. Calcined powders were subsequently examined by room-temperature x-ray diffraction (XRD; Philips PW 1729 diffractometer) using Ni-filtered  $\text{Cu K}\alpha$  radiation to identify the phases formed and the optimum calcination conditions for the formation of PZNN powders. The calcined powders



**Figure 1.** XRD profiles of  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ ;  $x = 0.0\text{--}0.5$  ceramics at optimum sintering conditions.

were milled for 3 h to reduce the particle size. After grinding and sieving, the calcined powder was mixed with a 5 wt% polyvinyl alcohol binder and uniaxially pressed into a pellet. Binder burnout occurred by slowly heating the pellets to  $500^\circ\text{C}$  and holding them at that temperature for 2 h. Sintering occurred between  $1100$  and  $1250^\circ\text{C}$  with a dwell time of 4 h depending on the composition. To mitigate the effects of lead loss during sintering, the pellets were sintered in a closed alumina crucible containing  $\text{PbZrO}_3$  powder. The density of the sintered PZNN pellets was measured by the Archimedes water immersion method. The relative density of all the sintered pellets was approximately 94–96% of the theoretical density. Lattice parameters of the perovskite phases were determined by Cohen's method in conjunction with the least squares method [20]. Ceramic morphologies were directly imaged using scanning electron microscopy ((SEM) JEOL JSM-840A). To determine the dielectric and FE properties, the maximum density of each composition sample was mapped on their major faces, and silver electrodes were made from a low-temperature silver paste by firing at  $500^\circ\text{C}$  for 30 min to enable electrical measurements to be taken. The relative permittivity ( $\epsilon_r$ ) and dissipation factor ( $\tan \delta$ ) of stress-free samples were measured using an HP-4284A LCR meter. The capacitance and dissipation factors of the samples were measured at  $100\text{ Hz--}1\text{ MHz}$ ; the temperature varied between  $25$  and  $300^\circ\text{C}$ , and a heating rate of  $2^\circ\text{C min}^{-1}$  was used during the measurements. The phase transitions were also measured by a differential scanning calorimeter (DSC 2920, TA Instrument) between ambient and  $350^\circ\text{C}$  at a rate of  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

## 3. Results and discussion

### 3.1. Crystal structure

X-ray diffraction (XRD) was performed on the sintered samples with the composition in the range  $x = 0.0\text{--}0.5$ . As shown in figure 1, all samples exhibited the characteristics

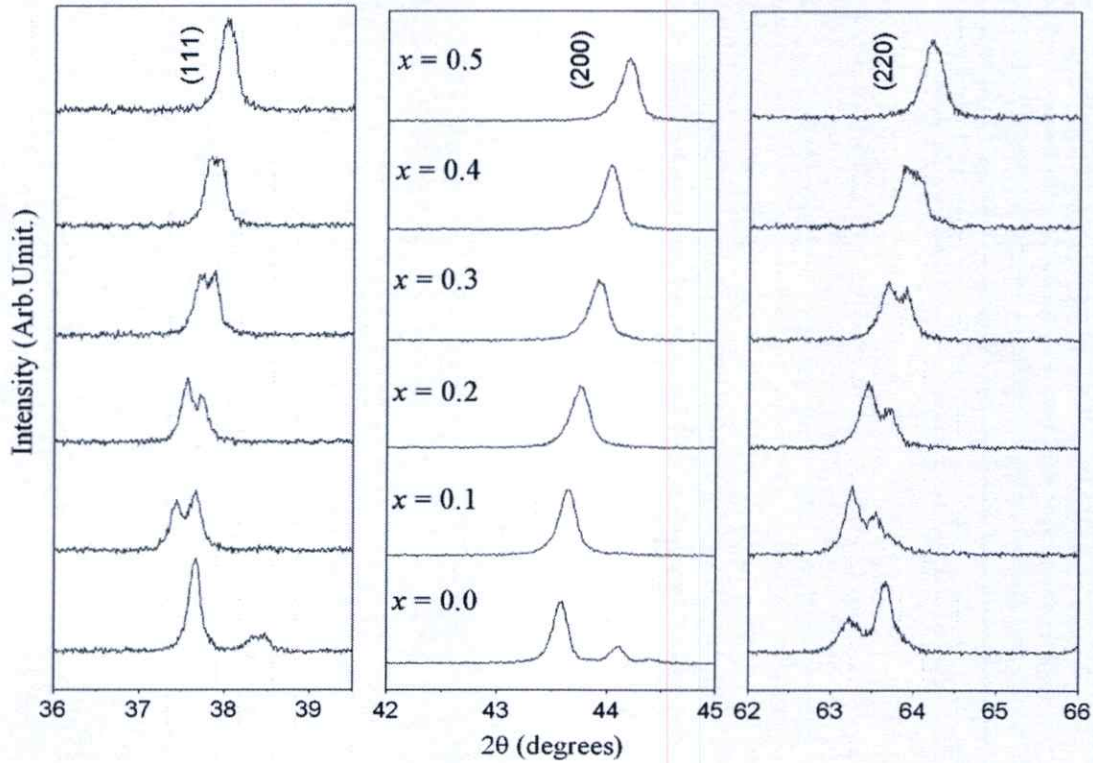


Figure 2. X-ray pattern of the (1 1 1), (2 0 0) and (2 2 0) peaks of  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ ;  $x = 0.1\text{--}0.5$  ceramics.

of a single-phase perovskite structure. The XRD patterns of the PZNN compositions show a combination of PZ and PNN patterns with the symmetry varying between orthorhombic and pseudo-cubic types. The PNN composition at room temperature was determined to be cubic with the lattice parameter  $a = 4.031 \text{ \AA}$ , space group  $Pm\bar{3}m$ . Superstructure lines along with strong peaks are clearly observed in the composition  $x = 0.0$ , indicating that this composition belongs to the AFE phase. At room temperature, pure PZ has an orthorhombic perovskite-type structure with lattice parameters  $a = 8.231 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.77 \text{ \AA}$  and  $c = 5.881 \text{ \AA}$ , space group  $P2cb$  (no. 32) [21, 22]. For the composition  $x = 0.0$ , the 004, 240, 130, 112 and 110 peaks are observed, indicating that the major phase in this composition had an orthorhombic symmetry which could be matched with ICDD file no. 75-1607 [23]. However, for  $x = 0.1, 0.2$  and  $0.3$ , the enlarged profiles of the diffraction lines 111, 200 and 220 are shown in figure 2. Although a single peak is indicated for 200, splitting was clearly observed for 111 and 220, and therefore the crystal structure is rhombohedral. These results indicate that the phase transition from the orthorhombic to the rhombohedral phase should be located between the composition  $x = 0.0\text{--}0.1$ . The substitution of larger  $(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$  ions with  $\text{Zr}^{4+}$  sites, implying the transition of the  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$  structure from orthorhombic to rhombohedral as shown in figure 2, may facilitate parallel displacement along the [1 1 1] direction and the associated displacements of three oxygen ions in the  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$  structure, resulting in an improvement in the ferroelectricity. The presence of a

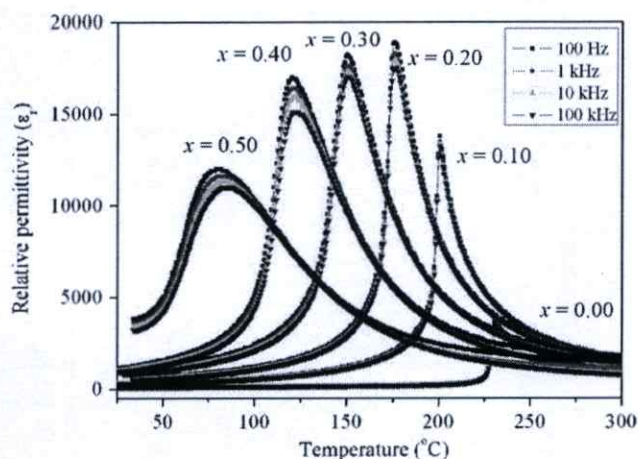
polar axis in the [1 1 1] direction has been reported for the FE rhombohedral structure [24]. For the composition  $x = 0.4$  and  $0.5$ , the XRD data show that splitting of the 200 and 111 peaks is not observed. Only a single 220 peak is visible, indicating that the major phase in these compositions has pseudo-cubic symmetry, reflecting the phenomenon that these compositions have a transition temperature higher than room temperature as shown in the dielectric section. With the peaks properly indexed, a lattice parameter was determined using UnitCell, a linear least squares refinement program. The calculated lattice parameters of the perovskite structures are presented in table 1. In the PZ-PNN system, the A site is occupied by  $\text{Pb}^{2+}$  (0.1630 nm) ions, and the  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  and  $\text{Zr}^{4+}$  ions occupy the B site of the  $\text{ABO}_3$  perovskite crystal structure. The average ionic radius of B site ions in the composition  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$  can be calculated from the following equation:

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

where the ionic radii of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  and  $\text{Zr}^{4+}$  are 0.0830 nm, 0.0780 nm and 0.0860 nm, respectively [25]. In general, the lattice parameters of the perovskite structure also gradually decrease as  $x$  increases, undoubtedly because of the introduction of the smaller nickel/niobium ion ( $r = 0.79 \text{ \AA}$ ) into the zirconium site ( $r = 0.86 \text{ \AA}$ ), resulting in a decrease in the unit cell according to the Vegard rule [26]. The influence of the addition of  $\text{Ni}^{2+}/\text{Nb}^{5+}$  ions on the lattice constant of the  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$  system is similar to that of the  $\text{PbZrO}_3\text{--Pb}(\text{Cd}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$  and the  $\text{PbZrO}_3\text{--Pb}(\text{Mn}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$  systems [27].

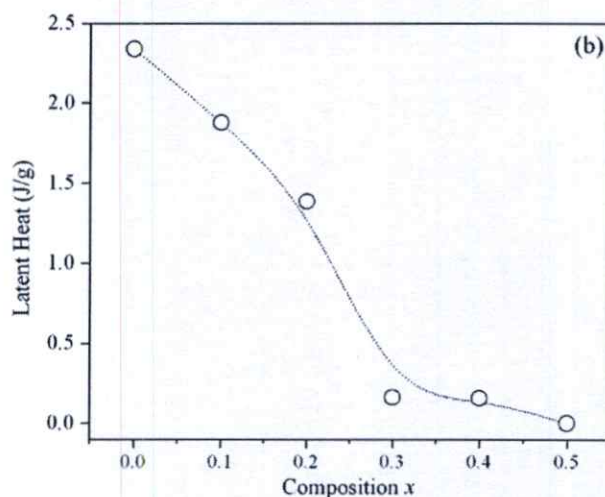
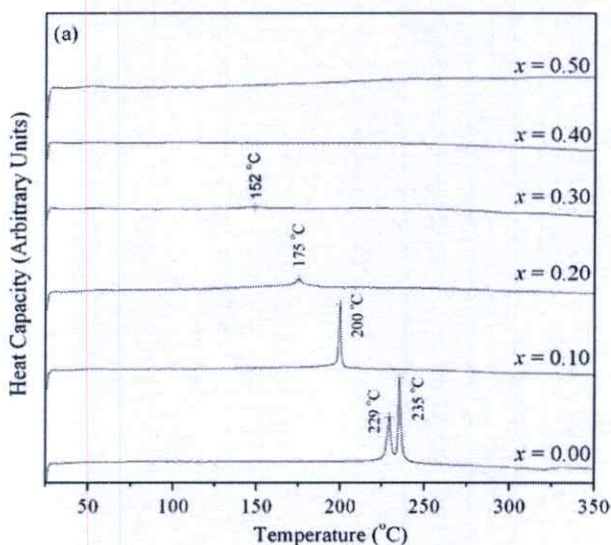
**Table 1.** Characteristics of  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$  ceramics with optimized processing conditions (R, rhombohedral; PC, pseudo-cubic).

$x$	Crystal structure	Lattice parameter (Å)	$T_m$ (°C) at 100 Hz	Relative permittivity at 25 °C	Relative permittivity at $T_{\max}$	$\gamma$	$\delta_\gamma$
$x = 0.1$	R	$4.149 \pm 0.0061$	200	325	13 000	1.06	7.9
$x = 0.2$	R	$4.134 \pm 0.0032$	175	580	19 400	1.20	14.1
$x = 0.3$	R	$4.126 \pm 0.0025$	155	960	17 200	1.39	16.3
$x = 0.4$	PC	$4.110 \pm 0.0040$	123	1415	16 500	1.57	22.0
$x = 0.5$	PC	$4.099 \pm 0.0027$	80	2635	12 000	1.70	30.3

**Figure 3.** Temperature dependence of the relative permittivity  $\epsilon_r$  for  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ ;  $x = 0.0$ – $0.5$  ceramics.

### 3.2. Dielectric and thermal properties

The compositional dependence of the dielectric response characteristics for PZNN ceramics where the normal and relaxor FE behaviour cross over is shown in figure 3 for the compositions  $x = 0.0$ – $0.5$  taken at measurement frequencies of 0.1, 1, 10 and 100 kHz. For composition  $x = 0.0$ , the relative permittivity increased slowly until the temperature approached 230 °C. At 235 °C the relative permittivity increased considerably, passing through a maximum at about 236 °C. With further heating, the relative permittivity decreased in accordance with the Curie–Weiss law,  $\epsilon_r = C/(T - T_0)$ , where  $\epsilon_r$  is the relative permittivity of a stress-free sample,  $T$  is the temperature and  $C$  and  $T_0$  are constants which, in this study, were  $1.04 \times 10^5$  and 460.7 K, respectively. With an increase in the PNN concentration to  $x = 0.3$ , the first-order dielectric features of the spontaneous transformation became increasingly less distinct, whereas the relaxor-like dielectric dispersion became increasingly more pronounced, existing over a broader temperature range near  $T_{\max}$ . These results clearly show that dielectric response crossovers between the relaxor and the normal states exist over a relatively wide PNN content range between  $x = 0.3$  and 0.4. Upon increasing the PNN concentration to  $x = 0.5$ , the ceramic exhibits a broad maximum of relative permittivity with a strong frequency dispersion which is reminiscent of the relaxor FE behaviour of a PNN crystal. The maximum value of the relative permittivity decreases with increased frequency. The dielectric dispersion below the transition

**Figure 4.** (a) Typical DSC curves for  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ ;  $x = 0.0$ – $0.5$  ceramics. (b) Nonlinear decrease in latent heat with increasing PNN concentration.

temperature reflects typical relaxor FE behaviour arising from the responses of polar micro-domains with the spectrum of relaxation time [28, 29].

From dielectric permittivity–temperature measurements and also differential scanning calorimetry (DSC), we investigated the nature of the FE–PE phase transitions in the PZNN system. The transition temperature was determined from both the latent heat anomaly in the DSC data and the peak of the permittivity–temperature plots. Figures 4(a)

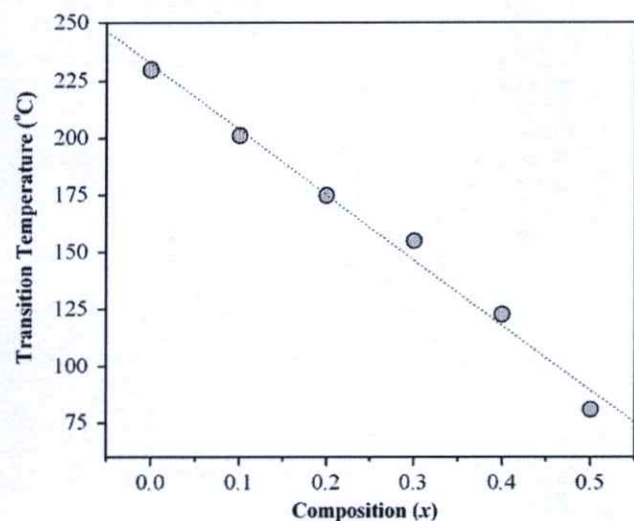


Figure 5. Transition temperatures ( $T_{max}$ ) as a function of the composition  $x$ .

and (b) show the results of the DSC for the PZNN system. As shown in figure 4(a), two anomalies at about 229 and 235 °C have been observed for pure PbZrO<sub>3</sub>. The lower temperature corresponds to the transition temperature of the AFE → FE phase transition, while the higher temperature corresponds to the FE → PE phase transition. The trend of latent heat for the FE phase transition was found to lessen with a progressive increase in the PNN content as shown in figure 4(b). The tricritical point, the composition at which a first-order transition becomes a second-order transition, is close to the composition  $x = 0.3$  which has a tolerance factor of  $t \sim 1.0$  using the ionic radii of Shannon [25]. Choi et al [30] reported that in Bi(Ni<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (BNiT-PT) the tricritical point in the solid solution also corresponded closely to  $t \sim 1.0$ . Similar behaviour was also observed in the Bi(Mg<sub>3/4</sub>W<sub>1/4</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (BMW-PT) system by Stringer et al [31] and in the PZT system by Rossetti and Navrotsky [32].

A clear transition in  $T_{max}$  (defined as the temperature at which  $\epsilon_r$  is maximum at 100 Hz) is observed with  $T_{max}$  decreasing with  $x$ . The transition temperature ( $T_{max}$ ) as a function of the mole fraction of PNN ( $x$ ) is represented in figure 5. A good linear relationship between  $T_{max}$  and  $x$  indicates that this system is a well-behaved and complete solid solution, suggesting that the transition temperature of the PZNN system can be varied over a wide range from -120 to 236 °C by controlling the amount of PNN in the system. The results show that PNN substitution produces a linear reduction in the transition temperature ( $T_m$ ) = 232.19 - 285 $x$  °C with the concentration ( $x$ ). The PNN shifts the transition temperature of this system at a rate of 28.5 °C mol<sup>-1</sup>, agreeing quantitatively with other lead-based perovskite systems [14, 19, 33].

The relative permittivity of normal FE materials above the maximum relative permittivity temperatures can be expressed by the Curie-Weiss law. However, the broad relative permittivity of the relaxor FE composition more appropriately follows the quadratic law. The relative permittivity can be

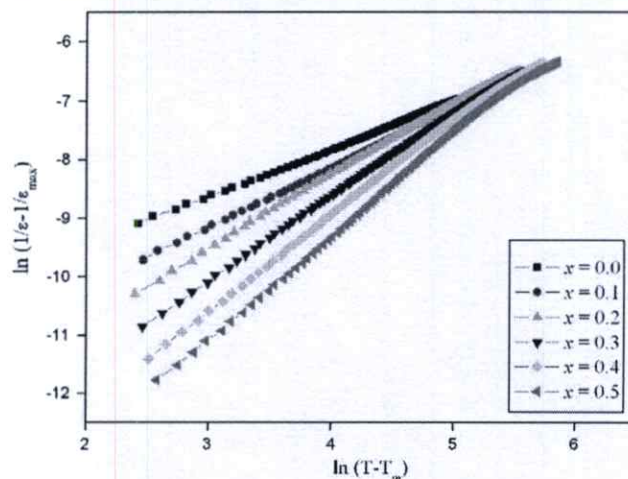


Figure 6. Double logarithmic plot of  $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_{max})$  versus  $\ln(T - T_m)$  for evaluating the diffusivity exponent  $\gamma$  for the  $(Pb[Zr_{1-x}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_x]O_3)$  ceramic.

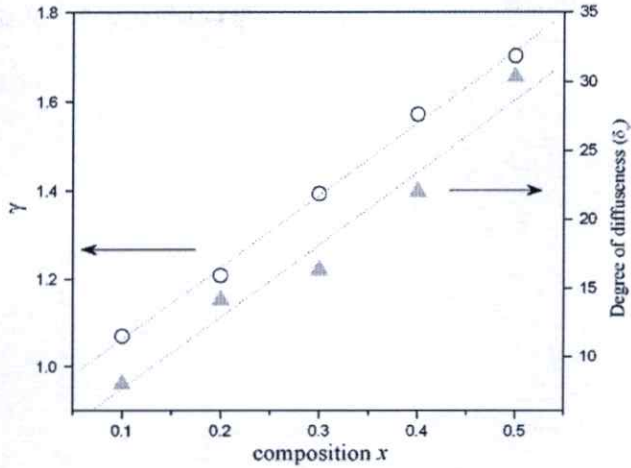
derived via the following expression [34, 35]:

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

where  $\epsilon'_m$  is the maximum value of the permittivity at  $T = T_m(f)$ ,  $\gamma$  is the diffusivity and  $\delta$  is the diffuseness parameter. The value of  $\gamma$  is the expression of the degree of dielectric relaxation while the parameter  $\delta_\gamma$  is used to measure the degree of diffuseness of the phase transition. The limiting values  $\gamma = 1$  and  $\gamma = 2$  reduce expression (2) to the Curie-Weiss law valid for the case of a normal FE and the quadratic dependence valid for an ideal relaxor, respectively. The quadratic dependence of  $1/\epsilon_r$  on temperature has been claimed to be obeyed by several materials with diffuse phase transition behaviour.

By plotting  $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_{max})$  versus  $\ln(T - T_m)$ ,  $\gamma$  can be determined directly from the gradient. Figure 6 gives these results; the plotted lines for all specimens show remarkably good linearity within the measured temperature range. Using the intercept and slope of the lines in figure 6,  $\delta_\gamma$  and  $\gamma$  for each specimen are calculated and shown in figure 7. The values of  $\gamma$  and  $\delta$  illustrated in figure 7 vary between 1.06 and 1.70, confirming that a diffuse phase transition occurs in the PZNN system. Both diffuseness parameters  $\delta_\gamma$  and  $\gamma$  increased with an increase in the mole fraction of PNN. As illustrated in figure 7, a near-linear relationship was observed over the wide compositional range which is consistent with a perfect solid solution. The diffuseness of the phase transition in the  $x = 0.5$  composition can be attributed to the relaxor nature of PNN.

The dielectric behaviour of Pb containing the relaxor ferroelectrics is generally explained in the literature in terms of small regions of local spontaneous polarization (so-called polar regions) with a nanometre scale size [28, 36]. In a mixed-perovskite system, where the same site is occupied by two differently charged ions (e.g. Ni<sup>2+</sup> and Nb<sup>5+</sup> in the case of the PNN), a self-limiting mechanism operates for the



**Figure 7.** Dependence of  $\gamma$  and the degree of diffuseness ( $\delta_\gamma$ ) for  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ ,  $x = 0.1\text{--}0.5$  ceramics.

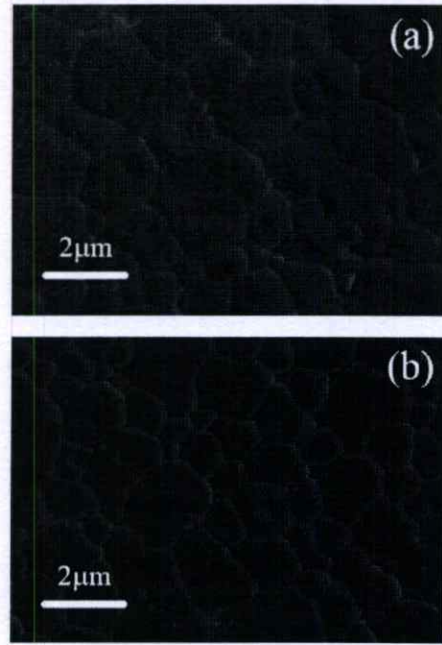
average size of the ordered regions. Although the global value of the Ni:Nb ratio in PNN is 1:2, the local value in the unit cell is 1:1, resulting in a net charge for the unit cell, a situation that cannot exist over too many unit cells. Small ordered (polar) regions are therefore surrounded by disordered regions to compensate for the charge imbalance. These ordered polar regions exhibit relaxational behaviour as observed in the dielectric measurements. There are several theories which attempt to explain these properties. Such materials have some features analogous to magnetic spin glasses [37]. As the PNN content increases, the relaxor characteristic of PZNN is observed to increase because the substitution of  $(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$  for the B site ions  $\text{Zr}^{4+}$  increases the number of polar regions as well as their size. The distribution of the relaxation times depends on the distribution of the size and the polarization strength of the polar regions. It is very possible that the region size is diverse, leading to the broadening of the relaxation time and an increase in the degree of frequency dispersion. A similar tendency has also been observed in several prior investigations [11, 14, 19, 38].

### 3.3. Microstructure characterization

Figures 8(a) and 8(b) show SEM images of the surfaces of  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$  ceramics at  $x = 0.2$  and  $0.5$ , respectively. No plate-like grains were observed in either sample, indicating the absence of pyrochlore formation. Other compositions of the system also exhibited a high density and an irregular grain size and shape. By applying the linear intercept methods to these SEM micrographs, the average grain size was calculated to be between  $2.6$  and  $3.8 \mu\text{m}$  for all the samples. There was no systematic variation in the grain size as a function of the composition according to the different sintering schedules used.

### 4. Conclusions

For the first time, we have demonstrated the effect of PNN in stabilizing the rhombohedral phase relative to



**Figure 8.** SEM micrographs of thermally etched surfaces of  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$  ceramics; (a)  $x = 0.2$ , (b)  $x = 0.5$ .

the orthorhombic phase in PZ powders and ceramics. Relaxor FE PNN has been found to strongly influence the phase development and dielectric responses of PZ ceramics. The crystal structure data obtained from XRD indicate that the solid solution  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ , where  $x = 0.0\text{--}0.5$ , successively transforms from orthorhombic to rhombohedral to pseudo-cubic symmetry with an increase in the PNN concentration. The dielectric constant of  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$  was found to increase with increased PNN concentration. The PNN shows a clear trend of a reduced temperature ( $T_m$ ) of maximum permittivity ( $\epsilon_m$ ), while slightly increasing the diffuse nature of the FE-to-PE phase transition. Furthermore, the transition from the normal FE to the relaxor FE state was clearly observed as the mole fraction of the PNN increased. Furthermore, this transition from the normal to the relaxor FE state was typified by a quasi-linear relationship between the diffuseness parameter  $\delta_\gamma$  and the PNN mole fraction  $x$ . Optimum dielectric properties were observed for the  $x = 0.4$  composition with a permittivity of 16 000.

### Acknowledgments

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

### References

- [1] Jaffe B, Cook W R Jr and Jaffe H 1971 *Piezoelectric Ceramic* (London: Academic)

- [2] Balyunis L E, Topolov V Y, Bah I S and Turik A V 1993 *J. Phys.: Condens. Matter* **5** 1419–26
- [3] Pokharel B P and Pandey D 2002 *Phys. Rev. B* **65** 214108
- [4] Pokharel B P and Pandey D 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 3327–32
- [5] Shatalova G E, Filip'ev V S, Kantsel L M and Fesenko E G 1974 *Sov. Phys. Crystallogr.* **19** 257
- [6] Fujishita H, Shiozaki Y and Sawaguchi E 1979 *J. Phys. Soc. Japan* **16** 1391
- [7] Uchino K 2000 *Ferroelectric Devices* (New York: Dekker)
- [8] Haertling G H 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 797–818
- [9] Lanagan M T, Kim J H, Jang S and Newnham R E 1988 *J. Am. Ceram. Soc.* **71** 311
- [10] Sharma S, Sati R and Choudhary R N P 1993 *Can. J. Phys.* **71** 322
- [11] Yimnirun R, Ananta S and Laoratanakul P 2005 *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 3235–42
- [12] Yimnirun R, Ananta S and Laoratanakul P 2005 *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 3235–42
- [13] Vittayakorn N, Puchmark C, Rujijanagul G, Tan X and Cann D P 2006 *Curr. Appl. Phys.* **6** 303–6
- [14] Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tan X, He H and Marquardt M A and Cann D P 2006 *J. Electroceram.* **16** 141–9
- [15] Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tunkasiri T, Tan X and Cann D P 2004 *Mater. Sci. Eng. B* **108** 258
- [16] Xu Y 1991 *Ferroelectric Materials and Their Application* (Amsterdam: Elsevier)
- [17] Takeuchi H, Jyomura S and Nakaya C 1985 *Japan. J. Appl. Phys.* **24** 36–40
- [18] Alberta E F and Bhalla A S 2001 *Int. J. Inorg. Mater.* **3** 987
- [19] Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tan X, Marquardt M A and Cann D P 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 5103
- [20] Cullity B D and Stock S R 2001 *Elements of x-ray Diffraction* (Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall)
- [21] 2000 Powder Diffraction File No. 87-0570, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA
- [22] Jona F, Shirane G, Mazzi F and Pepinsky R 1957 *Phys. Rev.* **105** 849–56
- [23] 2000 Powder Diffraction File no. 75-1607, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA
- [24] Shirane G and Hoshino S 1954 *Acta Crystallogr.* **7** 203
- [25] Shannon R D 1976 *Acta. Crystallogr. A* **32** 751
- [26] Kingary W D, Bowen H K and Uhlmann D R 1976 *Introduction to Ceramics* (New York: Wiley)
- [27] Yokosuka M 1998 *Japan. J. Appl. Phys.* **37** 5257
- [28] Cross L E 1987 *Ferroelectrics* **76** 241
- [29] Cross L E 1994 *Ferroelectrics* **151** 305
- [30] Choi S M, Stringer C J, Shrout T R and Randall C A 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 034108
- [31] Stringer C J, Eitel R E, Shrout T R, Randall C A and Reaney I M 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 024101
- [32] Rossetti G A and Navrotsky A 1999 *J. Solid State Chem.* **144** 188
- [33] Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tunkasiri T, Tan X and Cann D P 2003 *J. Mater. Res.* **18** 2882–9
- [34] Martirena H T and Burfoot J C 1974 *Ferroelectrics* **7** 151
- [35] Uchino K and Nomura S 1982 *Ferroelectr. Lett. Sect.* **44** 55
- [36] Uchino K 1994 *Ferroelectrics* **151** 321
- [37] Viehland D, Jang S J and Cross L E 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 2916–21
- [38] Vittayakorn N, Uttiya S, Rujijanagul G and Cann D P 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 2942–6

## Structural transformation in antiferroelectric $\text{PbZrO}_3$ -relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ solid solution system

S. Wirunchit and N. Vittayakorn<sup>a)</sup>

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

(Received 8 March 2008; accepted 10 May 2008; published online 18 July 2008)

The solid solution between the antiferroelectric (AFE)  $\text{PbZrO}_3$  (PZ) and the relaxor ferroelectric (FE)  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PNN) was synthesized by the columbite precursor method. The crystal structure, phase transformations, and dielectric and thermal properties of  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  where  $x=0.00-0.30$  were investigated. With these data, the FE phase diagram between PZ and PNN has been established. The crystal structure data obtained from X-ray diffraction indicate that the solid solution PZ-PNN, where  $x=0.00-0.30$ , successively transforms from orthorhombic to rhombohedral symmetry with an increase in the PNN concentration. The AFE phase  $\rightarrow$  FE phase transition occurs in compositions of  $0.00 \leq x \leq 0.08$ . The AFE  $\rightarrow$  FE phase transition shifts to lower temperatures with higher compositions of  $x$ . The FE phase temperature range width increases with increased PNN. Apparently the replacement of the  $\text{Zr}^{4+}$  ion by  $\text{Ni}^{2+}/\text{Nb}^{5+}$  ions decreases the driving force for an antiparallel shift of  $\text{Pb}^{2+}$  ions because they interrupt the translational symmetry and facilitates the appearance of a rhombohedral FE phase when the amount of PNN is higher than 8 mol %. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2956598]

### INTRODUCTION

Since the 1990s, many studies on the phase transition between the antiferroelectric (AFE) and the ferroelectric (FE) phase in pure and compositionally modified lead zirconate [ $\text{PbZrO}_3$  (PZ)] ceramics have been completed.<sup>1-4</sup> AFE PZ-based ceramics can undergo transformation from AFE to FE with a large volume change under an external ac bias, temperature, or hydrostatic pressure.<sup>5,6</sup> The maximal longitudinal strain reached 0.87%.<sup>7</sup> These high-strain phenomena have been investigated for applications including charge-storage capacitors, large displacement actuators, and shape memory devices.<sup>3,8</sup> The relative stability of the AFE and FE phases can be altered through chemical substitutions such as  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  at the  $\text{Pb}^{2+}$  site<sup>9</sup> and  $\text{Ti}^{4+}$  at the  $\text{Zr}^{4+}$  site. The substitution of  $\text{Ba}^{2+}$  for  $\text{Pb}^{2+}$  in PZ is of considerable interest for transducer applications since the volume change associated with the field forced AFE to FE transition increases with  $\text{Ba}^{2+}$  substitution.<sup>10</sup> Also the switching field for the AFE to FE transition decreases as a result of  $\text{Ba}^{2+}$  substitution.<sup>11</sup>

Lead nickel niobate [ $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PNN)] is a relaxor FE having a  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Nb}^{5+}$  complex on the *B*-site of  $\text{Pb}(B'B'')\text{O}_3$  perovskite with a cubic symmetry at room temperature.<sup>12</sup> PNN-based ceramics are considered to possess low sintering temperatures and high permittivity, high electrical resistivity, and diffuse phase transition characteristics. Therefore, these materials can be used to fabricate multilayer capacitors with low-temperature melting inner electrodes.<sup>13,14</sup> When PNN forms solid solutions with  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ , the system exhibits excellent piezoelectricity and becomes a potential candidate for use in actuators.<sup>15-17</sup>

Since PNN is a relaxor FE with a broad dielectric peak near  $T_C \approx -120^\circ\text{C}$ <sup>18</sup> and PZ is AFE with a sharp maximum permittivity at  $T_C \sim 230^\circ\text{C}$ , the Curie temperature in a PZ-PNN system can be engineered over a wide range of temperatures by controlling the amount of PNN in the system. Although PZ ceramics have better dielectric breakdown strength than PNN, the sintering temperature is also higher.<sup>9,13</sup> Thus, mixing PNN with PZ is expected to decrease the sintering temperature of PZ ceramics, a desirable move toward lower-cost electrodes.<sup>19</sup> Moreover, since PZ-PNN is not a pure-relaxor FE system, it is easier to prepare single phase ceramics with a smaller amount of undesirable pyrochlore phases.<sup>14</sup> Furthermore, no work has been done on the metastable FE phase induced by the *B*-site substitution in perovskite PZ. With their complimentary characteristics, it is expected that excellent properties can be obtained from ceramics in a PZ-PNN system.

In this study, a metastable FE phase induced by a *B*-site substitution was studied as a function of composition. 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  $x=0.00-0.30$ . The structural phase and the dielectric and thermal properties of PZ-PNN ceramics were investigated as a function of composition  $x$ . Differential scanning calorimeter (DSC) measurements were also used to study the details of AFE to FE and FE to PE phase transformations accompanied by an evaluation of the thermal behaviors of the PZ-PNN samples. The results are discussed.

### EXPERIMENTAL PROCEDURE

Perovskite-phase powders were synthesized using a columbite precursor method to avoid the formation of a pyrochlore phase. Commercial oxide powders of  $\text{PbO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.9% purity, Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI),

<sup>a)</sup> Author to whom correspondence should be addressed. Tel.: 66-89-7002136. FAX: 66-2-3264415. Electronic mail: naratipcmu@yahoo.com.

and  $ZrO_2$  (99% purity, Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI) were used as starting materials.  $NiNb_2O_6$  was first formed at  $1100^\circ C$  for 4 h, and then  $NiNb_2O_6$  and  $ZrO_2$  were mixed with  $PbO$ , according to the composition of  $(1-x)PbZrO_3-xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $0.00 \leq x \leq 0.30$ , with an excessive content of 2 mol %  $PbO$ .

Each mixture of the starting powders was milled and mixed in a ball mill, as well as wet homogenized with isopropyl alcohol for 18 h using nylon-coated YTZ zirconia milling as media. The mixtures were dried in an oven and calcined at  $900-950^\circ C$  for 4 h in a double crucible configuration with a heating rate of  $20^\circ C/min$ . After remilling, drying, and sieving, the various powders were cold pressed into disks 15 mm in diameter and then sintered at temperatures ranging from  $950$  to  $1250^\circ C$  using a heating rate of  $5^\circ C/min$  and a dwell time of 2 h in sealed alumina crucibles. To limit the loss of  $PbO$ , the disks were covered with  $PbZrO_3$  powder. X-ray diffraction (XRD) patterns of the sintered pellets were measured using an x-ray diffractometer (PW1729, Philips, Netherlands).  $CuK\alpha$  radiation with step scanning was used with a step size of  $0.02^\circ$  and a scan rate of 2 s per step. The density of the sintered PZ-PNN pellets was measured by water immersion (Archimedes method). The relative density of all the sintered pellets was approximately 95%–97% of the theoretical density. To determine dielectric properties, the maximum density of each composition sample was lapped on its major face. Silver electrodes were made from a low-temperature silver paste by firing at  $500^\circ C$  for 30 min to enable electrical measurements to be taken. Relative permittivity measurements were made using an automated measurement system consisting of an LCR meter (HP-4284, Hewlett-Packard Inc.). The relative permittivity was then calculated from  $\epsilon_r = Cd/\epsilon_0 A$ , where  $C$  is the capacitance of the sample,  $d$  and  $A$  are the thickness of the sample and the area of the electrode, respectively, and  $\epsilon_0$  is the dielectric permittivity of the vacuum ( $8.854 \times 10^{-12}$  F/m). The phase transition temperatures and enthalpy ( $\Delta H$ ) of the phase transitions were determined by DSC at room temperature to  $350^\circ C$  with a heating rate of  $10^\circ C/min$ .

## RESULTS AND DISCUSSION

### Crystal structure

The XRD patterns of  $(1-x)PZ-xPNN$  ceramics with various  $x$  values are shown in Fig. 1. A complete crystalline solution of perovskite structure is formed throughout the composition range without the presence of pyrochlore or unwanted phases. Ceramics with  $0.02 \leq x \leq 0.08$  have the same crystal structure with pure PZ ( $x=0.00$ ), i.e., an orthorhombic unit cell at room temperature. Furthermore, the XRD patterns indicate that the replacement of  $Zr^{4+}$  by  $Ni^{2+}/Nb^{5+}$  ions apparently influenced the orthorhombic  $PbZrO_3$  structure. If the XRD pattern of PZ is indexed on the basis of the pseudocubic cell, then  $\frac{1}{4}(hkl)$ -type superlattice reflections representing the antiparallel shifts of  $Pb^{2+}$  ions will appear.<sup>20</sup>

In Fig. 1, all the indices were based on the pseudocubic cell and the XRD patterns of the samples with  $0.02 \leq x \leq 0.08$  showed the presence of  $\frac{1}{4}(hkl)$ -type superlattice reflections. The intensity ratio of 004/240 peaks and the rela-

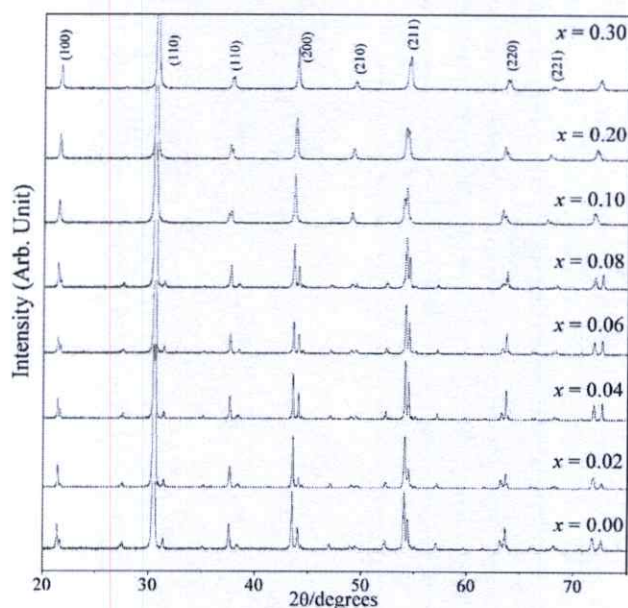


FIG. 1. XRD patterns of  $(1-x)PZ-xPNN$ ;  $x=0.0-0.3$  ceramics at the optimum sintering conditions.

tive intensity of  $\frac{1}{4}(hkl)$ -type superlattice reflections (namely, 130/112) decreased with increased  $Ni^{2+}/Nb^{5+}$  content, as shown in Fig. 2. According to Glaze,<sup>20</sup> these types of reflections represent antiphase tilting of the oxygen octahedra without distortion. Furthermore, the PZ-PNN samples with  $0.1 \leq x \leq 0.3$  showed only the fundamental reflections of the pseudocubic perovskite cell. The relative intensity of superlattice reflections decreased with increased PNN content, as shown in Fig. 2, demonstrating that the superlattice disappeared with the addition of 10 mol % PNN. Figure 2 also shows the results for  $\frac{1}{4}(hkl)$ -type superlattice (1 1 1), (2 0 0), and (2 2 0) reflections. The samples with  $x=0.1, 0.2$ , and  $0.3$  had a split (1 1 1) and (2 2 0) reflection and a single (2 0 0) reflection, confirming that the crystal structure of the samples with  $x=0.1, 0.2$ , and  $0.3$  is primitive rhombohedral perovskite. For a pure rhombohedral structure, the 2 0 0 group of reflections should be a singlet.

Furthermore, the specimens displayed a progressive peak shift toward higher diffraction angle directions with increased PNN. This phenomenon can be qualitatively explained with respect to the unit cell volume caused by the  $Ni^{2+}/Nb^{5+}$  incorporation. According to Shannon's effective ionic radii with a coordination number of 6, the average ionic radius of  $B$ -site ions  $(Ni_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$  has a radius of  $0.79 \text{ \AA}$ , which is close to a radius of  $Zr^{4+}$  ( $0.86 \text{ \AA}$ ).<sup>21</sup> Therefore,  $(Ni_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$  can enter into the sixfold coordinated  $B$ -site of the perovskite structure to substitute for  $Zr^{4+}$  due to radius matching. The structure of  $ABO_3$  type perovskites can be viewed as a network of  $[BO_6]$  oxygen octahedra. The substitution of the relatively smaller  $(Ni_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$  for the relatively larger  $Zr^{4+}$  led to a decrease in the unit cell volume. This radius effect is presumably responsible for the steady shift of the XRD peak positions to higher diffraction angle directions with increased PNN. The influence of the addition of  $(Ni_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$  on the phase structure of the

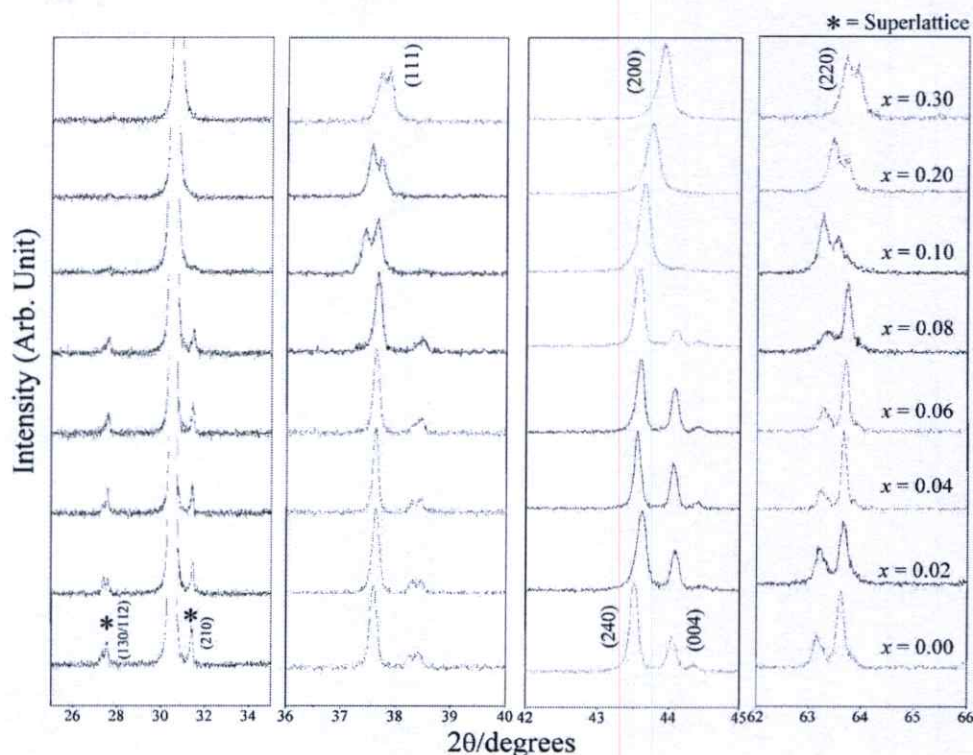


FIG. 2. XRD patterns of the  $\frac{1}{4}$   $(h k l)$ -type superlattice reflections, (111), (200), and (220) peaks of  $(1-x)$ PZ- $x$ PNN;  $x=0.0-0.3$  ceramics.

$\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  system is similar to the influence of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ .<sup>5</sup> The substitution of smaller  $(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$  ions with  $\text{Zr}^{4+}$  sites (which implies the transition of the PZ-PNN structure from orthorhombic to rhombohedral, as shown in Fig. 2) may facilitate the parallel displacement along a  $[1\ 1\ 1]$  direction and the associated displacements of three oxygen ions in the PZ-PNN structure, resulting in an improvement of ferroelectricity. The presence of a polar axis in the  $[1\ 1\ 1]$  direction has been reported for a FE rhombohedral structure.<sup>22</sup>

### Phase transition and dielectric properties

The permittivity temperature dependences of  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-}x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics were measured at several frequencies from 25 to 350 °C. Figures 3(a)–3(h) show the relative permittivity versus temperature of  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-}x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics for compositions  $x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.20,$  and  $0.30$ , respectively, at frequencies of 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, and 500 kHz. For composition  $x=0.0$ , the relative permittivity increased slowly until the temperature approached 225 °C. Near 230 °C the relative permittivity increased greatly, passing through a maximum at about 231 °C. With further heating, the relative permittivity decreased in accordance with the Curie–Weiss law,  $\epsilon_r = C/(T - T_0)$ , where  $\epsilon_r$  is the relative permittivity,  $T$  is the temperature, and  $C$  and  $T_0$  are constants which, in this study, were  $1.04 \times 10^5$  and 460.7 K, respectively.

The substitution of PNN lowers the AFE to FE phase transition temperature. The AFE to FE phase transition oc-

curs at 200, 150, and 105 °C for 0.02, 0.04, and 0.06, respectively [see Figs. 3(b)–3(d)]. The jumps in the relative permittivity at the transition temperature are found to be nearly 2250, 1240, and 650 for  $x=0.02, 0.04,$  and  $0.06$ , respectively. Furthermore, for  $x \geq 0.08$ , no dielectric anomaly corresponding to the AFE-FE transition is observed [Fig. 3(e)].

Since the AFE to FE transition decreases nearly linearly at the rate of 22.5 °C/mol % of PNN with respect to its value for pure PZ, the expected AFE to FE transition temperature for the composition  $x=0.08$  is around 64 °C. No anomaly corresponding to AFE-FE transition in the composition  $x \geq 0.08$  was found. From these results, we can conclude that the AFE phase of pure PZ persists in the PZ-PNN system for  $x < 0.08$  only. At the composition  $x \geq 0.10$ , the relative permittivity peak values became gradually higher in parallel with the decrease in the transition temperature ( $T_m$ ). The  $x=0.2$  and  $0.3$  compositions showed a broadening of the permittivity maxima, and the  $T_m$  increased with an increased measurement frequency [Figs. 3(c) and 3(h)], indicating that this composition shows a diffuse phase transition with a strong frequency dispersion which is characteristic of relaxor ferroelectricity.

The DSC technique was also used as the primary tool to confirm the AFE-FE phase transition in the PZ-PNN system. AFE-FE phase transition temperatures, enthalpy, and paraelectric (PE) transitions are summarized in Table I. Figure 4 shows the results of the DSC analysis of the PZ-PNN samples. As shown in Fig. 4, two distinct endothermic peaks were observed for PZ-PNN samples with  $0.0 \leq x < 0.08$ . The lower temperature corresponds to the transition temperature

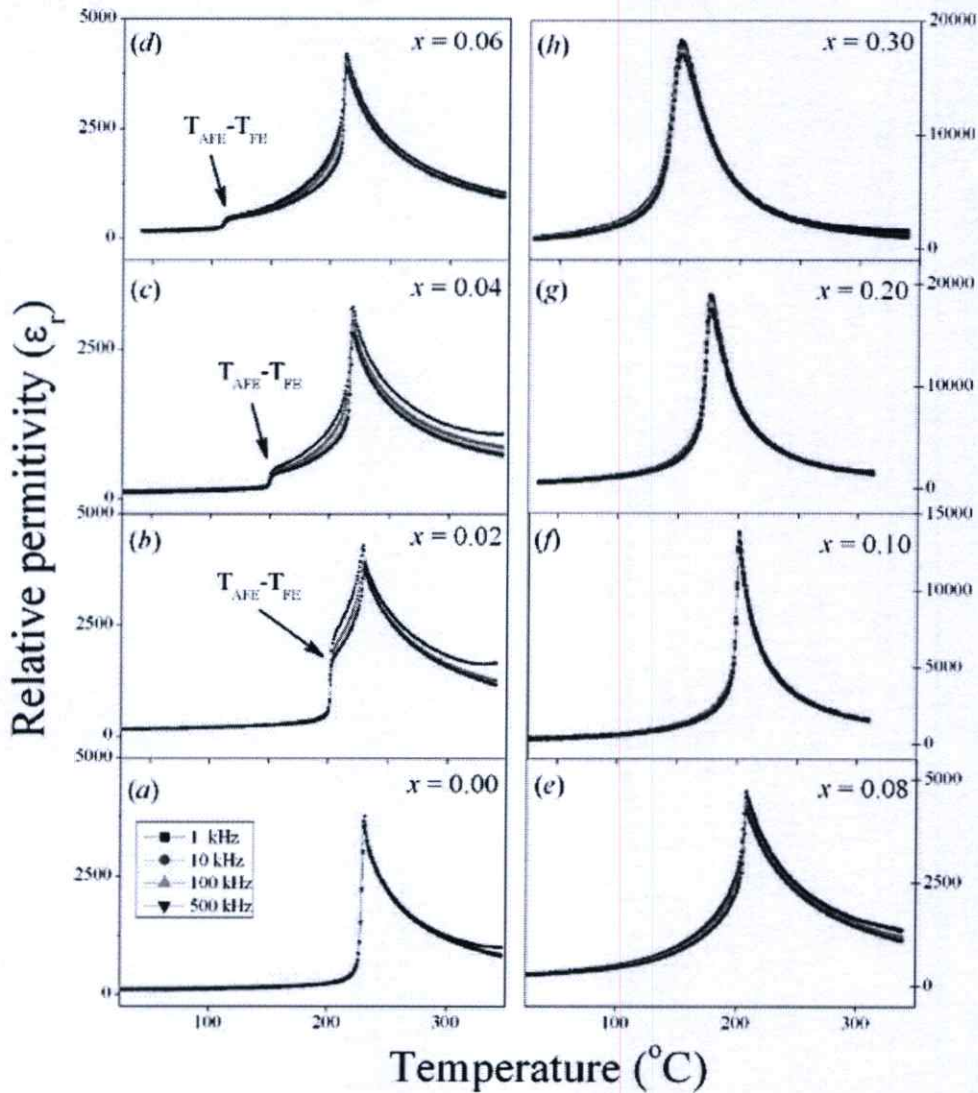


FIG. 3. (Color online) Dielectric properties as a function of temperature on heating at a frequency of 1–500 kHz varies PNN concentration.

of the AFE→FE phase transition, while the higher temperature corresponds to the FE→PE phase transition. It is well known that good quality ceramics as well as single crystal samples of PZ show two distinct endothermic peaks around

230 and 215 °C corresponding to the PE to FE and FE to AFE transitions, respectively, on heating and cooling.<sup>23,24</sup> The AFE→FE phase transition was found in compositions of  $0.0 \leq x < 0.08$ . The peaks shift to lower temperatures with

TABLE I. Characteristics of  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ceramics with optimized processing conditions (*R*, rhombohedral; *O*, orthorhombic).

Composition ( <i>x</i> )	Crystal structure	$\epsilon_{r, \text{room}}$	$\epsilon_{r, \text{max}}$	Phase transition temperature (°C)		Enthalpy (J/g)	
				AFE→FE	FE→PE	AFE→FE	FE→PE
0.00	<i>O</i>	120	3 370	229.5	235.5	1.53	2.34
0.02	<i>O</i>	166	4 300	200.7	227.0	1.56	2.95
0.04	<i>O</i>	127	3 200	150.2	220.8	1.33	2.89
0.06	<i>O</i>	177	4 200	105.7	213.3	1.10	2.70
0.08	<i>O</i>	319	4 700	...	205.5	...	2.44
0.10	<i>R</i>	375	13 800	...	200.2	...	1.88
0.20	<i>R</i>	602	18 900	...	175.3	...	1.39
0.30	<i>R</i>	1120	18 200	...	149.0	...	0.16

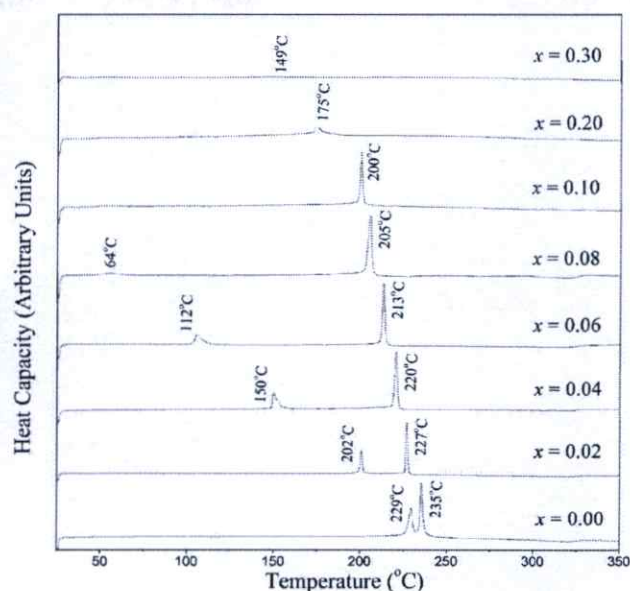


FIG. 4. Typical DSC curves for  $(1-x)$ PZ- $x$ PNN;  $x=0.0-0.3$  ceramics.

higher compositions of  $x$ . From Table I, the temperature range width of the FE phase continuously increases progressively with the PNN content. The temperature range widths of the FE phase are around 6, 25, 70, and 101 °C for compositions  $x=0.00, 0.02, 0.04,$  and  $0.06$ , respectively. Furthermore, the areas under two endothermic peaks in Fig. 4 decreased with increased PNN. Since those areas represent a free-energy difference between the two phases, this result indicates that the addition of PNN decreases the stability of orthorhombic phase. Apparently the replacement of the  $Zr^{4+}$  ion by  $(Ni_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$  ions decreases the driving force for an antiparallel shift of  $Pb^{2+}$  ions because they interrupt the translational symmetry.<sup>20</sup> This interruption caused the appearance of a rhombohedral FE phase when the amount of PNN was more than 8 mol %. Gotor *et al.*<sup>25</sup> studied relationships between the structure change of  $BaTiO_3$  and its enthalpy by using DSC. They found that the tetragonality ( $c/a$ ) of  $BaTiO_3$  is reduced along with the reduction in enthalpy. However, in the present work, the decrease in  $\Delta H$  is proportional to the fraction ratio of the FE and PE phases in the PZ-PNN. The tricritical point (the composition at which a first-order transition becomes a second-order transition) is close to the composition  $x=0.3$ , which has a tolerance factor,  $t \sim 1.0$ , using the ionic radii of Shannon.<sup>21</sup> Choi *et al.*<sup>26</sup> reported that in the  $Bi(Ni_{1/2}Ti_{1/2})O_3-PbTiO_3$ , the tricritical point in the solid solution also corresponded closely to  $t \sim 1.0$ . Similar behavior was also observed in the  $Bi(Mg_{3/4}W_{1/4})O_3-PbTiO_3$  system by Stringer *et al.*<sup>27</sup> and PZT by Rossetti and Navrotsky.<sup>28</sup>

Based on the results of XRD, dielectric properties, and DSC data, the FE phase diagram for the  $(1-x)$ PZ- $x$ PNN binary system has been established (see Fig. 5). The transition temperature decreases approximately linearly with  $x$ , from  $T_C=235$  °C for  $x=0.0$  to 149 °C for  $x=0.3$ . The phase diagram consists of three distinct crystallographic phases in this system: high-temperature PE cubic ( $Pm3m$ ), rhombohe-

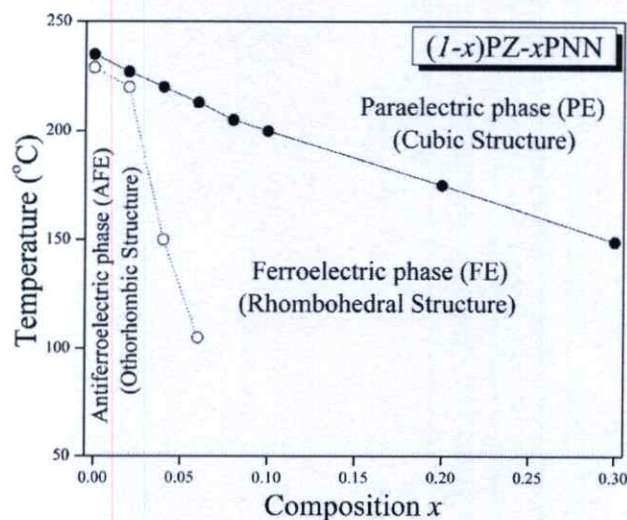


FIG. 5. Phase diagram of  $(1-x)$ PZ- $x$ PNN,  $x=0.0-0.3$  binary system determined from room temperature XRD, DSC as a function of temperature. The symbols refer to  $\circ$ =the transition temperature from AFE state to FE state;  $\bullet$ =the transition temperature from FE state to PE state.

dral ( $R3m$ ), and FE orthorhombic [ $P2cb$  (No. 32)]. At low concentrations of PNN  $x \leq 0.08$ , the symmetry can be defined as orthorhombic. The orthorhombic symmetry transforms into rhombohedral at the composition near  $x=0.08$ .

## CONCLUSIONS

Relaxor FE PNN has been found to strongly influence crystal structure dielectric responses and thermal properties of PZ ceramics. The crystal structure data obtained from XRD indicate that the solid solution  $(1-x)$ PZ- $x$ PNN, where  $x=0.0-0.3$ , successively transforms from orthorhombic to rhombohedral symmetry with increased PNN concentration. The AFE  $\rightarrow$  FE phase transition is found in compositions of  $0.0 \leq x \leq 0.08$ . The AFE  $\rightarrow$  FE phase transition shifts to lower temperatures with higher compositions of  $x$ . The temperature range width of the FE phase increases with increased PNN. It is apparent that the replacement of the  $Zr^{4+}$  ion by  $Ni^{2+}/Nb^{5+}$  ions would decrease the driving force for an antiparallel shift of  $Pb^{2+}$  ions because they interrupt the translational symmetry. The dielectric properties of  $(1-x)$ PZ- $x$ PNN was found to increase with increased PNN concentration. PNN shows a clear trend toward reducing the temperature ( $T_m$ ) of maximum permittivity ( $\epsilon_m$ ), while slightly increasing the diffuse nature of the FE to PE phase transition. Furthermore the transition from the normal FE to the relaxor FE state was clearly observed as the mole fraction of PNN increased.

## ACKNOWLEDGMENTS

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

<sup>1</sup>W.-H. Chan, Z. Xu, T. F. Hung, and H. Chen, J. Appl. Phys. 96, 6606 (2004).

- <sup>2</sup>J. Zhai and H. Chen, *J. Appl. Phys.* **94**, 589 (2003).
- <sup>3</sup>K. Uchino, *Ferroelectric Devices* (Dekker, New York, 2000).
- <sup>4</sup>E. Sawaguchi, H. Maniwa, and S. Hoshino, *Phys. Rev.* **83**, 1078 (1951).
- <sup>5</sup>B. P. Pokharel and D. Pandey, *J. Appl. Phys.* **86**, 3327 (1999).
- <sup>6</sup>B. P. Pokharel and D. Pandey, *Phys. Rev. B* **65**, 214108 (2002).
- <sup>7</sup>W. Y. Pan, C. Q. Dam, Q. M. Zhang, and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* **66**, 6014 (1989).
- <sup>8</sup>K. Uchino, *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors* (Kluwer Academic, Boston, 1996).
- <sup>9</sup>B. Jaffe and W. R. Cook, *Piezoelectric Ceramic* (Academic Press, New York, 1971).
- <sup>10</sup>G. Rujijanagul and T. Bongkarn, *Phase Transitions* **80**, 209 (2007).
- <sup>11</sup>N. Vittayakorn, T. Bongkarn, and G. Rujijanagul, *Physica B* **387**, 415 (2007).
- <sup>12</sup>L. E. Cross, *Ferroelectrics* **151**, 305 (1994).
- <sup>13</sup>G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797 (1999).
- <sup>14</sup>T. R. Shrout and A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 704 (1987).
- <sup>15</sup>N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M. A. Marquardt, and D. P. Cann, *J. Appl. Phys.* **96**, 5103 (2004).
- <sup>16</sup>E. F. Alberta and A. S. Bhalla, *Int. J. Inorg. Mater.* **3**, 987 (2001).
- <sup>17</sup>G. Robert, M. Demartin, and D. Damjanovic, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 749 (1998).
- <sup>18</sup>S. Sharma, R. Sati, and R. N. P. Choudhary, *Can. J. Phys.* **71**, 322 (1993).
- <sup>19</sup>Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Application* (Elsevier Science, Amsterdam, 1991).
- <sup>20</sup>A. M. Glazer, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **A31**, 756 (1975).
- <sup>21</sup>R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).
- <sup>22</sup>G. Shirane and S. Hoshino, *Acta Crystallogr.* **7**, 203 (1954).
- <sup>23</sup>G. Shirane, E. Sawaguchi, and Y. Takagi, *Phys. Rev.* **84**, 476 (1951).
- <sup>24</sup>R. W. Whatmore and A. M. Glazer, *J. Phys. C* **12**, 1505 (1979).
- <sup>25</sup>F. J. Gotor, C. Real, M. J. Dianez, and J. M. Criado, *J. Solid State Chem.* **123**, 301 (1996).
- <sup>26</sup>S. M. Choi, C. J. Stringer, T. R. Shrout, and C. A. Randall, *J. Appl. Phys.* **98**, 034108 (2005).
- <sup>27</sup>C. J. Stringer, R. E. Eitel, T. R. Shrout, C. A. Randall, and I. M. Reaney, *J. Appl. Phys.* **97**, 024101 (2005).
- <sup>28</sup>G. A. Rossetti and A. Navrotsky, *J. Solid State Chem.* **144**, 188 (1999).

## High temperature phases in the $0.98\text{PbZrO}_3-0.02\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramic

W. Qu,<sup>1</sup> X. Tan,<sup>1,a)</sup> N. Vittayakorn,<sup>2</sup> S. Wirunchit,<sup>2</sup> and M. F. Besser<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Iowa State University, Ames, Iowa 50011, USA

<sup>2</sup>Department of Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology, Ladkrabang, Bangkok 10502, Thailand

<sup>3</sup>Materials and Engineering Physics Program, Ames Laboratory, U.S.-DOE, Ames, Iowa 50011, USA

(Received 28 September 2008; accepted 22 November 2008; published online 13 January 2009)

The phase evolution with temperature in the  $0.98\text{PbZrO}_3-0.02\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramic was investigated with dielectric permittivity and polarization measurements, hot stage transmission electron microscopy, and high temperature x-ray diffraction. Below 190 °C, the ceramic is in the antiferroelectric phase with characteristic  $\frac{1}{4}\{110\}_c$  superlattice diffractions. In this stage, typical antiferroelectric 180° domains were observed. Between 190 and 220 °C, an intermediate phase, which is characterized by  $\frac{1}{2}\{110\}_c$ -type superlattice diffractions, was detected. Evidences are found to suggest that this intermediate phase is ferroelectric. The  $\frac{1}{2}\{110\}_c$ -type superlattice diffraction persists even into the paraelectric phase above 220 °C. In addition, there exists an incommensurate phase between the low temperature antiferroelectric phase and the intermediate ferroelectric phase.

© 2009 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.3065087]

### I. INTRODUCTION

The classic antiferroelectric (AFE) compound lead zirconate ( $\text{PbZrO}_3$  or PZ) has been extensively studied since 1950s.<sup>1</sup> At temperatures below 220 °C,  $\text{PbZrO}_3$  displays an orthorhombic perovskite structure with antiparallel shifts of  $\text{Pb}^{2+}$  ions along the pseudocubic  $\langle 110 \rangle$  direction, which leads to the AFE behavior.<sup>1,2</sup> The space group for the low temperature AFE phase was determined to be  $Pbam$ .<sup>3-5</sup> At temperatures above 230 °C,  $\text{PbZrO}_3$  is in the paraelectric phase with the cubic  $m3m$  symmetry.<sup>2</sup> In between the AFE and the paraelectric phase within a narrow temperature range, there is an intermediate phase, which is characterized by  $\frac{1}{2}\{110\}_c$ -type superlattice diffractions.<sup>2,5-8</sup> However, the nature of this intermediate phase is still open for debate. Experimental evidence have been found to support either a ferroelectric<sup>2,6,7</sup> or an AFE<sup>5,8</sup> phase.

In our previous study, it has been found that by introducing minor amounts (2–6 mol %) of relaxor ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PNN) into PZ, the temperature range is expanded for an intermediate phase, which is characterized by an evident frequency dispersion in dielectric permittivity. As a consequence, a series of striking phase transitions was revealed by the dielectric measurement.<sup>9</sup> In the present work, the  $0.98\text{PbZrO}_3-0.02\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ98-PNN2) ceramic was selected to further investigate the phase evolution sequence during heating up to 300 °C with hot stage transmission electron microscopy (TEM) and high temperature x-ray diffraction (XRD).

### II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The phase pure PZ98-PNN2 ceramic was prepared using the columbite precursor method in order to avoid the pyrochlore phase formation. Detailed preparation procedures have been reported in our previous publications.<sup>9-11</sup> The rela-

tive density of the as-sintered ceramic was measured using the Archimedes method to be 98%. The grain size was examined by scanning electron microscopy (SEM) (JEOL JSM-606LV). As shown in Fig. 1, the freshly fractured cross section of the PZ98-PNN2 ceramic is almost free of pores and the grain size is in the range of 2–5  $\mu\text{m}$ .

The surface layers of the sintered pellets were removed by mechanical grinding. XRD analysis was performed with  $\text{Cu K}\alpha$  radiation at a series of temperatures up to 300 °C on a PANalytical X-Pert Pro diffraction system to investigate the structural evolution. Dielectric properties were measured with an LCR meter (HP-4284A, Hewlett-Packard) on a Au-electroded specimen during heating from room temperature to 300 °C at a rate of 2 °C/min. The electrical polarization versus field hysteresis loops were recorded at a series of temperature with a standardized ferroelectric test system (RT-66A, Radiant Technologies). The peak field was maintained at 20 kV/cm during measurement.

Thin disks with a diameter of 3 mm were cut from the as-sintered ceramic pellet, ground, and polished to a thickness of 0.15 mm for TEM specimen preparation. The central portion of the disks was further thinned and polished by mechanical dimpling. Argon ion mill was then used to per-

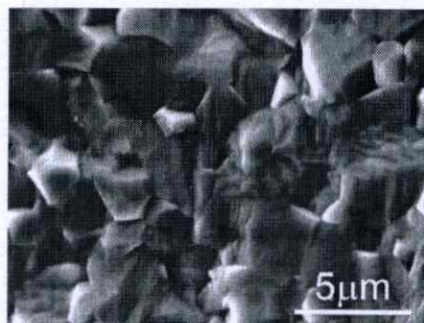


FIG. 1. SEM micrograph of the freshly fractured cross section of the PZ98-PNN2 ceramic.

<sup>a)</sup>Electronic mail: xtan@iastate.edu.

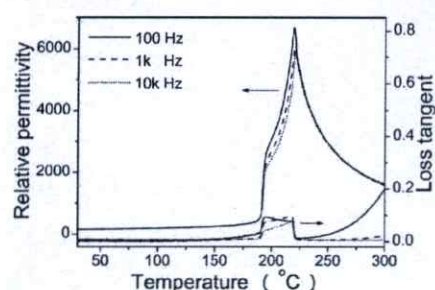


FIG. 2. Dielectric properties during heating at 100 Hz, 1 kHz, and 10 kHz in a bulk PZ98-PNN2 ceramic.

forate the disk at the center. Hot-stage TEM observations were performed with a heating rate less than  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  on a Philips CM30 instrument operating at 300 kV. Bright field images and selected area electron diffraction (SAED) patterns were recorded 10 min after the temperature was stabilized.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### A. Electrical properties

The temperature dependence of relative dielectric permittivity and loss tangent was measured at frequencies of 100 Hz, 1 kHz, and 10 kHz during heating from 30 to  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  and the results are displayed in Fig. 2. Clearly, there are two abrupt changes in both relative permittivity and loss tangent in the PZ98-PNN2 ceramic. The first one occurred at around  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  where both relative permittivity and loss tangent increased by one order of magnitude. The second abrupt change took place at the Curie temperature of  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  where significant suppression of loss tangent is seen. Therefore, the dielectric response in the PZ98-PNN2 ceramic can be divided into three stages. At temperatures below  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the relative permittivity and the loss tangent both have low values and show negligible increases with increasing temperatures. At temperatures above  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the relative permittivity starts to decrease following the Curie-Weiss law,  $\epsilon_r = C/(T - T_0)$ , where  $\epsilon_r$  is the relative permittivity,  $T$  is the temperature, and  $C$  and  $T_0$  are Curie constant and Curie point, respectively. By fitting the data between 220 and  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Fig. 2,  $C$  and  $T_0$  were determined to be  $1.89 \times 10^5$  and  $185.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectively. In the intermediate temperature range ( $190\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), the relative permittivity increases dramatically, while the loss tangent remains high around 0.1. The most remarkable feature of the dielectric behavior in this temperature range is the evident frequency dispersion of both relative permittivity and loss tangent, resembling that in relaxor ferroelectric ceramics.  $T_{\text{max}}$ , the temperature at which the maximum dielectric permittivity is achieved, was measured to be  $219.4\text{ }^{\circ}\text{C}$  at 100 Hz,  $220.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  at 1 kHz, and  $220.4\text{ }^{\circ}\text{C}$  at 10 kHz, respectively, shifting slightly toward higher temperatures with increasing frequency.

To further clarify the dielectric behavior of the different phases in the PZ98-PNN2 ceramic, electrical polarization hysteresis loop measurements were performed under a peak field of  $20\text{ kV}/\text{cm}$  at a series of temperatures. During heating,

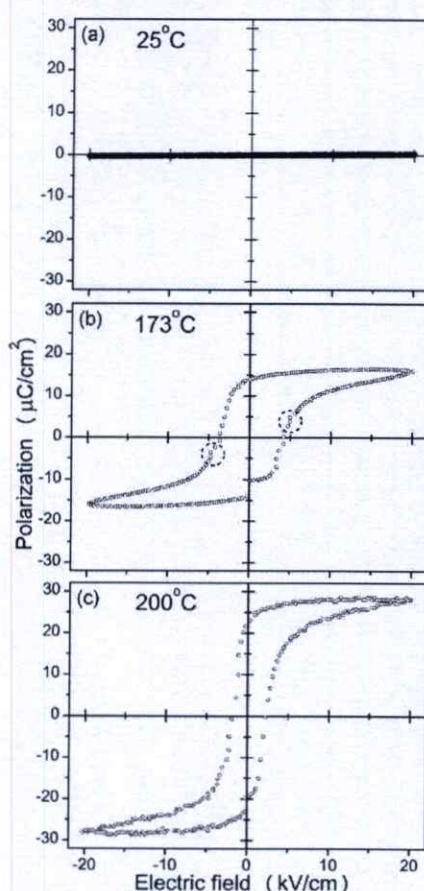


FIG. 3. Polarization hysteresis loops recorded from a bulk PZ98-PNN2 ceramic at 4 Hz during heating at (a)  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b)  $173\text{ }^{\circ}\text{C}$ , and (c)  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

the two electrodes were shortened. The loop was recorded after the temperature was stabilized for at least 5 min. As shown in Fig. 3(a), very small polarizations can be induced by the applied electric field in the ceramic at room temperature. This is typical for an AFE ceramic subjected to electric fields that are not sufficient to induce the AFE to ferroelectric phase transition. Such a linear behavior with minimum polarization remains at temperatures up to  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

When the temperature further increases, a hysteretic behavior starts to develop. As shown in Fig. 3(b), a regular hysteresis loop with a coercive field  $E_c$  of  $3.9\text{ kV}/\text{cm}$  was recorded at  $173\text{ }^{\circ}\text{C}$ . However, the observed hysteresis loop does not indicate the presence of a ferroelectric phase. Close examination of the loop in Fig. 3(b) reveals that slight distortions occurred at  $\sim 5\text{ kV}/\text{cm}$ , marked with the two dashed circles on the hysteresis loop. Similar distortions on hysteresis loops were found in  $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{O}_3$  ceramics and have been attributed to the onset of the electric field-induced AFE to ferroelectric phase transition.<sup>12</sup> Therefore, the PZ98-PNN2 ceramic at this temperature is still in the AFE phase. It should be noted that the distortions marked in Fig. 3(b) indicate the AFE-to-ferroelectric phase transition. The distortion associated with the backward ferroelectric-to-AFE transition was not seen because it may overlap with the coercive field of the induced ferroelectric phase. The observed large

polarization is due to the induced ferroelectric phase by the applied field of 20 kV/cm, which is much higher than the critical electric field  $E_F$  of  $\sim 5$  kV/cm.

Further increase in temperature leads to the decrease in the critical field  $E_F$  and the increase in both the saturation polarization  $P_s$  and the remanent polarization  $P_r$ .  $P_r$  saturates at  $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  when the temperature reaches  $177^\circ\text{C}$  and stays unchanged up to  $186^\circ\text{C}$ . It should be noted that the coercive field  $E_c$  (not the critical field  $E_F$ ) remains the same at 3.9 kV/cm in the temperature range of  $172$ – $186^\circ\text{C}$ . The results suggest that the volume fraction of the ferroelectric phase induced by a field of 20 kV/cm in the ceramic increases with increasing temperatures between 172 and  $177^\circ\text{C}$ . In the temperature range of  $177$ – $186^\circ\text{C}$ , the whole piece of sample was forced into a ferroelectric phase by the external electric field of 20 kV/cm. Therefore, the  $P_r$  saturates in this temperature range.

Dramatic change in the coercive field  $E_c$  was observed at  $186^\circ\text{C}$ . At this temperature, although a well defined hysteresis loop was still observed,  $E_c$  abruptly reduced to 2.4 kV/cm, indicating the appearance of a new phase. Up to  $200^\circ\text{C}$ , the hysteresis loop remains largely unchanged, with the one at  $200^\circ\text{C}$  shown in Fig. 3(c).

Combined with the results presented in Fig. 2, we believe that the abrupt change in  $E_c$  at  $186^\circ\text{C}$  marks the phase transition at  $190^\circ\text{C}$  revealed by the dielectric measurement. The discrepancy in temperature is due to the different test conditions. In the dielectric measurement, the ceramic sample was subjected to continuous heating at a rate of  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , while in the polarization measurement, the hysteresis loops were recorded after at least 5 min the temperature is stabilized. In summary, the macroscopic property measurements reveal that at temperatures below  $190^\circ\text{C}$ , the PZ98-PNN2 ceramic is AFE with stable and low dielectric permittivity and loss tangent. Under applied electric fields, the AFE phase can be transformed into a ferroelectric phase at temperatures slightly below the transition temperature. An intermediate phase exists between 190 and  $220^\circ\text{C}$ . The increased loss tangent and the well defined hysteresis loops with reduced coercive fields  $E_c$  seem to suggest that this phase is ferroelectric.<sup>2</sup> Further supporting evidence is found in our previous study where the intermediate phase is stabilized down below room temperature in the PZ90-PNN10 ceramic and an undistorted hysteresis loop was observed in this ceramic at room temperature.<sup>10</sup> However, this intermediate phase is a unique ferroelectric phase with evident frequency dispersion in its dielectric behavior.

## B. Hot stage TEM

The temperature induced phase transitions were visualized by hot stage TEM during heating. One grain about  $3 \mu\text{m}$  in size was tilted so that its  $\langle 001 \rangle$ -zone axis was aligned with the electron beam direction. The evolution of the SAED pattern with temperature is exemplified in Fig. 4. At room temperature, the primary feature is the presence of the  $\frac{1}{4}\{110\}_c$ -type superlattice diffraction spots [Fig. 4(a)], where the subscript  $c$  indicates that the indices are based on the parent cubic perovskite unit cell. The superlattice struc-

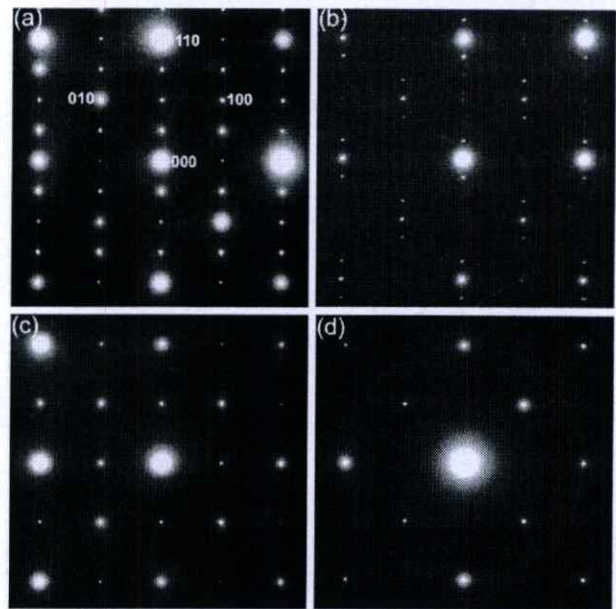


FIG. 4. Hot stage *in situ* TEM experiment on a thin foil specimen of the PZ98-PNN2 ceramic. The  $\langle 001 \rangle_c$ -zone axis SAED patterns observed during heating at (a)  $25^\circ\text{C}$ , (b)  $179^\circ\text{C}$ , (c)  $194^\circ\text{C}$ , and (d)  $240^\circ\text{C}$ .

ture is identical to that of  $\text{PbZrO}_3$  at room temperature.<sup>2,6,7</sup> Therefore, adding 2 mol % of PNN does not change the crystal structure of  $\text{PbZrO}_3$ . The SAED pattern with the  $\frac{1}{4}\{110\}_c$  superlattice spots does not change with increasing temperature up to  $179^\circ\text{C}$ .

At  $179^\circ\text{C}$ , the  $\frac{1}{4}\{110\}_c$  superlattice spots disappeared, as shown in Fig. 4(b). Instead, incommensurate superlattice diffraction spots emerged. These extra diffraction spots are of the  $\frac{1}{n}\{110\}_c$ -type, where  $n$  is not an integer. The value of  $n$  is determined to be 6.48 for the PZ98-PNN2 ceramic from Fig. 4(b). The incommensurate superlattice diffraction spots only existed over a narrow temperature range of  $\sim 3^\circ\text{C}$  and completely disappeared at  $181^\circ\text{C}$ . This type of incommensurate superlattice diffraction has been previously observed in  $\text{PbZrO}_3$  and was attributed to the competition between the low temperature AFE phase and the intermediate ferroelectric phase.<sup>6</sup>

In the temperature range of  $181$ – $212^\circ\text{C}$ , the primary feature in SAED patterns is the presence of  $\frac{1}{2}\{110\}_c$ -type superlattice diffraction, as exemplified by the diffraction pattern recorded at  $194^\circ\text{C}$  shown in Fig. 4(c). The  $\frac{1}{2}\{110\}_c$  superlattice diffraction was reported previously and has been considered as the signature of the intermediate phase in  $\text{PbZrO}_3$ .<sup>2,5–8</sup> However, considerable controversy remains concerning the symmetry and the nature of the intermediate phase. It was reported to be either rhombohedral<sup>6</sup> or orthorhombic,<sup>5,7</sup> either ferroelectric<sup>2,6,7</sup> or AFE.<sup>5,8</sup>

The  $\frac{1}{2}\{110\}_c$  superlattice diffraction started to become weaker and diffuse at  $212^\circ\text{C}$  and finally vanished at  $240^\circ\text{C}$ . Further increase in temperature up to  $300^\circ\text{C}$  did not lead to any change in the diffraction pattern. The SAED pattern at  $240^\circ\text{C}$  is shown in Fig. 4(d) and can be indexed with the parent cubic perovskite structure.

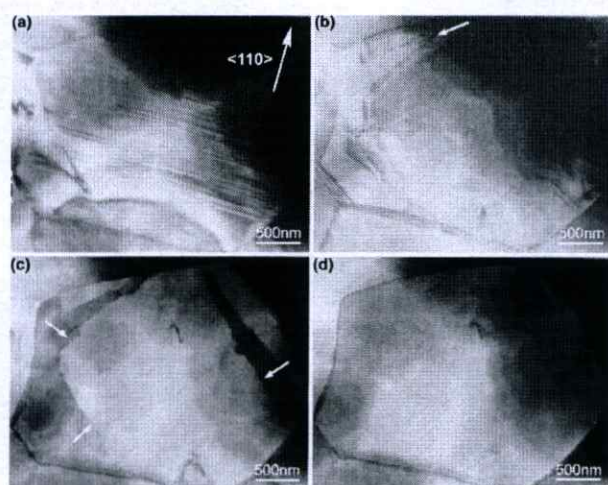


FIG. 5. The bright field micrographs under the  $\langle 001 \rangle_c$ -zone axis of the grain used for the electric diffraction study in Fig. 4 at (a) 148 °C, (b) 179 °C, (c) 186 °C, and (d) 300 °C.

Corresponding changes in the bright field image of the same grain were observed as well, as shown in Fig. 5. From room temperature to 179 °C, one set of lamellar 180° AFE domains was observed in the grain [Fig. 5(a)], consistent with the one set of  $\frac{1}{4}\{110\}_c$  superlattice spots in the diffraction pattern. These lamellar domains became thinner as temperature was increased. At 179 °C, corresponding to the appearance of the  $1/n\{110\}_c$  incommensurate and the disappearance of the  $\frac{1}{4}\{110\}_c$  superlattice diffraction, the 180° AFE domains in the whole grain were replaced by wedge-shaped domains near grain boundaries. The tip of one wedge-shaped domain is marked by an arrow in Fig. 5(b). In the temperature range of 181–212 °C, corresponding to the  $\frac{1}{2}\{110\}_c$ -type superlattice diffraction in SAED patterns, the grain displays a checkerboard-like domain morphology with domain walls primarily on the  $\{100\}_c$  planes. The domain walls of the large domain with bright contrast are indicated by arrows in Fig. 5(c). Such domain morphology is a reminiscence of the AFE domains in lead zirconate stannate titanate ceramics.<sup>13</sup> The walls of these checkerboard-like domains started to move and disappear at 212 °C and completely vanished at 224 °C. This grain remains contrast free during the further heating up to 300 °C, as shown in Fig. 5(d).

Compared with the results from dielectric measurement in bulk samples, the *in situ* TEM heating experiment reveals almost the same phase transition sequence. Below 179 °C, the PZ98-PNN2 ceramic is in the AFE phase that is isostructural to  $\text{PbZrO}_3$ . Between 181 and 212 °C, the ceramic is in the intermediate ferroelectric phase characterized by the  $\frac{1}{2}\{110\}_c$ -type superlattice diffraction and the checkerboard-like domains. Above 212 °C, the ceramic is in the paraelectric phase. However, the  $\frac{1}{2}\{110\}_c$ -type superlattice diffraction and the checkerboard domain morphology persists up to 224 °C in the paraelectric phase. The persistence of the  $\frac{1}{2}\{110\}_c$  superlattice into paraelectric phase was noticed before in  $\text{PbZrO}_3$ .<sup>2,6</sup> The difference in the transition temperatures between the TEM experiment and the dielectric mea-

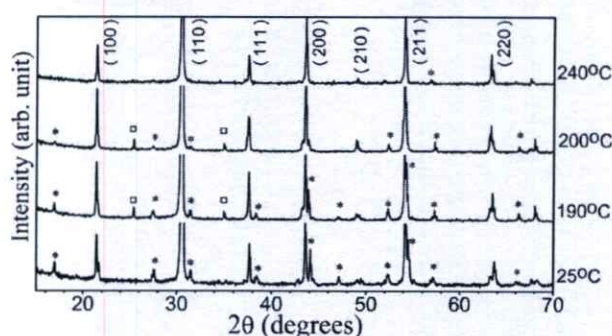


FIG. 6. XRD patterns of a bulk PZ98-PNN2 ceramic during heating at 25, 190, 200, and 240 °C.

surement is due primarily to the different sample geometries. The advantage of the *in situ* TEM study over the dielectric measurement is manifested in the revealing of the transient incommensurate phase around 179 °C between the low temperature AFE phase and the intermediate phase.

### C. High temperature XRD

The crystal structure of the PZ98-PNN2 ceramic was further analyzed with XRD at a series of temperatures during the heating process. Four temperatures were selected to record the diffraction pattern: 25 °C where the AFE phase isostructural to  $\text{PbZrO}_3$  is expected, 190 °C where the incommensurate phase is expected in the bulk sample, 200 °C where the intermediate phase is expected, and 240 °C where the paraelectric phase should be dominant. All the patterns were recorded after the temperature was stabilized at the desired temperature for at least 10 min. The results are shown in Fig. 6, where the major peaks are indexed based on a cubic unit cell.

At 25 °C, the diffraction pattern fits the space group  $Pbam$ , the same as  $\text{PbZrO}_3$  at room temperature.<sup>3–5</sup> The peaks marked by the asterisks indicate the peaks that belong to this symmetry but are forbidden in the cubic structure. All these peaks can be indexed as  $\frac{1}{4}\{110\}_c$ -type superlattice diffractions. When the temperature increased to 190 °C, orthorhombic  $Pbam$  symmetry remained, as indicated by the asterisks. However, two additional peaks, one on each side of the  $\{110\}_c$  peak, emerged at 25.4° and 35.0°, respectively. They are marked with squares in Fig. 6. These additional peaks cannot be indexed with either cubic or orthorhombic symmetry. Considering the observed incommensurate phase observed in TEM, these two peaks may be the satellite diffraction peaks of the strongest  $\{110\}_c$  peak. This is indeed the case. They can be indexed as  $\{110\}_c - 1/n\{110\}_c$  and  $\{110\}_c + 1/n\{110\}_c$ , respectively, with  $n=6.48$ . This value of  $n$  is exactly the same as determined by the TEM result. The observation of the incommensurate modulation with XRD is significant because so far it has been only revealed by electron diffraction in TEM in  $\text{PbZrO}_3$ -based ceramics.<sup>14</sup>

On further heating to 200 °C, the  $\frac{1}{4}\{110\}_c$ -type superlattice peaks became weaker and some of them even disappeared. While an orthorhombic symmetry was reserved, the overall pattern fits better with the space group  $P2cb$ . To our surprise, the incommensurate superlattice peaks can still be

clearly observed. This appears to disagree with the TEM result shown in Fig. 4, where the incommensurate satellite spots existed over a very narrow temperature range of less than 3 °C. This discrepancy can be explained by considering the difference in the experimental conditions. In the TEM experiment, observations were made in a single grain, while in XRD, hundreds of thousands of grains were exposed to the x-ray beam. The unsynergized phase transition of each individual grain leads to a much wider temperature range for the incommensurate phase.

At 240 °C where the PZ98-PNN2 ceramic is supposed to be in the high temperature paraelectric phase, the major peaks can be indexed with a cubic symmetry. However, close examination revealed the presence of trace amount of the orthorhombic phase.

#### IV. CONCLUSIONS

By introducing 2 mol %  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  into  $\text{PbZrO}_3$ , a series of phase transitions occurred above room temperature. The high temperature phases show distinct crystal structures and domain morphologies, as well as distinct dielectric and ferroelectric properties. Below 190 °C, the ceramic is in the  $Pbam$  symmetry with AFE 180° domains. Both the dielectric permittivity and the loss tangent are low and stable against temperature change. Around 190 °C, one order of magnitude increase in dielectric permittivity and loss tangent occurs within a narrow temperature range. Corresponding to the dramatic change in dielectric property is the presence of an incommensurate phase with  $\frac{1}{6.48}\{110\}_c$  satellite diffractions. In the temperature range of 190–220 °C, the ceramic is in an intermediate phase, which is believed to be ferroelectric. This phase is characterized by the fast increasing dielectric permittivity, stable and high loss tangent, well defined polarization hysteresis loops, and the  $\frac{1}{2}\{110\}_c$  superlattice diffraction. This ferroelectric intermediate phase is unique

because of the frequency dispersion in its dielectric properties, the checkerboard-like morphology of its domain structure, and the orthorhombic space group of  $P2cb$ . Above 220 °C, the ceramic is in the cubic paraelectric phase with the relative permittivity following the Curie–Weiss law. However, the structural change at the Curie point is by no means abrupt. Some residual orthorhombic phase persists even at temperatures several tens of degrees above 220 °C.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the National Science Foundation through the CAREER Grant No. DMR-0346819 and the U.S.-Israel Binational Science Foundation through Grant No. 2006235. The *in situ* TEM and high temperature XRD experiments were carried out at the Materials & Engineering Physics Program, Ames Laboratory, which is supported by the United States Department of Energy–Basic Energy Sciences under Contract No. DE-AC02-07CH11358.

- <sup>1</sup>E. Sawaguchi, H. Maniwa, and S. Hoshino, Phys. Rev. **83**, 1078 (1951).
- <sup>2</sup>D. Viehland, Phys. Rev. B **52**, 778 (1995).
- <sup>3</sup>D. L. Corker, A. M. Glazer, J. Dec, K. Roleder, and R. W. Whatmore, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **53**, 135 (1997).
- <sup>4</sup>K. Yamasaki, Y. Soejima, and K. F. Fischer, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **54**, 524 (1998).
- <sup>5</sup>S. Teslic and T. Egami, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **54**, 750 (1998).
- <sup>6</sup>Z. Xu, X. Dai, D. Viehland, and D. A. Payne, J. Am. Ceram. Soc. **78**, 2220 (1995).
- <sup>7</sup>M. Tanaka, R. Saito, and K. Tsuzuki, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **21**, 291 (1982).
- <sup>8</sup>H. Fujishita and S. Hoshino, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 226 (1984).
- <sup>9</sup>S. Wirunchit and N. Vittayakorn, J. Appl. Phys. **104**, 024103 (2008).
- <sup>10</sup>N. Vittayakorn and S. Wirunchit, Smart Mater. Struct. **16**, 851 (2007).
- <sup>11</sup>S. Wirunchit, P. Laoratanakul, and N. Vittayakorn, J. Phys. D **41**, 125406 (2008).
- <sup>12</sup>H. He and X. Tan, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 136003 (2007).
- <sup>13</sup>H. He and X. Tan, Phys. Rev. B **72**, 024102 (2005).
- <sup>14</sup>J. Ricote, D. L. Corker, R. W. Whatmore, S. A. Impey, A. M. Glazer, J. Dec, and K. Roleder, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 1767 (1998).

GFER #387171, VOL 380, ISS 1

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

SUPAMAS WIRUNCHIT, RANGSON MUANGHLUA,  
SURASAK NIEMCHAROEN, WANWILAI C. VITTAYAKORN,  
PITAK LAORATANAKUL AND NARATIP VITTAYAKORN

### **QUERY SHEET**

This page lists questions we have about your paper. The numbers displayed at left can be found in the text of the paper for reference. In addition, please review your paper as a whole for correctness.

**There are no Editor Queries for this paper.**

### **TABLE OF CONTENTS LISTING**

The table of contents for the journal will list your paper exactly as it appears below:  
**Preparation of Lead Zirconate-Lead Nickel Niobate Ceramics by the Reaction  
Sintering Process**

*Supamas Wirunchit, Rangson Muanghlua, Surasak Niemcharoen, Wanwilai C. Vittayakorn,  
Pitak Laoratanakul and Naratip Vittayakorn*

*Ferroelectrics*, 380:1–6, 2009  
Copyright © Taylor & Francis Group, LLC  
ISSN: 0015-0193 print / 1563-5112 online  
DOI: 10.1080/00150190902869996



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

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

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

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

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

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

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

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

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

### Introduction

Lead zirconate [PbZrO<sub>3</sub>;PZ] is an antiferroelectric ceramic, which has an orthorhombic structure and a Curie temperature of about 230°C [1, 2]. PZ is a parent compound of PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (PZT) solid solutions, which are of high scientific and technological interest  
25 for their ferroelectricity and piezoelectricity that have been observed over a wide range of

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

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

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

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

### Experimental Procedure

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

### Results and Discussion

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

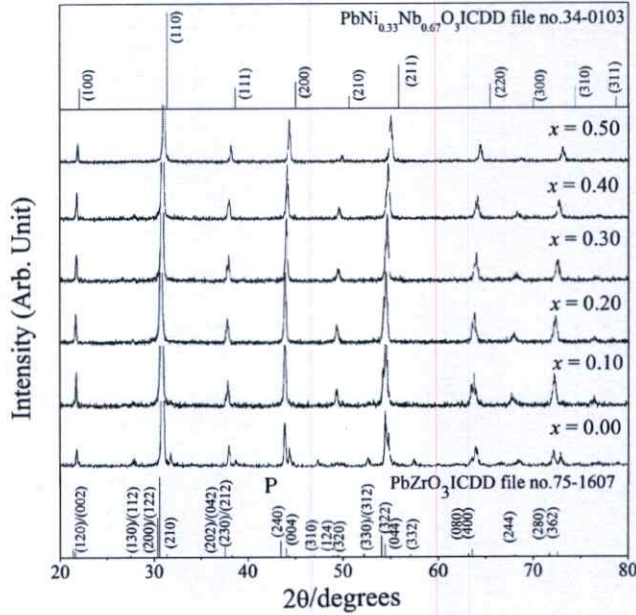


Figure 1. XRD patterns of (1-x)PbZrO<sub>3</sub>- xPb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> ceramics.

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

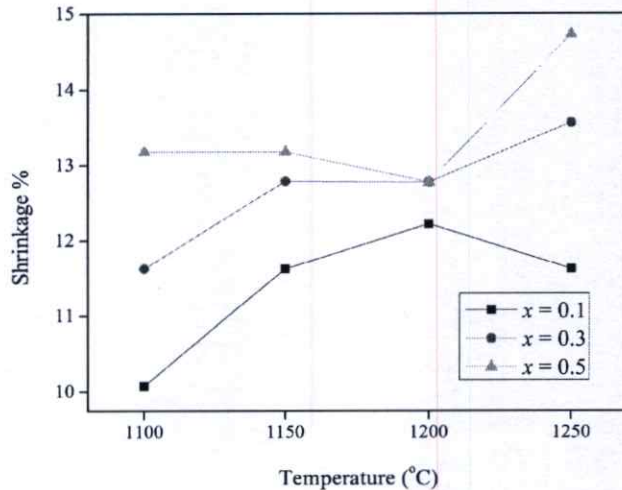
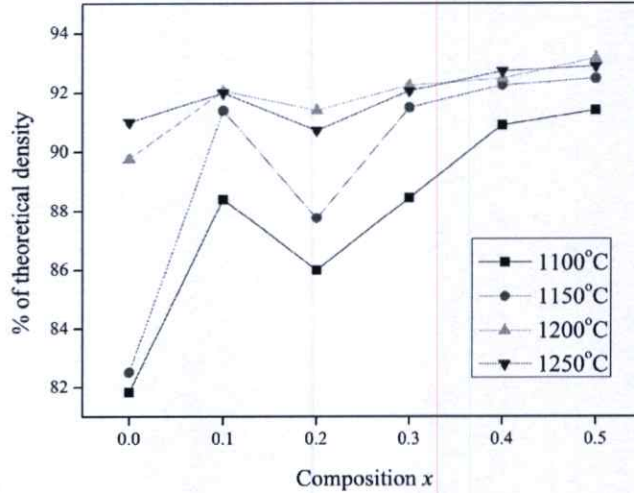


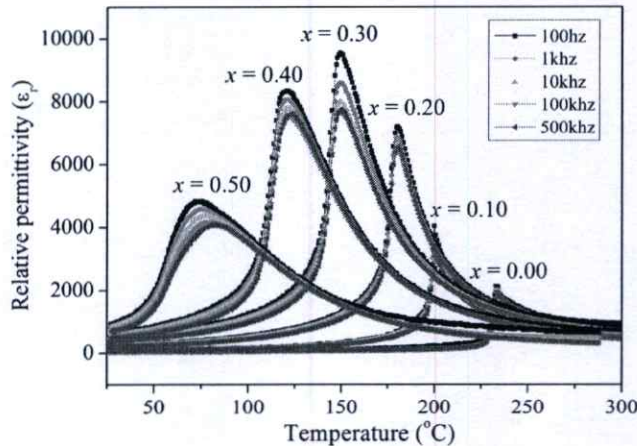
Figure 2. Shrinkage percentage of (1-x)PZ-PNN ceramics. (See Color Plate XXX)



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

Figure 3 shows the density percentage of PZ-PNN ceramics as a function of composition  $x$ . The density percentage increases with increasing sintering temperature and reaches 93.17% at 1,200°C. For composition  $x = 0.20, 0.30$  and  $0.50$  at 1,250 °C, density percentages are lower than the 1,200°C sintering temperature. 75

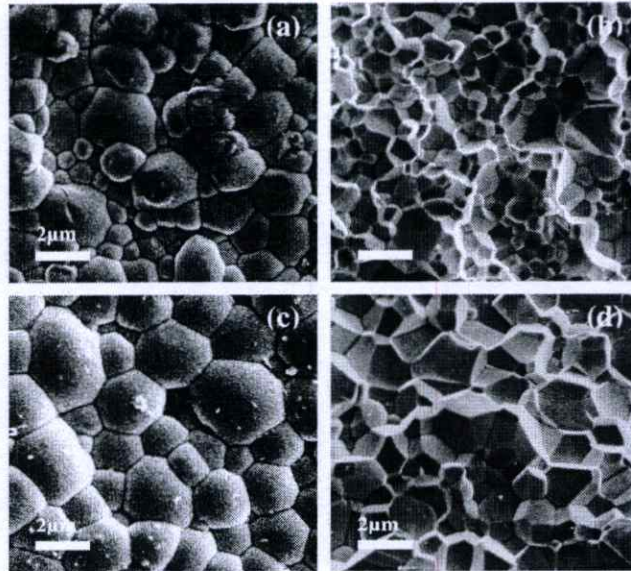
The compositional dependence of the dielectric response characteristics for PZ-PNN ceramics, where the normal and relaxor ferroelectric behavior crosses over, is shown in Fig. 4 for the composition  $x = 0.00-0.50$  taken at measurement frequencies of 0.1, 1, 10 and 100 kHz. For composition  $x = 0.0$ , the relative permittivity increased slowly until 80



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

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

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



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

## Conclusions

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

## Acknowledgments

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

## References

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



JOURNAL OF

# MICROSCOPY SOCIETY OF THAILAND

AN OFFICIAL PUBLICATION OF MICROSCOPY SOCIETY OF THAILAND

Volume 21

ISSN 0857-5285

February 2007



# 24<sup>TH</sup>

## ANNUAL CONFERENCE

## THE MICROSCOPY SOCIETY OF THAILAND

### TO COMMEMORATE HIS MAJESTY THE KING'S 60<sup>TH</sup> ANNIVERSARY OF HIS ACCESSION TO THE THRONE

FEBRUARY 14-16, 2007

THE GOLDEN JUBILEE BUILDING, KASETSART UNIVERSITY

BANGKOK, THAILAND

Poster presentation

## Characterisation of $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics by DTA-TG, SEM, XRD and dielectric permittivity tests

Supamas Wirunchit<sup>1</sup>, Wasin Koonalintip<sup>1</sup>, Wanwilai Chaisan<sup>2</sup> and Naratip Vittayakorn<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, THAILAND 10520

<sup>2</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, THAILAND 50200

### Abstract

The phasic and microstructural developments of perovskite  $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  during reaction processes using  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  columbite precursor were investigated. 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. Moreover, morphology and particle size evolution have been determined via SEM technique, respectively. The complete solid solutions of perovskite phase of PZ-PNN ceramics were obtained over a wide compositional range. 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.

### Background

Ferroelectric relaxor Lead nickel niobate [ $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  or PNN] is one of the first known relaxor ferroelectrics reported by Smolenskii and Agranovskaya in 1958<sup>1</sup>. The first study on PNN single-crystals showed typical relaxor ferroelectric behavior with a room temperature dielectric constant of  $\sim 2500$  (measured at 1 kHz) that increased to  $\sim 4000$  at the transition temperature ( $-120^\circ\text{C}$ ). These results were confirmed by Bokov and Myl'nikova in 1961<sup>2</sup>. PNN crystals were grown in platinum crucible containing a melt of PNN and PbO with a weight ratio of 2:3. Crystallization was achieved by cooling the melt from  $1200^\circ\text{C}$  at the rate of  $20\text{-}40^\circ\text{C/h}$ . X-ray diffraction studies suggested that the crystals possessed the cubic perovskite structure with a lattice parameter ( $a_0$ ) of  $4.03\text{ \AA}$  at room temperature<sup>3</sup>.

Lead Zirconate,  $\text{PbZrO}_3$  (referred to as PZ hereafter), is a anti-ferroelectric materials exhibiting a sharp maximum in the dielectric constant, and its Curie temperature is about  $230^\circ\text{C}$ <sup>4</sup>. The solid solution PNN-PT-PZ has shown as a promising low-hysteresis sensor and actuator material due to high dielectric and piezoelectric properties<sup>5</sup>. The Curie temperature of PZ - PNN in the very wide range from  $-110$  to  $230^\circ\text{C}$  may be designed by controlling the composition. The present investigation uses the columbite precursor method to prepare phase-pure PZ - PNN ceramics and reports the dielectric properties.

### Materials and Methods

Ceramics of PZ - PNN were synthesized using the columbite precursor method. In this two-step process, the  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  precursor was formed from high purity NiO (99.6%,) and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.99%). Stoichiometric amounts of NiO and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  were mixed and milled in acetone for 24 h using a ball-milling. After drying, the mixture was calcined at  $1000^\circ\text{C}$  for 4 h in a closed alumina crucible. The  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  precursor was then mixed with PbO (99%) and  $\text{ZrO}_2$  (99.9%), in a stoichiometric ratio, to form  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-}x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ;  $x = 0.0\text{-}0.5$  compositions. After re-milling and drying, the mixtures were calcined at  $900^\circ\text{C}$  for 4 h. The

calcined powders were then re-milled for 24 h and ground to 80 meshes. Ceramics were formed by uniaxially pressing powders containing 3 wt% PVA. The green ceramics were sintered at temperature between 1100 and 1250 °C after a low-temperature binder burnout step. X-ray diffraction was used to determine the amount of perovskite phase present and the microstructure was observed using a scanning electron microscope. The sintered ceramics were polished and cleaned in an ultrasonic bath before depositing sputtered-gold electrodes. Dielectric measurements were performed with a HP4284A LCR meter, from room temperature to 300 °C, at a heating rate of 2 °C/min using an automated measurement system.

### 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 °C, the sample 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<sup>6</sup>. 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.

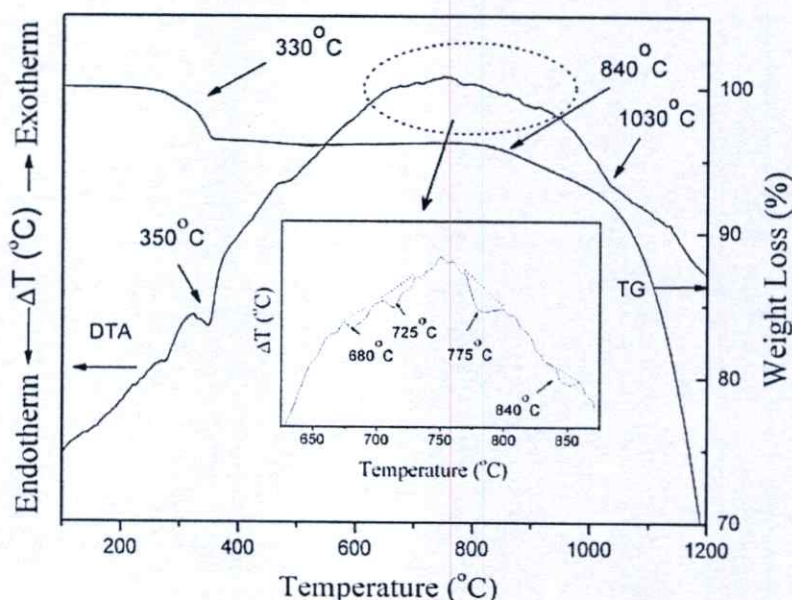


Figure. 1 TG-DTA analysis of 0.5PZ-0.5PNN prepared by columbite method.

The XRD patterns of  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  powder with various  $x$  values are shown in figure 2. From the patterns, it could be found that the major phase in all cases is well-crystallized perovskite and the essentially pyrochlore-free powder was obtained. All the compositions in

the present work showed pyrochlore-free XRD scans at calcination temperatures at above 900 °C.

These experiments indicate that as the concentration of the PNN phase increased the calcination temperature must be increased in order to obtain phase-pure perovskite. A similar phenomenon has been observed in polycrystalline PZT-PNN<sup>7</sup>, PZT-PZN<sup>8</sup> and PZT-PZN-PNN<sup>9</sup>.

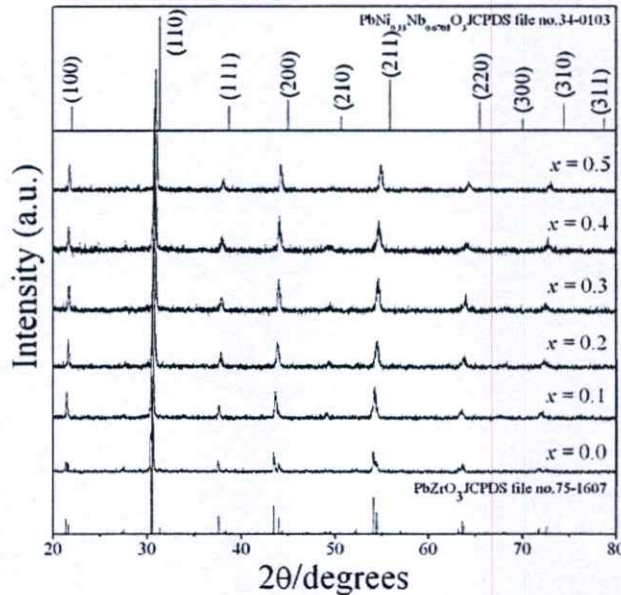


Figure 2 XRD patterns of  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  powder prepared by columbite method as a function of composition.

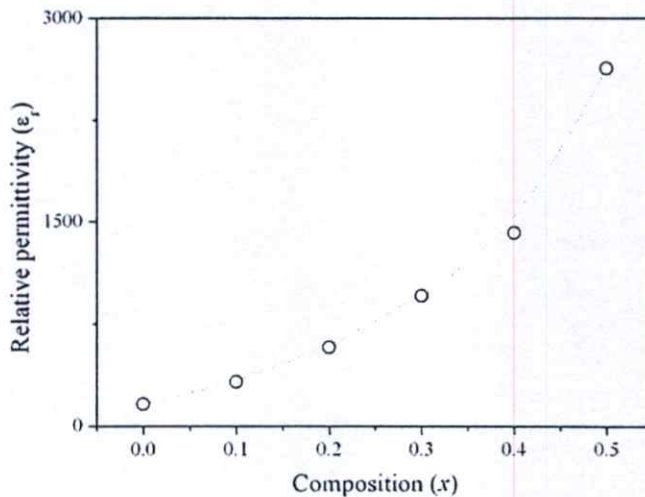


Figure 3 Relative permittivity of PZ-PNN as a function of composition.

Figure 3 represent the relative permittivity versus the PNN concentration. The relative permittivity was increased with increased mol percent of PNN. 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<sup>7,9</sup>. Figure 4 shows

scanning electron microscopy (SEM) images of the surfaces of figure 5 shows SEM microstructures of the fracture surfaces of samples sintered at various temperatures. The distributions in the grain shape and size of the samples are rather uniform.

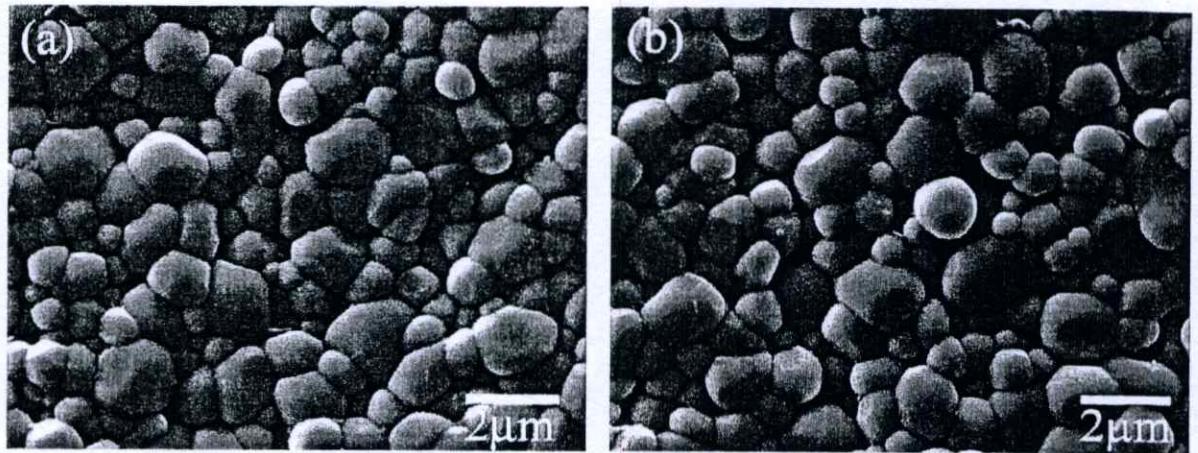


Figure 4 SEM examination of the surface morphology in (1-x)PZ- xPNN ceramics (a)  $x = 0.1$  and (b)  $x = 0.5$

All the samples showed an intergranular fracture mechanism indicating that the grain boundaries are mechanically weaker than the grains. These samples appear very dense, no pores being evidenced on SEM microstructures. 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 methods 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  $650^\circ\text{C}$  and pure perovskite-type could be obtained above  $775^\circ\text{C}$ . 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. Furthermore, an increase in permittivity with increasing PNN concentration is observed.

### Acknowledgements

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), Thailand Advanced Institute of Science and Technology's Pilot Project (THAIST's Pilot Project) and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang.

### References

1. Smolenskii GA, Agranovskaya AL. Dielectric polarization of and loss of some complex compounds. *Sov. Phys.-Tech. Phys.* 1958;1380.
2. Bokov VA, Myl'nikova IE. Electrical and optical properties of single crystals of ferroelectrics with a diffused phase transition. *Sov. Phys.-Solid state* 1961;3(3):631.
3. Sharma S, Sati R, Choudhary RNP. Relaxation behaviour of PNN ceramics. *Can. J. Phys.* 1993;71:322.

4. Haertling GH. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999;**82**(4):797-818.
5. Xu Y. Ferroelectric Materials and Their Application: Elsevier Science Publishers B.V., 1991.
6. Ngamjarurojana A, Khamman O, Yimnirun R, Ananta S. Effect of calcination conditions on phase formation and particle size of zinc niobate powders synthesized by solid-state reaction. *Materials Letters* 2006;**60**(23):2867-2872.
7. Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tan X, Marquardt MA, Cann DP. 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.* 2004;**96**(9):5103.
8. Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tunkasiri T, Tan X, Cann DP. Influence of processing condition on the phase transition and ferroelectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  ceramics. *Mat. Sci. Eng. B* 2004;**108**:258.
9. Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tunkasiri T, Tan X, Cann DP. Perovskite phase formation and ferroelectric properties of the lead nickel niobate–lead zinc niobate–lead zirconate titanate ternary system. *J. Mater. Res.* 2003;**18**(12):2882-2889.



JOURNAL OF

# MICROSCOPY SOCIETY OF THAILAND

AN OFFICIAL PUBLICATION OF MICROSCOPY SOCIETY OF THAILAND

Volume 21

ISSN 0857-5285

February 2007



# 24<sup>TH</sup>

## **ANNUAL CONFERENCE THE MICROSCOPY SOCIETY OF THAILAND**

**To COMMEMORATE HIS MAJESTY THE KING'S 60<sup>TH</sup>  
ANNIVERSARY OF HIS ACCESSION TO THE THRONE**

FEBRUARY 14-16, 2007

THE GOLDEN JUBILEE BUILDING, KASETSART UNIVERSITY  
BANGKOK, THAILAND

Poster presentation

## Perovskite phase formation and particle size of lead zirconate-lead nickel niobate powders

Wasin Koonalintip, Supamas Wirunchit and Naratip Vittayakorn\*

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

### Abstract

The  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ferroelectric powders produced by a simplified columbite precursor synthetic route was studied. Columbites  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  and the phase structure of PZ-PNN were examined using X-ray diffraction (XRD). The surface morphology of the formed powders was examined by scanning electron microscopy (SEM). It was observed that for the binary system  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-xPb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , the change in the calcinations temperature is approximately linear with respect to the PNN content in the range  $x = 0.0\text{-}0.5$ . With an increase in  $x$ , the calcinations temperature shifts up to high temperatures. It is seen that optimization of calcination conditions can lead to a 100% yield of PZ-PNN in a pseudo-cubic phase.

### Background

Lead zirconate,  $\text{PbZrO}_3$ , is an antiferroelectric ceramic with a Curie temperature of  $230^\circ\text{C}$ . It is reported that the antiferroelectric (AFE) to ferroelectric transition (under the application of a strong electric field to the ceramic in the antiferroelectric state) leads to significant energy storage for DC field<sup>1</sup>. Piezoelectric and dielectric properties of lead zirconate thin films, derived from a sol-gel technique, were studied and compared with the most significant piezoelectric compositions<sup>2</sup>. This material is a potential candidate for energy storage applications for DC fields and low loss linear capacitor, owing to its AFE nature<sup>3</sup>. Recently, the double hysteresis behavior of this material makes it attractive for the ultrasonic transducers, nonvolatile memories, micro actuators, multi-layer capacitors and electro-optic devices as well as for actuator applications<sup>1,4</sup>. A very large amount of research has been performed on solid solutions containing PZ such as,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT)<sup>5</sup>,  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PT-PMN)<sup>6,7</sup>,  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PT-PZN)<sup>8-10</sup> and  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3$  (PZN-PZ)<sup>11</sup>. One of the most famous systems is the solid solution of  $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  (PNN-PT-PZ) system has a morphotropic phase boundary at lead zirconate (PZ) concentration around 0.20–0.45<sup>12,13</sup>. At these PZ concentrations the electromechanical coupling in the compound reaches 0.8<sup>12</sup>.

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 on the reaction between lead oxide, nickel niobate and zirconium oxide is of interest. In the present work, the columbite precursor method was used to synthesize the  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-xPb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ - PNN) with  $x = 0 - 0.5$ . The development of phase, morphology and particle size of PZ-PNN powders are presented and analyzed.

### Materials and Methods

The columbite precursor  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  was prepared from the reaction between NiO and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  at  $1100^\circ\text{C}$  for 4 hours and then mixed with PbO and  $\text{ZrO}_2$ , according to the composition of  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-xPb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ - PNN) with  $x = 0 - 0.5$ . The mixture was calcined at various temperatures ranging from 650 to  $900^\circ\text{C}$ , dwell times 4 h and

heating/cooling rates ranging 20 °C /min, in closed alumina crucible, in order to investigate the perovskite phase formation. Calcined powders were subsequently examined by room temperature X-ray diffraction (XRD; Philips PW 1729 diffractometer), using Ni-filtered  $\text{CuK}\alpha$  radiation to identify the phases formed and optimum calcination conditions for the formation of PZ-PNN powders. Powder morphologies and particle sizes were directly imaged, using scanning electron microscopy (SEM; JEOL JSM-840A).

## Results and Discussion

Figure 1 shows XRD pattern of the 0.7PZ-0.3PNN powders calcined at different temperatures for 4 h prepared by columbite methods. The precursor phases  $\text{PbO}$ ,  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  and a small amount of crystalline pyrochlore phase were detected by XRD at 650 °C. The sample heated to 700 °C contained the perovskite phase, pyrochlore phase.

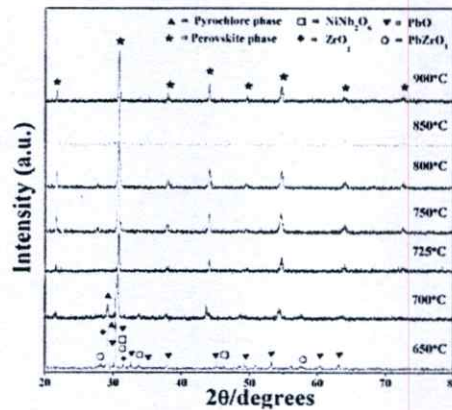


Figure 1 Powder XRD patterns of the calcined 0.7PZ-0.3PNN powders at various calcination temperatures at constant time.

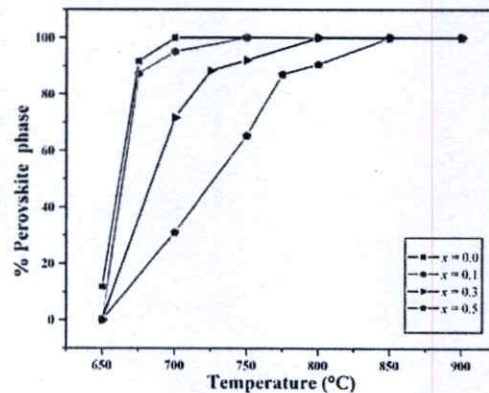


Figure 2 Percentage of perovskite phase as a function of calcination temperature for  $(1-x)\text{PZ} - x\text{PNN}$  ceramics.

By increasing the calcination temperature from 650 to 900 °C, the yield of the perovskite phase increased significantly until at 725 °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 perovskite phase formation of PZ-PNN at various calcination temperatures is shown in figure 2. From the patterns, it could be found that the major phase in all cases is well-crystallized perovskite and the essentially pyrochlore-free powder was

obtained. All the compositions in the present work showed pyrochlore-free XRD scans at calcination temperatures at above 900°C.

These experiments indicate that as the concentration of the PNN phase increased the calcination temperature must be increased in order to obtain phase-pure perovskite. 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.

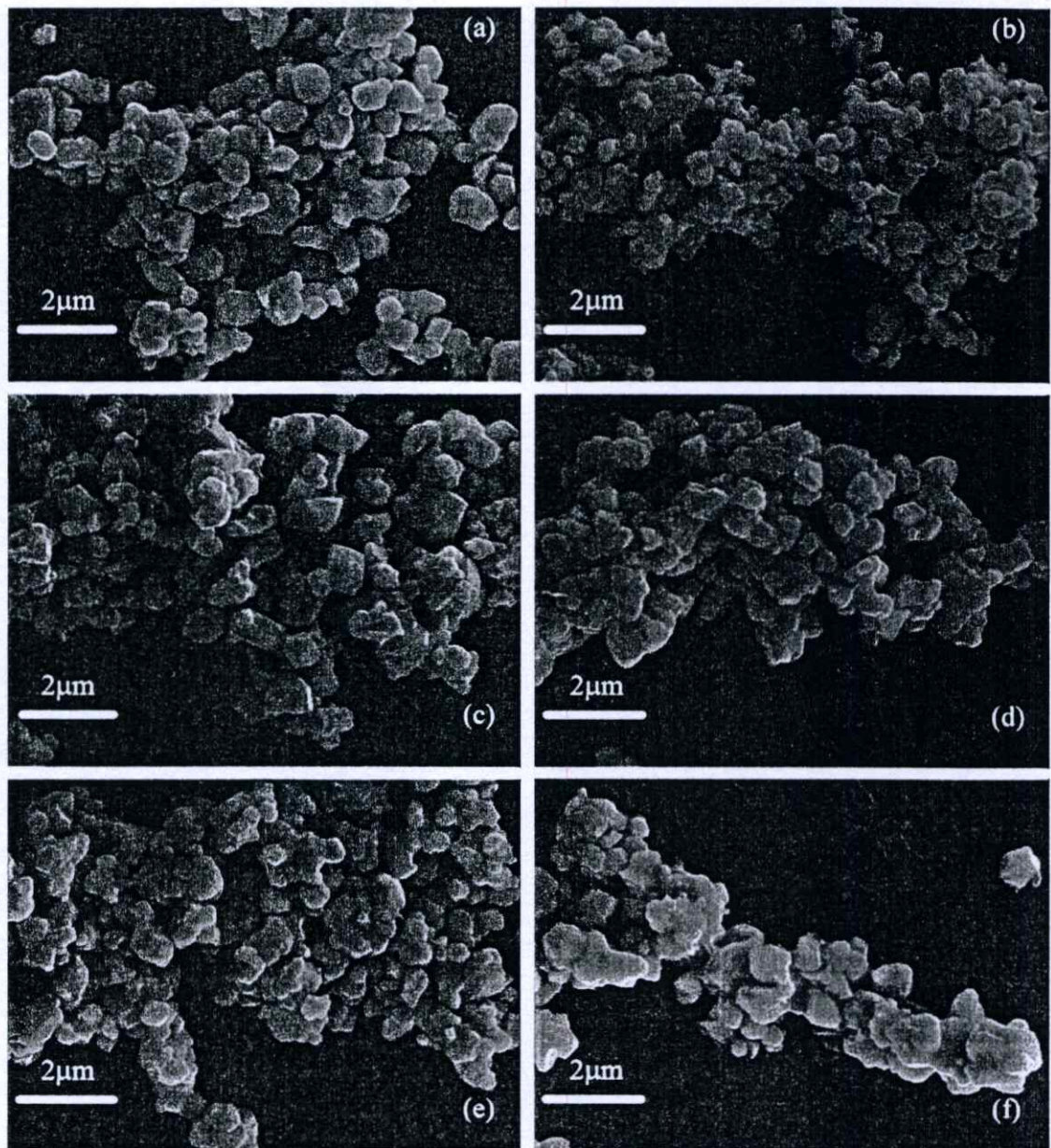


Figure 3 SEM micrographs of the calcined  $(1-x)\text{PZ} - x\text{PNN}$  powder (a)  $x = 0.0$ , (b)  $x = 0.1$ , (c)  $x = 0.2$ , (d)  $x = 0.3$ , (e)  $x = 0.4$ , (f)  $x = 0.5$ .

Table I Characteristics of (1-x)PZ-xPNN powders with optimized processing conditions

Composition	Calcine temperature (°C)	%Perovskite phase	Particle size (µm)
$x = 0.0$	750	100	$0.51 \pm 0.06$
$x = 0.1$	750	100	$0.46 \pm 0.05$
$x = 0.2$	800	100	$0.58 \pm 0.05$
$x = 0.3$	850	100	$0.56 \pm 0.04$
$x = 0.4$	850	100	$0.56 \pm 0.05$
$x = 0.5$	850	100	$0.58 \pm 0.04$

## Conclusions

The columbite methods is explored in the preparation of single phase (1-x)PbZrO<sub>3</sub> – xPb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> powders. According to the results of DTA–TG and XRD analysis, crystallization of PZ-PNN powders took place at below 650°C and well-crystallized perovskite-type could be obtained above 850°C. It was observed that for the binary system (1-x)PbZrO<sub>3</sub>–xPb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, the change in the calcinations temperature is approximately linear with respect to the PNN content in the range  $x = 0.0-0.5$ . With an increase in  $x$ , the calcinations temperature shifts up to high temperatures. It is seen that optimization of calcination conditions can lead to a 100% yield of PZ-PNN in a pseudo-cubic phase. A further increase in PNN substitution gradually decreased the unit cell dimensions of the perovskite structure. Particle size can be estimated from SEM micrographs to be in the range of 0.46 – 0.57 µm.

## Acknowledgements

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), Thailand Advanced Institute of Science and Technology's Pilot Project (THAIST's Pilot Project) and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang.

## References

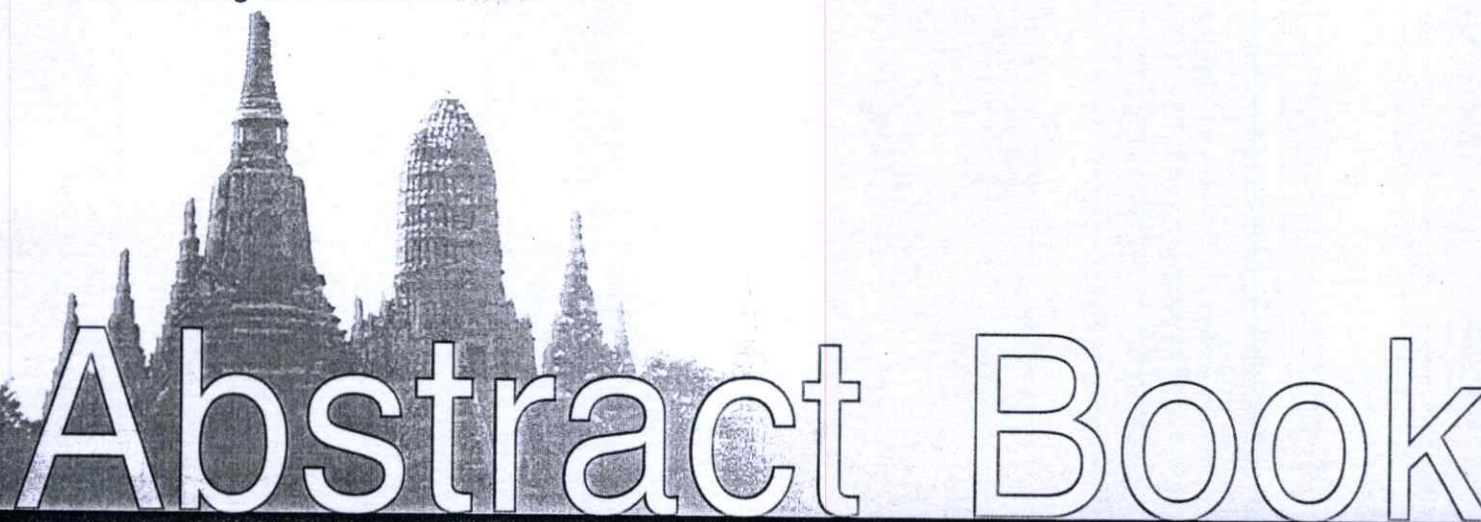
1. Uchino K. Ferroelectric Devices. New York: Marcel Dekker, Inc., 2000.
2. Li J-F, Viehland D, Tani T, Lakeman E, Payne DA. Piezoelectric Properties of Sol-Gel-Derived Ferroelectric and Antiferroelectric Thin Layers. *J. Appl. Phys* 1994;71(1):442-448.
3. Somiya S, Aldinger F, Claussen N, et al. Handbook of Advanced Ceramics: Elsevier Academic Press, 2003.
4. Uchino K. Electro-optic Ceramics and their Display Applications. *Ceram. Int.* 1995;21:309.

5. Jaffe B, Cook WR. Piezoelectric ceramic: R.A.N. Publishers, 1971.
6. Yimnirun R, Ananta S, Laoratanakul P. Dielectric and ferroelectric properties of lead magnesium niobate-lead zirconate titanate ceramics prepared by mixed-oxide method. *Journal of the European Ceramic Society* 2005;**25**(13):3235-3242.
7. Yimnirun R, Ananta S, Ngamjarrojana A, Wongsanmai S. Uniaxial stress dependence of ferroelectric properties of xPMN-(1-x)PZT ceramic systems. *Appl. Phys. A* 2005;**81**(6):1227-1231.
8. Vittayakorn N, Puchmark C, Rujijanagul G, Tan X, Cann DP. 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. *Current Applied Physics* 2006;**6**(3):303-306.
9. Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tan X, He H, Marquardt MA, Cann DP. Dielectric properties and morphotropic phase boundary in the  $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  pseudo-binary system. *J. Electroceramic* 2006;**16**(2):141-149.
10. Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tunkasiri T, Tan X, Cann DP. Influence of processing condition on the phase transition and ferroelectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  ceramics. *Mat. Sci. Eng. B* 2004;**108**:258.
11. Xu Y. Ferroelectric Materials and Their Application: Elsevier Science Publishers B.V., 1991.
12. Alberta EF, Bhalla AS. Piezoelectric and dielectric properties of transparent PNNZT ceramics prepared by Hot isostatic pressing. *Int. J. Inorg. Mater* 2001;**3**:987.
13. Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tan X, Marquardt MA, Cann DP. 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.* 2004;**96**(9):5103.



# AMEC-5

Asian Meeting on Electroceramics



# Abstract Book

# AMEC-5

5<sup>th</sup> Asian Meeting on Electroceramics

December 10 - 14, 2006  
Bangkok, THAILAND

Hosted by



Co-organized by



## AO-13 (Invited)

### Multilayer Actuators and Ultrasonic Motors based on Piezoelectric Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> Single Crystal Materials

Haosu Luo<sup>a,\*</sup>, Xiangyong Zhao<sup>a</sup>, Laihui Luo<sup>a</sup>, Zuyong Feng<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 215 Chengbei Road, Jiading, Shanghai, 201800,  
P.R. China

\* hsluo@mail.sic.ac.cn

Our recent results show that the ultrahigh piezoelectric performances of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (PMNT) single crystals can be used for many novel piezoelectric devices such as ultrasound transducers, and piezoelectric actuators. For example, we have fabricated PMNT single crystal stacked actuators with the layer thickness in 0.15mm and the stack length in 9mm, which have a displacement about 18.2μm under a drive voltage less than 200V, and the effective  $d_{33}$  higher than 1620pC/N, which is twice higher than those of PZT-5A counterparts. The stacked actuators exhibit also broad, fast and stable dynamic responses below resonance frequency about 60 kHz. We have also fabricated PMNT single crystal rod-type propagating wave ultrasonic motors using both thickness mode and transverse vibration mode. The motors could work at resonant frequencies of 20 to 50 kHz under much lower drive voltage, smaller than one third of those of PZT motors. It is promising that PMNT piezocrystals will greatly contribute to development of actuation technology and mechatronics with higher performance, remarkable miniaturization and lower energy consumption.

**Keywords:** D. PMNT single crystal; C. Piezoelectric properties; E. Actuators; E. Motors.

## AO-14

### Effect of Lead Nickel Niobate Substitution on Structural, Phase Formation and Phase Transitions of Lead Zirconate Ceramics

Wasin Koonalintip\*, Supamas Wirunchit, Naratip Vittayakorn

*Department of Chemistry, Faculty of Science,*

*King Mongkut's Institute of Technology of Ladkrabang, 10520 THAILAND*

E-mail: mix\_create@yahoo.co.th

Solid solution perovskite structure of lead zirconate – lead nickel niobate ceramics, (1-x)PbZrO<sub>3</sub> – xPb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (PZ – PNN) with  $x = 0 - 0.5$ , 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 morphology evolution was determined by scanning electron microscopy (SEM) technique. The complete solid solutions of perovskite phase of PZ-PNN ceramics was obtained over a wide compositional range. The results showed that the calcination temperature and dwell time have been found to have a pronounced effect on the phase formation of the calcined PZ-PNN powders. In addition, the calcinations temperature increased with increasing the PNN concentration. It is seen that perovskite phases undergo the transitions orthorhombic to pseudo-cubic in the  $x$  value range 0.0–0.5.

**Keywords:** Dielectric properties, Perovskites, X-ray methods, Transition metal oxides



2 0 0 7

# **The 2<sup>nd</sup> International Symposium on Functional Materials**

## ***ISFM 2007***



**16<sup>th</sup>-19<sup>th</sup> May 2007**

**HNA Resort Huagang Hangzhou, Hangzhou**

**People's Republic of China**

### B3. Ferroelectric Materials

Session Chair: **Prof. M. Dawber**, Geneva University in Switzerland

#### B3-1. Conf-387

Invited Lecture: **Prof. Rüdiger-A. Eichel**

#### Characterization of the Defect Structure in Acceptor- and Donor-Doped PZT Ceramics

Rüdiger-A. Eichel

Eduard-Zintl-Institute, Darmstadt Technical University, Petersenstr. 20, D-64287 Darmstadt, Germany

High-frequency and multi-pulse electron paramagnetic resonance (EPR) provides a local probe to characterize functional center and defect states in acceptor- and donor-doped PZT ceramics. In particular, the creation of lattice vacancies due to aliovalent doping may be monitored, giving a detailed picture about the orientation of internal bias fields as provided by iron-oxygen vacancy defect dipoles. Furthermore, temperature-dependent EPR gives insight into the physics of the association process between functional center and the charge-compensating lattice vacancy.

#### B3-2. Conf-35

#### Local Poling of Ferroelectric Copolymer Films by Scanning Probe Microscopy

C. Y. Lin,<sup>a,b</sup> C. C. Hsu,<sup>b</sup> and Forest S.-S. Chien<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Tunghai University, Taichung, Taiwan

<sup>b</sup> Department of Physics, National Chung-Cheng University, Chiayi, Taiwan

**KEY WORDS:** ferroelectric polymer, scanning probe microscope, local poling, susceptibility, polarization

The microscopic thermodynamics of the ferroelectric polarity in a copolymer film was studied by scanning probe microscopy. The polymer film (DR1-PMMA) was spin-coated on the glass with a conducting Indium Titanium Oxide layer. The local poling of ferroelectric polymer was performed by a biased proximal probe of atomic force microscopy at various pulse width and voltage. The electrostatic force microscopy was utilized to characterize the retaining of local polarity at different elevated temperature. Also, the second-order susceptibility of the poling region was studied by second harmonic generation with 830-nm Ti-sapphire laser. The correlation between ferroelectric polarization and second-order susceptibility will be reported.

#### B3-3. Conf-271

#### Perovskite Phase Formation and Dielectric Properties of Lead Zirconate – Lead Nickel Niobate Ceramics

Naratip Vittayakorn, Wasin Koonalintip and Supamas Wirunchit

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

**KEY WORDS:** lead Zirconate; Lead Nickel Niobate; Perovskite; Calcination; Powders: solid state reaction

Solid solution 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  $x = 0-0.5$ , 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. As a results, the complete solid solutions of perovskite phase of PZ–PNN ceramics was obtained over a wide compositional range. In addition, the calcinations temperature increased with increasing the PNN concentration. Furthermore, the dielectric constant values of the ceramics increased with the fraction of PNN, whereas the dielectric maximum temperatures were rather insensitive to the compositional change. The change in transition phase is approximately linear with respect to PNN content in the range of  $x = 0$  to 0.5. With increase in  $x$ , the transition point shift to lower temperatures.

#### B3-4. Conf-7

**The 6th Asian Meeting on  
Ferroelectrics (AMF-6)**

**August 2-6, 2008 Taipei, Taiwan**



**Abstract Book**

*Organized by  
Asian Ferroelectric Association (AFA)*

**National Taipei University of Technology**

## PREPARATION OF LEAD ZIRCONATE-LEAD NICKEL NIOBATE CERAMICS BY REACTION SINTERING PROCESS

Supamas Wirunchit and Naratip Vittayakorn

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

E-mail: [inorlee@yahoo.com](mailto:inorlee@yahoo.com) , [naratipcmu@yahoo.com](mailto:naratipcmu@yahoo.com)

**Abstract:** The perovskite structure of lead zirconate – lead nickel niobate ceramics,  $(1-x) \text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ – PNN) at  $x$  between 0.00–0.50, have been prepared by the reaction sintering process. The specimens were prepared directly from a mixture of their constituent oxide without any calcination step. The PZ – PNN ceramics could be obtained after 2–6 h sintering at 1150 °C. Crystal structure and phase transition of PZ-PNN were investigated by x-ray diffraction (XRD) and thermal analysis, respectively. X-ray diffraction indicated that the structure of PZ-PNN ceramics is orthorhombic for compositions where  $x = 0.00$ , rhombohedral for compositions where  $x = 0.10 \leq x \leq 0.40$  and pseudo-cubic for composition where  $x = 0.50$ . The dielectric properties of the ceramics were measured as functions of both temperature and frequency. The results indicated that the transition temperature decreases with increased PNN concentration. Furthermore, morphology and grain size evolution have been determined via scanning electron microscope (SEM).



# ABSTRACT BOOK



## AMEC-6

**The 6th Asian Meeting on Electroceramics**

**The 28th Electronics Division Meeting of CSJ**

**(CSJ 第28回 エレクトロセラミックス研究討論会)**

**October 22-24, 2008 Tsukuba, Japan**

*Organized by*

*Electronics Division of the Ceramic Society of Japan  
National Institute for Materials Science (NIMS)*



## PHASE TRANSITIONS OF LEAD ZIRCONATE- LEAD NICKEL NIOBATE CERAMICS PREPARED BY REACTION SINTERING PROCESS

Supamas Wirunchit and Naratip Vittayakorn

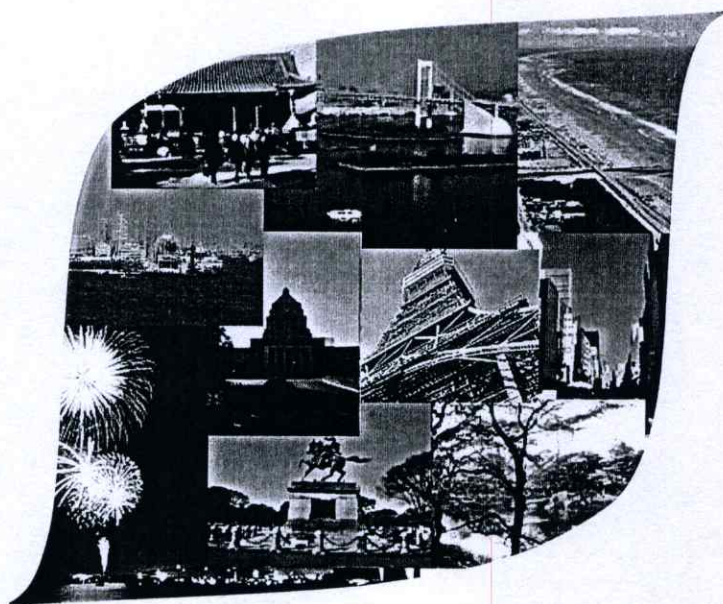
Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, THAILAND

E-mail: naratipcmu@yahoo.com

**Abstract**—The polycrystalline samples of  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$  (PZNN), where  $x = 0.10\text{--}0.50$  were prepared using the reaction sintering process via ball-milling technique. The samples were prepared directly from a mixture of their constituent oxide without any calcination step. The PZNN ceramics of 100% perovskite phase were obtained successfully. Crystal structure and phase transition of PZNN were investigated by x-ray diffraction (XRD) and thermal analysis, respectively. At room temperature,  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$  is orthorhombic for composition where  $x = 0.00 \leq x < 0.10$ , rhombohedral for compositions where  $x = 0.10 \leq x \leq 0.40$  and pseudo-cubic for composition where  $x = 0.50$ . The antiferroelectric phase (AFE)  $\rightarrow$  ferroelectric phase (FE) transition occurs in compositions of  $0.00 \leq x \leq 0.08$ . The AFE $\rightarrow$ FE phase transition shifts to lower temperatures with higher compositions of  $x$ .



The 5th Asian Meeting on Ferroelectrics  
September 3-7, 2006 Noda, Japan



## ABSTRACT BOOK

*Organized by*  
*Asian Ferroelectric Association (AFA)*

**Tokyo University of Science, Noda, JAPAN**



**PEROVSKITE PHASE FORMATION, PHASE TRANSFORMATIONS AND  
ELECTRICAL PROPERTIES OF LEAD NICKEL NIOBATE –  
LEAD ZIRCONATE CERAMICS**

Naratip Vittayakorn\* and Supamas Wirunchit

\*Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of  
Technology Ladkrabang, Bangkok 10520 THAILAND

\*[naratipcmu@yahoo.com](mailto:naratipcmu@yahoo.com)

**ABSTRACT**-Lead Zirconate,  $\text{PbZrO}_3$  (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]. It undergoes the AFE to a paraelectric phase (PE) and transforms from an orthorhombic structure to a cubic structure at 236 °C [3]. 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 Agranovskaya [4]. 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 [5]. Using this compound as one end member, the ternary solid solutions of PNN-PZ-PT [6] 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 on dielectric and piezoelectric properties of this entire system. To illuminate the ferroelectric and phase relations of the binary system of PNN-PZ, solid solution ceramics having various compositions were synthesized by the columbite precursor method, and their dielectric and piezoelectric properties were measured as functions of composition and temperature. The powders were characterized by thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffraction (XRD) and Scanning electron microscopy (SEM) techniques. The calcinations temperature was found to have a pronounced effect on the phase formation of the calcined powders. Furthermore the existence of the phase boundary between the normal ferroelectric and the relaxor ferroelectric state was observed, where the remanent polarization showed considerable change.

Reference

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook, Piezoelectric ceramic, R.A.N. Publishers, 1971.
- [2] E. Sawaguchi, G. Shirane, S. Hoshino, Phys. Rev. 83 (1951) 1078.
- [3] S. Roberts, J. Am. Ceram. Soc. 33 (1953) 63-66.
- [4] G. A. Smolenskii, A. L. Agranovskaya, Sov. Phys.-Tech. Phys. (1958) 1380.
- [5] S. Sharma, R. Sati, R. N. P. Choudhary, Can. J. Phys. 71 (1993) 322.
- [6] E. F. Alberta, A. S. Bhalla, Int. J. Inorg. Mater 3 (2001) 987.

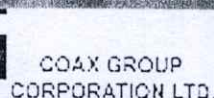
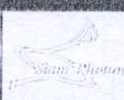
# Abstract Book

International Conference on Smart Materials  
Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology  
and  
2<sup>nd</sup> International Workshop on  
Functional Materials and Nanomaterials

## Smartmat-'08 & IWOFM-2

22-25 April 2008  
Chiang Mai, Thailand

Supported by





## Effect of Lead Nickel Niobate Substitution on Phase Transitions of Lead Zirconate Ceramics Prepared by Solid State Reaction Method

S. Wirunchit<sup>1\*</sup>, P. Laoratanakul<sup>2</sup> and N. Vittayakorn<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Pathumthani 12120, Thailand

\* Corresponding author: inorlee@yahoo.com, naratipcmu@yahoo.com

The solid solution between the Anti-ferroelectric  $\text{PbZrO}_3$  (PZ) and relaxor ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PNN) was synthesized by the columbite method. The phase structure and dielectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x)\text{O}_3$  (PZNN) where  $x = 0.0 \leq x \leq 0.50$  were investigated. The samples were kept at the calcination temperature 900 °C for 4 h and at the sintering temperature 1150 °C for 2 h. Phase formation and phase transition of PZNN were investigated by x-ray diffraction (XRD) and thermal analysis, respectively. It was found that the structure of sintered pellets is orthorhombic for  $0.0 \leq x \leq 0.10$ , rhombohedral for  $0.20 \leq x \leq 0.30$  and pseudo-cubic for  $x = 0.5$ . DSC measurements show that the antiferroelectric phase (AFE)-ferroelectric phase (FE) and the FE to paraelectric phase (PE) phase transformation temperatures decrease with increasing PNN concentration. The AFE-FE phase transformation is detected for compositions  $0.00 \leq x \leq 0.08$ .

**The 6th Asian Meeting on  
Ferroelectrics (AMF-6)**

**August 2-6, 2008 Taipei, Taiwan**



**Abstract Book**

*Organized by  
Asian Ferroelectric Association (AFA)*

**National Taipei University of Technology**

**CROSSOVE FROM ANTIFERROELECTRIC TO NORMAL  
FERROELECTRIC BEHAVIOR IN LEAD ZIRCONATE – LEAD NICKEL  
NIOBATE CERAMICS PREPARED BY REACTION SINTERING PROCESS**

Supamas Wirunchit and Naratip Vittayakorn

Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King

Mongkut's Institute of Technology Lardkrabang, Bangkok, Thailand 10520

E-mail: [inorlee@yahoo.com](mailto:inorlee@yahoo.com), [naratipcmu@yahoo.com](mailto:naratipcmu@yahoo.com)

**Abstract-** The lead zirconate – lead nickel niobate ceramics,  $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZ-PNN) with  $x = 0.00-0.10$ , have been prepared by reaction sintering. Without any calcination involved, the mixture of raw materials was pressed and sintered directly. The PZ – PNN ceramics could be obtained after 2–6 h sintering at 1150 °C. The crystal structure data obtained from XRD indicate that the solid solution PZ-PNN, where  $x = 0.00-0.10$ , successively transforms from orthorhombic to rhombohedral symmetry with an increase in the PNN concentration. The antiferroelectric phase (AFE) → ferroelectric phase (FE) transition occurs in compositions of  $0.0 \leq x \leq 0.08$ . The AFE→FE phase transition shifts to lower temperatures with higher compositions of  $x$ . The FE phase temperature range width increases with increased PNN.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล นางสาวศุภมาส วิรุณจิตร  
วัน เดือน ปีเกิด 21 กันยายน 2527 ที่จังหวัดจันทบุรี  
ที่อยู่ 179/4 หมู่ 3 ถนนอ่อนนุช แขวงลาดกระบัง เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520  
ประวัติการศึกษา 2549 วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี (เคมีอุตสาหกรรมเครื่องมือ-วิเคราะห์) สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ความชำนาญเฉพาะด้าน 1) Crystal Chemistry and Relaxor ferroelectric materials  
2) Piezoelectric and Dielectric materials

### ประสบการณ์ทำงานและผลงานวิจัย

#### ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

1. Naratip Vittayakorn; **Supamas Wirunchit**; Sakda Trisak; Rangsan Muanghlua; 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 0.427
2. W. Koonalintip, **S. Wirunchit**, P. Laoratanakul, S. Traisak, N. Vittayakorn "Phase formation and morphology of  $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  powders via a columbite precursor synthetic route" *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, Vol. 1, 2007 , pp.519-528
3. N. Vittayakorn, **S. Wirunchit** "Perovskite formation, dielectric and ferroelectric properties of  $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics via a columbite precursor synthetic route" *Smart Matter.Struct.*2007, **16**:851-857 Impact factor 1.512
4. N. Vittayakorn, **S. Wirunchit**, S. Traisak, R. Yimmirun, G. Rujjanagul "Development of perovskite and phase transition in lead cobalt niobate modified lead zirconate system" *Current Applied Physics*. 8 (2008), 128-133 Impact factor 1.291
5. **S. Wirunchit**, P. Laoratanakul, N. Vittayakorn "Effect of lead nickel niobate substituton on phase transition of lead zirconate ceramics prepared by the solid state reaction method" *Advance Material Research*; Vol. 55-57 (2008) pp. 117-120

6. **S. Wirunchit**, P. Laoratanakul, N. Vittayakorn "Dielectric properties and phase transition in B-site substitution type antiferroelectric properties perovskite  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ " *Journal of Physics D.* **41** (2008) 125406 Impact factor 2.200
7. **S. Wirunchit**, N. Vittayakorn "Structural transformation in antiferroelectric  $\text{PbZrO}_3$ -relaxor ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  Solid solution system" *Journal of Applied Physics.* **104**, 024103 (2008) Impact factor 2.171
8. W. Qu, X. Tan, N. Vittayakorn, **S. Wirunchit**, M. F. Besser "High temperature phases in the  $0.98\text{PbZrO}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramic" *Journal of Applied Physics.* **105**, 014106 (2009) Impact factor 2.171
9. **Supamas Wirunchit**, Naratip Vittayakorn "Crossover from antiferroelectric to normal ferroelectric behavior in lead zirconate-lead nickel niobate ceramics prepared by the reaction sintering process" *Ferroelectrics*, Accepted
10. **Supamas Wirunchit**, Naratip Vittayakorn "Preparation of lead zirconate-lead nickel niobate ceramics by the reaction sintering process" *Ferroelectrics*, Accepted

#### ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับชาติ

1. **S. Wirunchit**, W. Koonalintip, W. Chaisan, N. Vittayakorn "Characterisation of  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics by DTA-TG, SEM XRD and dielectric permittivity tests", *Journal of Microscopy Society of Thailand 2007*, **21**(1):351-355
2. W. Koonalintip, **S. Wirunchit**, N. Vittayakorn, "Perovskite phase formation and particle size of lead zirconate-lead nickel niobate powders", *Journal of Microscopy Society of Thailand 2007*, **21**(1):356-360

#### ผลงานที่นำเสนอในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

##### การนำเสนอปกเปล่า

1. W. Koonalintip, **S. Wirunchit**, N. Vittayakorn, "Phase Formation and Morphology of  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  Powders Via a Columbite Precursor Synthetic Route" The Asian Symposium on Materials and Processing 2006 (ASMP 2006) Bangkok, Thailand, November 9-10 2006

2. W. Koonalintip, **S. Wirunchit**, N. Vittayakorn, "Effect of Lead Nickel Niobate substitution on structural, phase formation and phase transitions of Lead Zirconate ceramics" The 5<sup>th</sup> Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-5) Bangkok, Thailand, December 10-14 2006
3. Naratip Vittayakorn, **Supamas Wirunchit** "perovskite phase formation and dielectric properties of lead zirconate- lead nickel niobate ceramics" The 2nd International Symposium on Functional Materials. 16-19 May 2007, HNA Resort Huagang Hangzhou, Hangzhou, P.R. China
4. **Supamas Wirunchit**, Naratip Vittayakorn "Preparation of lead zirconate-lead nickel niobate ceramics by the reaction sintering process" The 6<sup>th</sup> Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-6) Taipei, Taiwan, August 2-6 2008
5. **Supamas Wirunchit**, Naratip Vittayakorn "Phase transition of lead zirconate-lead nickel niobate ceramics prepared by the reaction sintering process" The 6<sup>th</sup> Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-6) Tsukuba, Japan, October 21-24 2008

#### การนำเสนอโปสเตอร์

6. N. Vittayakorn, **S. Wirunchit**, W. Koonalintip, "Perovskite phase formation, Phase transformations and electrical properties of lead nickel niobate-lead zirconate ceramics" The 5<sup>th</sup> Asian Meeting of Ferroelectrics (AMF-5) Noda, Japan September 3-7 2006
7. **S. Wirunchit**, P. Laoratanakul, N. Vittayakorn "Effect of lead nickel niobate substitution on phase transitions of lead zirconate ceramics prepared by the solid state reaction Method" Smart/intelligent materials and nano technology 2008 Chiangmai, Thailand April 22-25 2008
8. **Supamas Wirunchit**, Naratip Vittayakorn "Crossover from antiferroelectric to normal ferroelectric behavior in lead zirconate-lead nickel niobate ceramics prepared by the reaction sintering process" The 6<sup>th</sup> Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-6) Taipei, Taiwan, August 2-6 2008

## ผลงานที่นำเสนอในงานประชุมวิชาการระดับชาติ

### การนำเสนอโปสเตอร์

1. **S. Wirunchit**, W. Koonalintip, W. Chaisan, N. Vittayakorn “Characterisation of  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics by DTA-TG, SEM XRD and dielectric permittivity tests” The 24<sup>th</sup> Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand, Bangkok, Thailand, February 14-16 2007
2. W. Koonalintip, **S. Wirunchit**, N. Vittayakorn “Perovskite phase formation and particle size of lead zirconate-lead nickel niobate powders” The 24<sup>th</sup> Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand, Bangkok, Thailand, February 14-16 2007

### รางวัลเกียรติคุณ

1. Young Scientist Award, the 5<sup>th</sup> Asian Meeting on Ferroelectrics, Japan (2006)
2. Outstanding student, The National Science and Technology Development Agency, Thailand (2008)