การเตรียมและการเปลี่ยนเฟสในเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก
เลดเซอร์โคเนต-เลดไททาเนต-รีแลกเซอร์

PREPARATION AND PHASE TRANSITION IN LEAD ZIRCONATE-LEAD TITANATE-RELAXOR FERROELECTRIC CERAMICS

วรรณวิมล บรรลือ

WANWIMON BANLUE

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2552

KMITL-2009-SC-M-012-030

การเตรียมและการเปลี่ยนเฟสในเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก เลดเซอร์โคเนต – เลดไททาเนต – รีแลกเซอร์

PREPARATION AND PHASE TRANSITION IN LEAD ZIRCONATE – LEAD TITANATE – RELAXOR FERROELECTRIC CERAMICS

วรรณวิมล บรรลือ

WANWIMON BANLUE

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2552

KMITL-2009-SC-M-012-030

PREPARATION AND PHASE TRANSITION IN LEAD ZIRCONATE – LEAD TITANATE – RELAXOR FERROELECTRIC CERAMICS

WANWIMON BANLUE

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT

OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF

MASTER OF CHEMISTRY

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2009

KMITL-2009-SC-M-012-030

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การเตรียมและการเปลี่ยนเฟสในเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก เลดเซอร์โคเนต-เลดไททาเนต-รีแลกเซอร์

Preparation and Phase Transition in Lead Zirconate-Lead Titanate-Relaxor Ferroelectric Ceramics

นักศึกษา นางสาววรรณวิมล บรรลือ

รหัสประจำตัว 48067801

ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา เคมี (เคมีอินทรีย์)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	**ลายมือชื่อ**
รศ.ดร.ศักดา ไตรศักดิ์	
ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร	
ดร.สามารถ คงทวีเลิศ	
ดร.วรรณวิลัย ไชยสาร	

วัน / เดือน/ ปี ที่สอบ 21 พฤษภาคม 2552 เวลา 13.00 น. เป็นต้นไป

สถานที่สอบ ณ อาคารจุฬาภรณวลัยลักษณ์ 1 ห้องประชุมภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์ ดร.ธีรวัฒน์ มงคลอัศวรัตน์)

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

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

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมและการเปลี่ยนเฟสในเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก เลดเซอร์โคเนต – เลดไททาเนต – รีแลกเซอร์
นักศึกษา	นางสาววรรณวิมล บรรลือ
รหัสประจำตัว	48067801
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	เคมี (เคมีอนินทรีย์)
ปีการศึกษา	2552
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ. ดร. นราธิป วิทยากร

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาสารละลายของแข็งในระบบทวิภาค (Binary system) ของเลดเซอร์โคเนต – เลดโคบอลต์ไนโอเบต [$(1-x)PbZrO_3 - xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PZ - PCoN เมื่อ $x = 0.0 - 0.3$] และ เลดเซอร์โคเนต – เลดซิงค์ไนโอเบต [$(1-x)PbZrO_3 - xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PZ – PZN เมื่อ $x = 0.0 - 0.3$] นอกจากนี้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ยังได้ศึกษาสารในระบบไตรภาคของเลดเซอร์โคเนต – เลดไททาเนต – เลดซิงค์แทนทาเลต [$(1-x)((PbZrO_3)_{0.5} - (PbTiO_3)_{0.5}) - xPb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ หรือ PZ – PT – PZnTa เมื่อ $x = 0.1 - 0.5$] โดยสารละลายของแข็งทั้งสามระบบนี้เตรียมด้วยกระบวนการโคลัมไบต์ – (วุลแฟรไมต์) ซึ่งใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction หรือ XRD) และรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) สำหรับการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ (Sintering) แล้ว นอกจากนี้การตรวจสอบทางสัณฐานวิทยา (Morphology) สมบัติทางความร้อน (Thermal properties) การขยายตัวทางความร้อน (Thermal expansion) สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric properties) ของเซรามิกเทียบกับสัดส่วนองค์ประกอบนั้นตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy หรือ SEM) เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอรีมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter หรือ DSC) เครื่องไดลาโตมิเตอร์ (Dilatometer) ชุดวัดไดอิเล็กทริก และชุดวัดวงวนฮิสเทอรีซิส P – E ตามลำดับ

สำหรับระบบ PZ-PCoN และ PZ-PZN พบว่าแสดงเฟสเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบ และโครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนจากออร์โทรอมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอลเมื่อความเข้มข้นของ PCoN และ PZN เพิ่มขึ้น นอกจากนี้พบว่าจะเกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกขึ้นเมื่อมีการแทนที่ PZ ในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ด้วย PZN และ PCoN พบว่าการแทนที่ไอออน Zr^{4+} ด้วยไอออน Zn^{2+}, Co^{2+} /Nb^{5+} นั้นจะลดแรงขับเคลื่อนสำหรับการเลื่อนแบบสวนทางของไอออน Pb^{2+} เนื่องจากไอออนที่เข้าไปแทนที่นั้นจะขัดขวางการเปลี่ยนแปลงของสมมาตร และพบว่าเกิดการเปลี่ยนเฟสจากอันดับหนึ่งไปเป็นอันดับสองเมื่อปริมาณของ PZN และ PCoN เพิ่มสูงขึ้น จาก

รูปแบบ XRD สเปกตรัมของรามาน ผลของเฟอร์โรอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกนั้นสามารถสร้างแผนภาพเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZ-PCoN ได้ PZ-PZN ได้

สำหรับระบบ PZ-PT-PZnTa พบว่าการมี PZnTa ในสารละลายของแข็งนั้นจะทำให้ความเสถียรของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ลดลง ซึ่งจะมีการเปลี่ยนสมมาตรจากเตตระโกนอลไปเป็นคิวบิกเสมือนเมื่อปริมาณ PZnTa เพิ่มขึ้น และยังพบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ 0.5PZ-0.5PT-0.1PZnTa นั้นมีทั้งเฟสเตตระโกนอลและคิวบิกเสมือนผสมกันอยู่ จากผลการตรวจสอบของไดอิเล็กทริกชี้ให้เห็นว่า PZ-PT–PZnTa นั้นจะมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงที่สัดส่วนองค์ประกอบ MPB โดยแสดงการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริกที่ 330 °C มีค่าสภาพยอมเท่ากับ 19,600 ที่ความถี่ 100 Hz ที่สัดส่วนองค์ประกอบ MPB

Thesis Title	Preparation and Phase Transition in Lead Zirconate – Lead Titanate – Relaxor Ferroelectric Ceramics
Student	Miss Wanwimon Banlue
Student ID.	48067801
Degree	Master of Science
Program	Chemistry (Inorganic Chemistry)
Academic	2009
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Naratip Vittayakorn

ABSTRACT

This thesis aimed to study the solid solution in the binary system of lead zirconate – lead cobalt niobate [$(1-x)PbZrO_3 - xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$; PZ – PCoN, where x = 0.0 – 0.3] and lead zirconate – lead zinc niobate [$(1-x)PbZrO_3 - xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$; PZ – PZN, where x = 0.0 – 0.3]. In addition, the ternary system of lead zirconate – lead titanate – lead zinc tantalite [$(1-x)((PbZrO_3)_{0.5} - (PbTiO_3)_{0.5} - xPb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$; PZ – PT – PZnTa, where x = 0.1 – 0.5] was also investigated. The solid solution of these systems was prepared by columbite-(wolframite) methods. The X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy were used to investigate the crystal structure of the sintered ceramics. Moreover, morphology, thermal properties, thermal expansion, dielectric properties and ferroelectric properties were investigated as a function of composition via scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), dilatometer, dielectric spectroscopy and P – E hysteresis loop measurements, respectively.

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

For the PZ-PT-PZnTa system, results indicated that the presence of PZnTa in the solid solution decreased the structural stability of the overall perovskite phase. A transition from tetragonal to pseudo-cubic symmetry was observed as the PZnTa content increased, and co-existence of tetragonal and pseudo-cubic phases was observed at the 0.5PZ-0.5PT-0.1PZnTa composition. Examination of the dielectric spectra indicated that PZ-PT–PZnTa exhibited an extremely high relative permittivity at the MPB composition. The permittivity showed a ferroelectric to paraelectric phase transition at 330 °C, with a maximum value of 19,600 at 100 Hz at the MPB composition.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ต้องขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร สำหรับคำปรึกษา คำแนะนำ ความเอาใจใส่ ในการดำเนินงานวิจัย และขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงสำหรับความหวังดี และความอดทนต่อลูกศิษย์เสมอมา

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ศักดา ไตรศักดิ์ ที่กรุณาเป็นประธานกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์ และช่วยกรุณาแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์ยิ่งขึ้น และขอขอบพระคุณอย่างสูงสำหรับโอกาสในการศึกษาที่อาจารย์มอบให้

ขอขอบพระคุณ ดร.สามารถ คงทวีเลิศ ที่กรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์ และขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำ และความช่วยเหลือต่างๆ ต่อลูกศิษย์คนนี้

ขอขอบพระคุณ ดร.วรรณวิลัย วิทยากร ที่กรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์ และช่วยกรุณาแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณอาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ประสิทธิประศาสน์วิชาความรู้ และให้คำปรึกษา

ขอขอบพระคุณนักวิทยาศาสตร์ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมี และศูนย์เครื่องมือคณะวิทยาศาสตร์ทุกๆ ท่านที่เอื้อเฟื้อความสะดวกในเรื่องอุปกรณ์และสารเคมี ตลอดจนเครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ทุกท่าน สำหรับกำลังใจ ความห่วงใย ความปรารถนาดี และทุกๆ ความช่วยเหลือในขณะที่ทำงานวิจัย ทำให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณ พ่อ แม่ ยาย น้องเปรียว และน้องอะตอม สำหรับกำลังใจ ความรัก ความหวังดี และความช่วยเหลือทั้งแรงเงินและแรงกาย ที่มีให้กับผู้เขียนมาตลอด

สำหรับคุณงามความดีอันใดซึ่งเกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ผู้เขียนขอมอบให้ผู้ที่มีพระคุณ และผู้ที่มีความปรารถนาดีต่อผู้เขียนตลอดมา

วรรณวิมล บรรลือ

สารบัญ

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

สารบัญ (ต่อ)

สารบัญ (ต่อ)

สารบัญ (ต่อ)

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่ หน้า

สารบัญรูป

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ หน้า

สารบัญรูป (ต่อ)

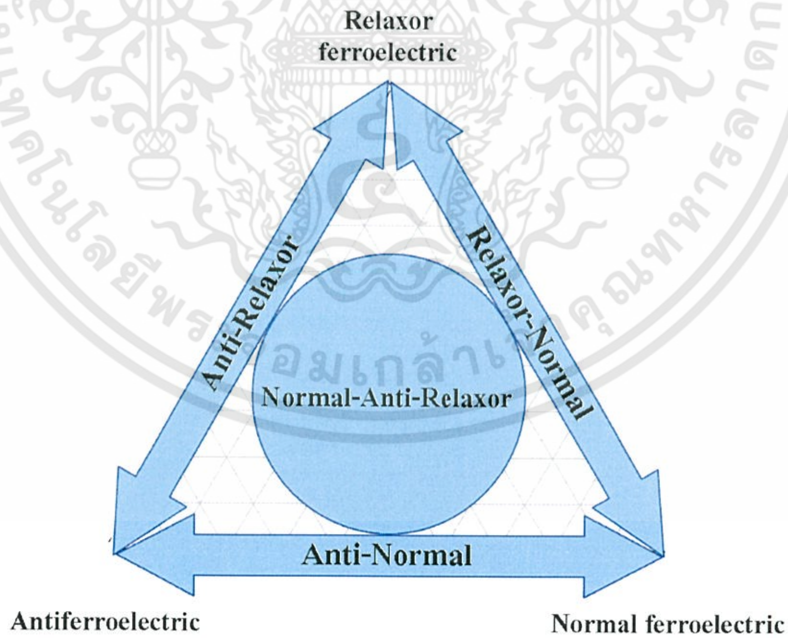
สารบัญรูป (ต่อ)

สารบัญรูป (ต่อ)

โดยงานวิจัยที่ผ่านมาส่วนใหญ่จะศึกษาการผสมกันระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก การผสมกันระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และการผสมกันระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก เช่น เลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดไททาเนต ($Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ หรือ PMN-PT) [5] เลดซิงค์ไนโอเบต-เลดไททาเนต ($Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ หรือ PZN-PT) [6] และเลดนิกเกิลไนโอเบต-เลดไททาเนต-เลดเซอร์โคเนต ($Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$ หรือ PNN-PT-PZ) [7] เป็นต้น ซึ่งงานวิจัยเกี่ยวกับการผสมกันระหว่างแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกและรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นยังมีการศึกษาอยู่ในวงแคบและมีข้อมูลจำกัด ด้วยเหตุนี้ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาการผสมกันของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแต่ละชนิด โดยแบ่งงานวิจัยออกเป็น 2 ส่วนคือ

1. ศึกษาการผสมกันระหว่างแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกกับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก
2. ศึกษาการผสมกันระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

โดยเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ และแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เลือกใช้คือ PT และ PZ ตามลำดับ โดยอาศัยแผนภาพแบบไตรภาคดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 แสดงแผนภาพแบบไตรภาคของความเป็นไปได้ในการผสมกันทั้ง 4 แบบระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ-แอนติเฟอร์โรอิเล็ทริก-รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

PZ นั้นมีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์ออร์โทรอมบิกแสดงสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง มีอุณหภูมิคูรี (Curie temperature) ประมาณ 230 °C ($\varepsilon_{r,\,max} \approx$ 3,500) [8-9] และเป็นสารประกอบตั้งต้นของ PZT โดยสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZ นั้นได้รับความสนใจอย่างยิ่งในทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ซึ่งมีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง นอกจากนี้ยังเป็นวัสดุที่เหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้ในการเก็บพลังงาน [10] สำหรับงานวิจัยในส่วนแรกนี้เป็นการศึกษาการผสมกันระหว่าง PZ กับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก โดยรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่นำมาผสมกับ PZ นี้มีสองระบบคือ เลดโคบอลต์ไนโอเบต ($Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PCoN) และเลดซิงค์ไนโอเบต ($Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PZN)

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

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

สำหรับงานวิจัยในส่วนที่สองนั้นเป็นการผสมกันระหว่าง PZT และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก โดย PZT นั้นเป็นสารละลายของแข็งระหว่าง PZ กับ PT แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ และมีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์ ในปี 1955 Jaffe และคณะได้พบบริเวณ MPB ของ PZT ซึ่งมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมาก [14] ซึ่งสัดส่วนองค์ประกอบที่บริเวณ MPB นั้นเป็นสิ่งสำคัญสำหรับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ดังนั้นเพื่อให้ได้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานต่างๆ ในทางการค้าจึงออกแบบเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกให้มีสัดส่วนองค์ประกอบที่ใกล้เคียงกับ

บริเวณ MPB และมีการเจือสารอื่นลงไปด้วยเพื่อให้ได้สมบัติที่ดีขึ้น [10,13] สำหรับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่เลือกใช้คือสารละลายของแข็งเลดซิงค์แทนทาเลต ($Pb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ หรือ PZnTa) เนื่องจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ [1, 18] มีการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ (1-x)PZT-xPZN และพบว่าเซรามิก PZT-PZN นั้นเกิด MPB ที่สองบริเวณคือที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.5$ และ x ประมาณ 0.2-0.3 โดยค่า d_{33} สูงสุด และ k_p สูงสุดที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.3$ นั้นมีค่า >600 pC/N และ ~0.7 ตามลำดับ ในขณะที่ไนโอเบียม (Nb) และแทนทาลัม (Ta) นั้นเป็นธาตุในหมู่เดียวกันตามตารางธาตุ (มีประจุ 5+) และมีรัศมีไอออนใกล้เคียงกัน จึงคาดว่าการผสม PZnTa ลงไปในระบบของ PZT นั้นน่าจะได้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีเช่นกัน และนอกจากนี้ยังไม่มีงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับเซรามิกระบบ PZT-PZnTa ยิ่งไปกว่านั้น PZnTa ที่เป็นเฟสเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์นั้นยังไม่สามารถสังเคราะห์ได้จนถึงทุกวันนี้ [19] เนื่องจากการสังเคราะห์สารที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักและมีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์เชิงซ้อน (Complex perovskite ; Pb(B'B")O_3) ด้วยการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนเดียวนั้นทำได้ยาก และจะมีเฟสไพโรคลอร์ (Pyrochlore) เกิดขึ้น [20] ต่อมาได้มีการศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการเตรียมเพื่อให้ได้เฟสเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ พบว่าการเตรียมด้วยกระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรไมต์ (Columbite-wolframite precursor methods) นั้นสามารถเตรียมให้เกิดโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ได้โดยไม่มีเฟสไพโรคลอร์เกิดขึ้น [20] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้กระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรไมต์ในการเตรียมสารทั้งสามระบบ ซึ่งงานวิจัยทั้งสองส่วนนี้มุ่งศึกษา โครงสร้างผลึก (Crystal structure) สมบัติทางกายภาพ (Physical properties) การเปลี่ยนเฟส (Phase transition) สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric properties) และสัณฐานวิทยา (Morphology) ของสารทั้งสามระบบ

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาการเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบที่ผสมกันระหว่างแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (PZ) กับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (PCoN และ PZN) ด้วยกระบวนการ โคลัมไบต์

2. ศึกษาการเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบที่ผสมกันระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (PT) แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (PZ) และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (PZnTa) ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรไมต์

3. ศึกษาโครงสร้างผลึก การเปลี่ยนเฟส สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และสัณฐานวิทยาของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ PZ-PCoN PZ-PZN และ PZT-PZnTa ที่เตรียมด้วยกระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรไมต์ ที่สัดส่วนต่างๆ กัน

4. เพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับการผสมกันระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (PT) แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (PZ) และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (PCoN PZN และ PZnTa) ที่เตรียมด้วยกระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรไมต์

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

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

2. เตรียมผงผลึกและเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $(1\text{-}x)$PZ-xPZN เมื่อ x = 0.0 0.02 0.04 0.06 0.08 0.1 0.2 และ 0.3 ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์

3. เตรียมผงผลึกและเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $(1\text{-}x)$PZT-xPZnTa เมื่อ x = 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรไมต์

4. ตรวจสอบโครงสร้างผลึก การเปลี่ยนเฟส สมบัติทางกายภาพ การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน และสัณฐานวิทยาของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ PZT-PZnTa PZ-PCoN และ PZ-PZN ที่เตรียมด้วยกระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรไมต์ ที่สัดส่วนต่างๆ กัน

5. ตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกโดยวัดค่าเปรียบเทียบกับอุณหภูมิและความถี่ และตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกจากลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสที่สนามไฟฟ้าต่างๆ ของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ PZT-PZnTa PZ-PCoN และ PZ-PZN ที่เตรียมด้วยกระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรไมต์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เข้าใจถึงหลักการและวิธีการเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบที่ผสมกันระหว่างแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (PZ) กับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (PCoN) ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์ให้มีความบริสุทธิ์

2. เข้าใจถึงหลักการและวิธีการเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบที่ผสมกันระหว่างแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (PZ) กับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (PZN) ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์ให้มีความบริสุทธิ์

3. เข้าใจถึงหลักการและวิธีการเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบที่ผสมกันระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (PT) แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (PZ) และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (PZnTa) ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรไมต์ให้มีความบริสุทธิ์

4. ทราบถึงสัดส่วนองค์ประกอบของสารที่ทำให้เซรามิกในแต่ละระบบมีสมบัติที่โดดเด่นที่สุด

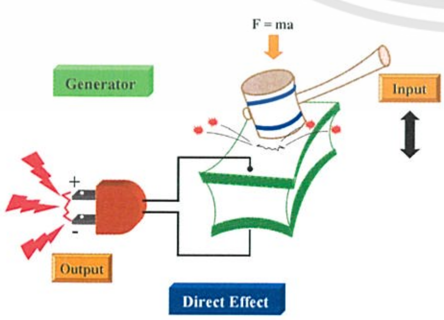
5. สามารถควบคุมสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกในแต่ละระบบเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมในอนาคตได้อย่างเหมาะสม

บทที่ 2
ทฤษฎีและหลักการ

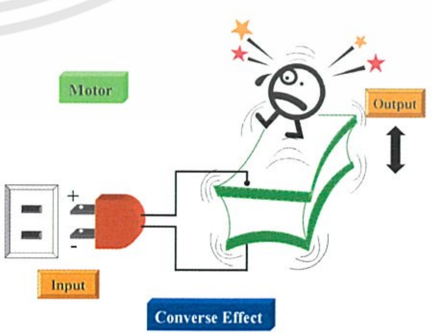
ในบทนี้จะกล่าวถึงข้อมูลทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับ วัสดุเพียโซอิเล็กทริก โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับสารในระบบเลดเซอร์โคเนตไททาเนต ($Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ หรือ PZT) เลดเซอร์โคเนต ($PbZrO_3$ หรือ PZ) เลดซิงค์ไนโอเบต ($Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PZN) เลดซิงค์แทนทาเลต ($Pb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ หรือ PZnTa) เลดโคบอลต์ไนโอเบต ($Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PCoN) และสารในระบบไตรภาคระหว่างเลดเซอร์โคเนต – เลดไททาเนต – รีแลกเซอร์ ($PbZrO_3$ – $PbTiO_3$ - Relaxor หรือ PZ – PT – Relaxor) รวมไปถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของสารในระบบดังกล่าว โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 วัสดุเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric material)

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



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.1 (ก) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรงและ (ข) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม

สมการพื้นฐานที่ใช้อธิบายปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกทั้ง 2 ปรากฏการณ์ โดยพิจารณาจากสมบัติทางไฟฟ้าและการยืดหยุ่นของวัสดุ คือ

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

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

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

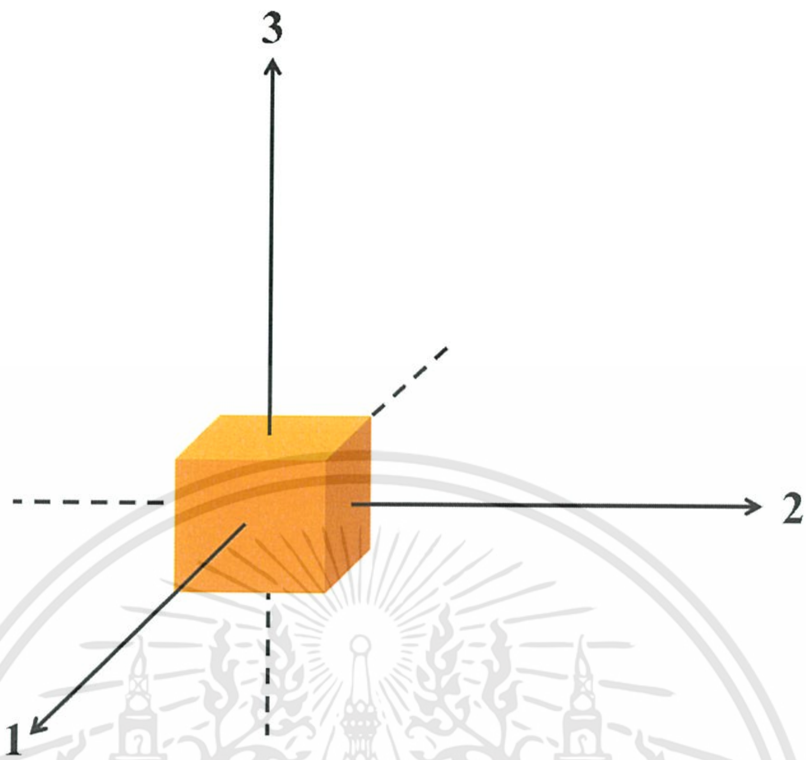
โดยตัวยกในสมการทั้งสองนี้แสดงถึงปริมาณที่เป็นค่าคงที่ ซึ่ง ε^{T} ในสมการที่ 2.1 บ่งบอกว่าความเค้นเป็นค่าคงที่ ส่วน s^{E} ในสมการที่ 2.2 นั้นมีสนามไฟฟ้าเป็นค่าคงที่ จากรูปแบบของสมการทั้งสองนี้จะแสดงถึงความแตกต่างของการจัดเรียงตัวในวัสดุซึ่งจะสัมพันธ์กับสมบัติของวัสดุนั้นๆ นอกจากนี้วัสดุเพียโซอิเล็กทริกยังมีสมบัติที่ขึ้นกับทิศทาง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

โดยตัวอย่างสมการที่แสดงความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกนี้ คือ

$$D = d_{33}T_{3} \quad \text{(ปรากฏการณ์โดยตรง)} \tag{2.3}$$

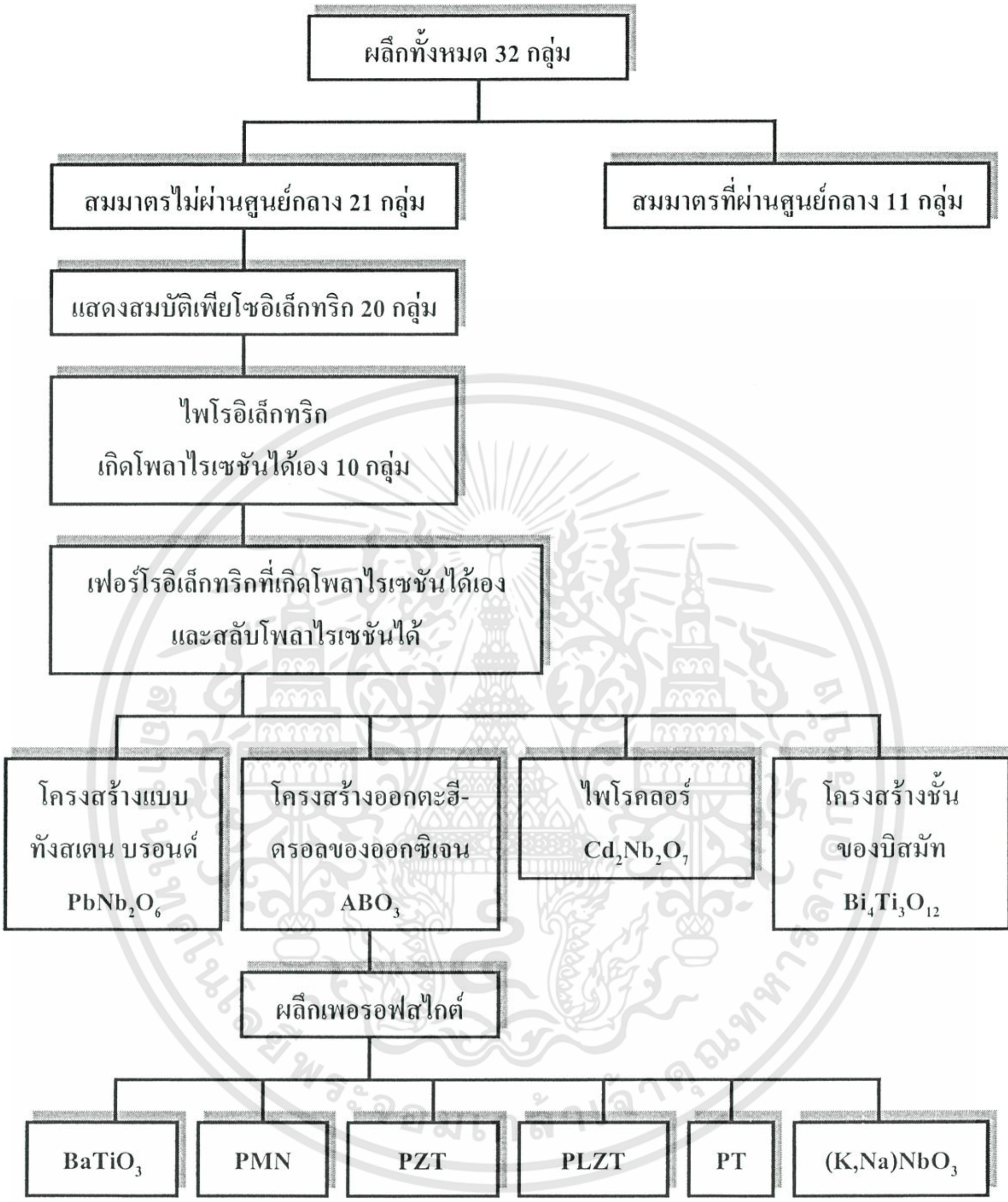
$$S = d_{33}E_{3} \quad \text{(ปรากฏการณ์โดยอ้อม)} \tag{2.4}$$

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



รูปที่ 2.2 แสดงทิศทางของโพลาไรเซชันเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าและความเค้นแก่วัสดุเพียโซอิเล็กทริก

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



รูปที่ 2.3 แผนผังแสดงการแบ่งกลุ่มของผลึกโดยการใช้พื้นฐานสมมาตรของผลึก

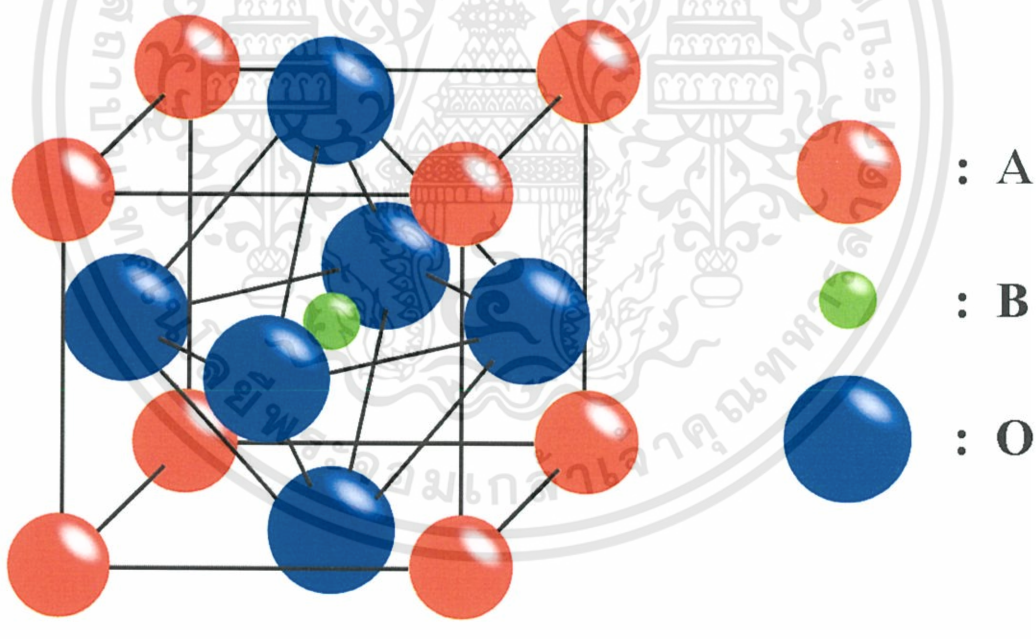
2.2 ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์ (Perovskite structure)

กลุ่มผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์นั้น เป็นกลุ่มผลึกที่มีการศึกษากันมากกลุ่มหนึ่ง โดยชื่อเพอรอฟสไกต์นั้นเป็นชื่อที่เรียกตามชื่อโครงสร้างของแร่แคลเซียมไททาเนต ($CaTiO_3$) มีสูตรโครงสร้างทั่วไปเป็น ABO_3 เมื่อ A และ B เป็นไอออนบวก (Cation) และมีขนาด

ไอออนที่แตกต่างกันมาก โดย A เป็นไอออนบวกที่มีขนาดใหญ่กว่า โดยโครงสร้างเพอรอฟสไกต์นั้นแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ ดังนี้

2.2.1 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ในอุดมคติ (Ideal perovskite structure)

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



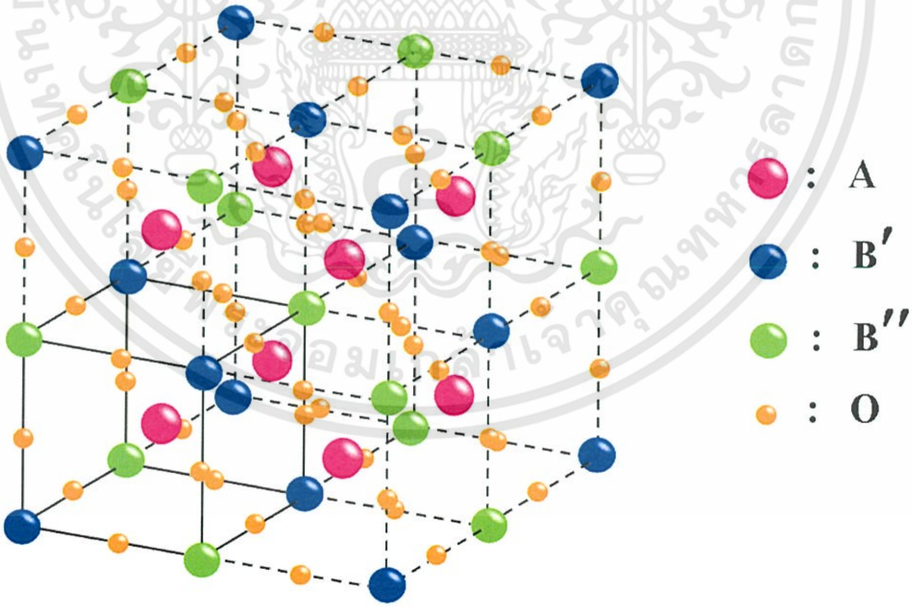
รูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ในอุดมคติ โดยไอออนบวก B ซึ่งมีขนาดเล็กจะอยู่ในช่องว่างทรงแปดหน้าของไอออนออกซิเจน และไอออนบวก A ซึ่งมีขนาดใหญ่จะอยู่ที่มุมทั้งแปดของหน่วยเซลล์

2.2.2 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์เชิงซ้อน (Complex perovskite structure)

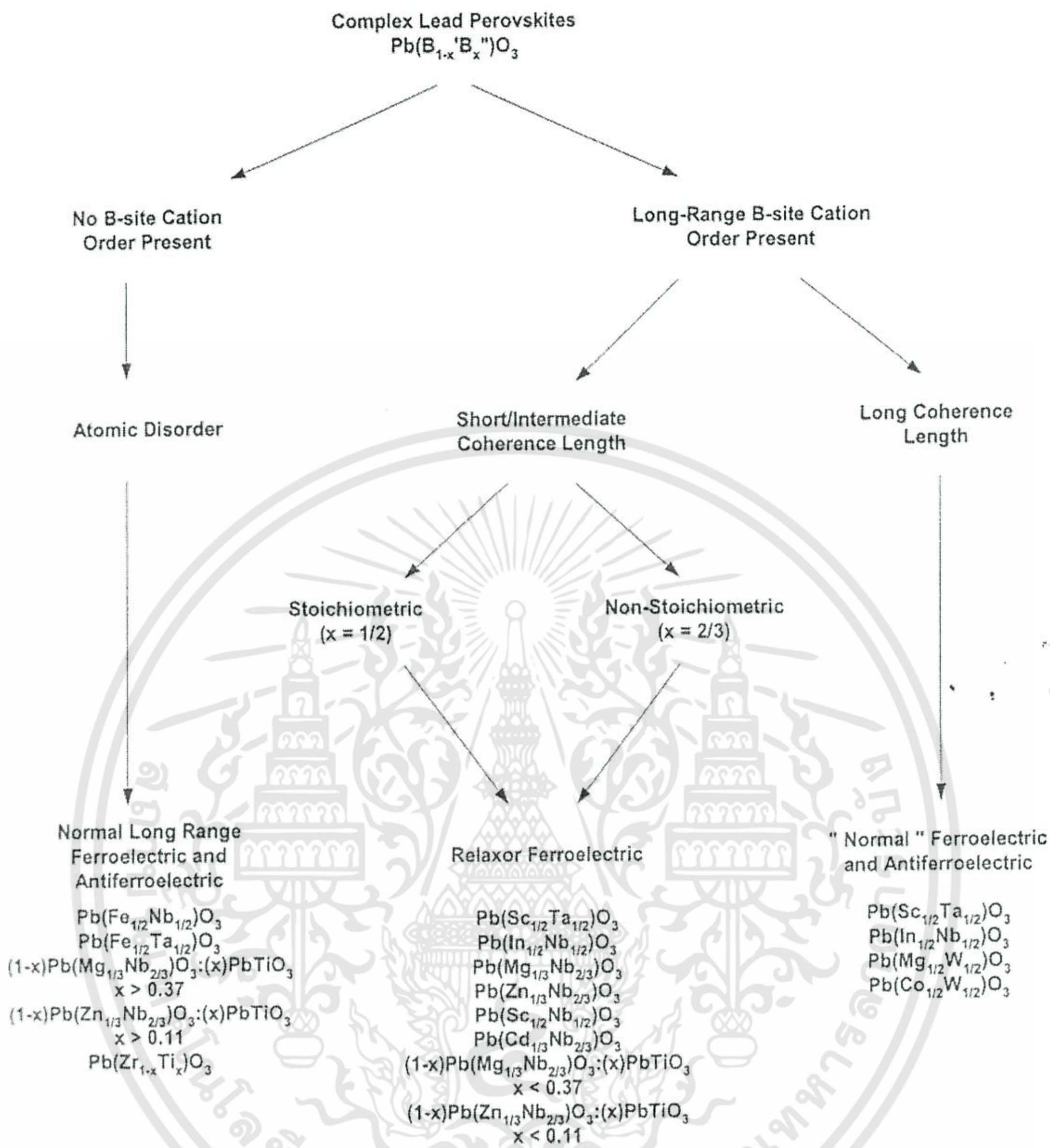
โครงสร้างเพอรอฟสไกต์เชิงซ้อนนี้แตกต่างจากโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ในอุดมคติ โดยตำแหน่ง A และ B นั้นมีไอออนบวกของธาตุได้หลายชนิด ซึ่งไอออนบวกที่ตำแหน่ง A มีรัศมีไอออนใหญ่กว่าไอออนบวกที่ตำแหน่ง B ที่อยู่ในช่องว่างออกตะฮีดรอลของออกซิเจน เช่น เลดแมกนีเซียมไนโอเบต ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$) เลดซิงค์แทนทาเลต ($Pb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$) เลดโคบอลต์ไนโอเบต ($Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$) เลดแบเรียมเซอร์โคเนต ($(Pb_{1-x}Ba_x)ZrO_3$) แบเรียมสตรอนเซียมไททาเนต ($(Ba_{0.60}Sr_{0.40})TiO_3$) และ เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต ($(Pb_{1/x}La_{2x/3})(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$) เป็นต้น ซึ่งโครงสร้างเพอรอฟสไกต์เชิงซ้อนสามารถแบ่งได้เป็น 3 กลุ่ม [21] ดังนี้

1. $(A'A'')BO_3$
2. $A(B'B'')O_3$
3. $A'A''B'B''O_3$

โดยไอออนบวกที่ตำแหน่ง A และ B นั้นจะจัดเรียงในหน่วยเซลล์ตามสัดส่วนที่เหมาะสม สำหรับงานวิจัยนี้สนใจโครงสร้างเพอรอฟสไกต์เชิงซ้อนแบบที่มีไอออนที่ตำแหน่ง B หลายชนิด ($A(B'B'')O_3$) แสดงดังรูปที่ 2.5 ซึ่งการแทนที่ของไอออนที่ตำแหน่ง B นั้นสามารถเกิดขึ้นได้หลายแบบแสดงดังรูปที่ 2.6

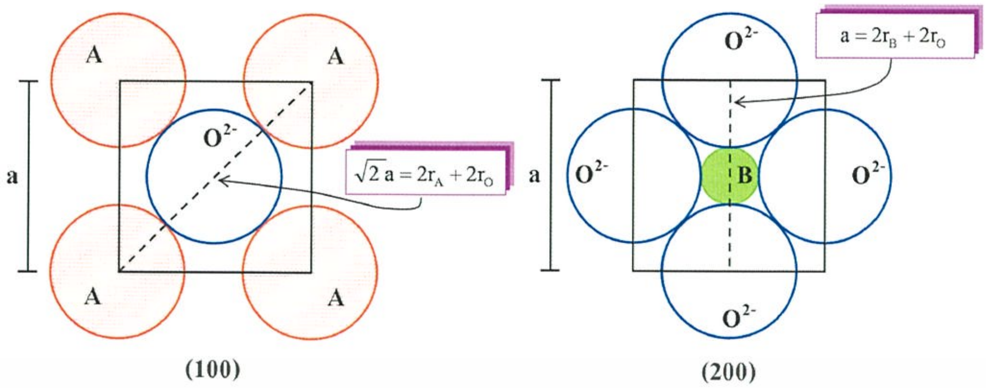


รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีไอออนที่ตำแหน่ง B หลายชนิด



รูปที่ 2.6 แผนภาพรูปแบบการแทนที่ที่ตำแหน่ง B ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์เชิงซ้อน [21]

ในปี 1926 Goldschmidt [22] ได้ทำการศึกษาความเสถียรของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ โดยใช้ค่าทอลาแรนซ์แฟคเตอร์ (Tolerance factor หรือ *t*) โดยอ้างถึงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ในอุดมคติว่าไอออนบวก B นั้นจะต้องมีขนาดพอดีกับช่องว่างทรงแปดหน้าของออกซิเจนและไอออนบวก A จะต้องมีขนาดพอดีกับช่องว่างระหว่างทรงแปดหน้าของออกซิเจน ดังรูปที่ 2.7



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

ซึ่งสามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีไอออนได้ดังนี้

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

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

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

เมื่อ r_A, r_B, r_O คือ รัศมีไอออนของไอออน A B และออกซิเจนตามลำดับ

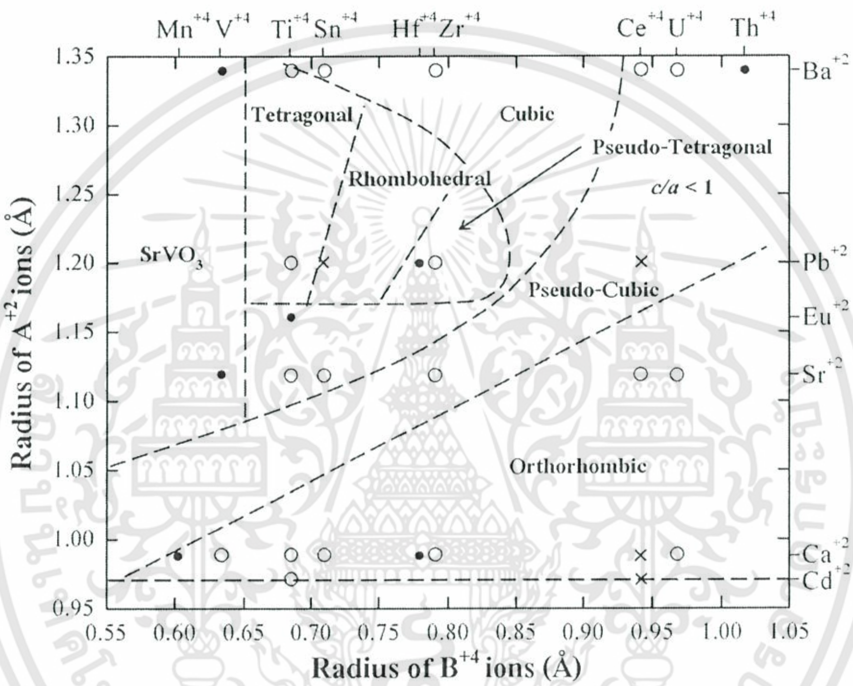
a คือ แลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameter)

จากสมการที่ 2.7 เราสามารถอธิบายถึงความเสถียรของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์อื่นๆ ได้ด้วยค่า ทอลาแรนซ์แฟคเตอร์ (t) ดังสมการ

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

ค่า t นี้เป็นตัวบ่งชี้การบิดเบือนของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ในอุดมคติได้ โดยโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่เสถียรจะมีค่า t อยู่ในช่วง $0.95 < t < 1.06$ ถ้าค่า $t = 1$ แสดงว่ามีโครงสร้างเหมือนกับโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ในอุดมคติ ซึ่งจะเรียกว่า เพอรอฟสไกต์สมบูรณ์ (Perfect perovskite) เช่น สทรอนเชียมไททาเนต ($SrTiO_3$) เป็นต้น หาก $t > 1$ แสดงว่าขนาดไอออนบวก B มีขนาดเล็กกว่าช่องว่างทรงแปดหน้าที่เข้าไปอยู่ ทำให้โครงสร้างที่ได้มีขั้วเกิดขึ้น เช่น แบเรียมไททา

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



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

2.3 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric material)

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

2.3.1 เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (Normal ferroelectric)

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

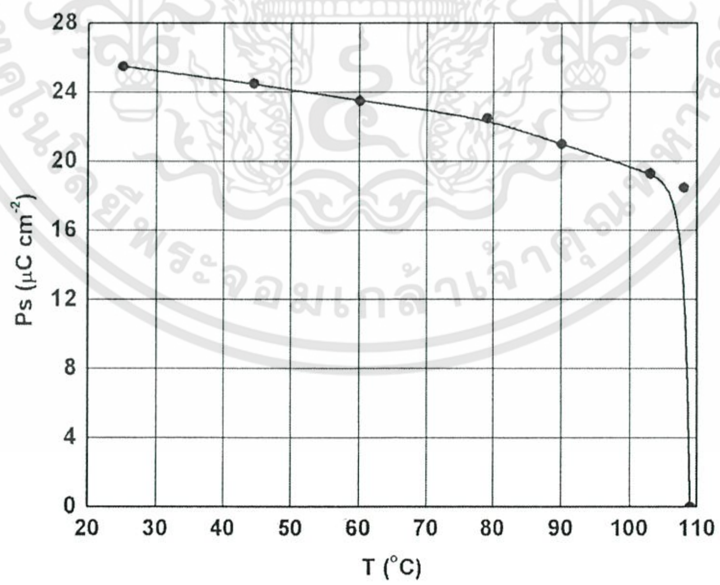
การเกิดโพลาไรเซชันได้เองของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นพิจารณาได้จากปริมาณโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรหรือปริมาณประจุต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่บนพื้นผิวให้ตั้งฉากกับทิศทางของโพลาไรเซชัน อย่างไรก็ตามผลึกทั้ง 20 กลุ่มที่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกนี้ มีเพียง 10 กลุ่มเท่านั้น ที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เอง โดยกลุ่มผลึกที่มีลักษณะการเกิดโพลาไรเซชันได้เองที่ขึ้นกับอุณหภูมินั้น จะเรียกว่า "ปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric effect)" ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยเทอมของค่าสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric coefficient หรือ π) ดังสมการที่ 2.9

$$\Delta P_s = \pi \Delta T \tag{2.9}$$

เมื่อ ΔP_s คือ ปริมาณที่เปลี่ยนแปลงไปของการเกิดโพลาไรเซชัน (มีหน่วยเป็น $m\mathrm{C/cm^2}$)

ΔT คือ อุณหภูมิของผลึกที่เปลี่ยนแปลงไป (มีหน่วยเป็น °C)

π คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของไพโรอิเล็กทริก

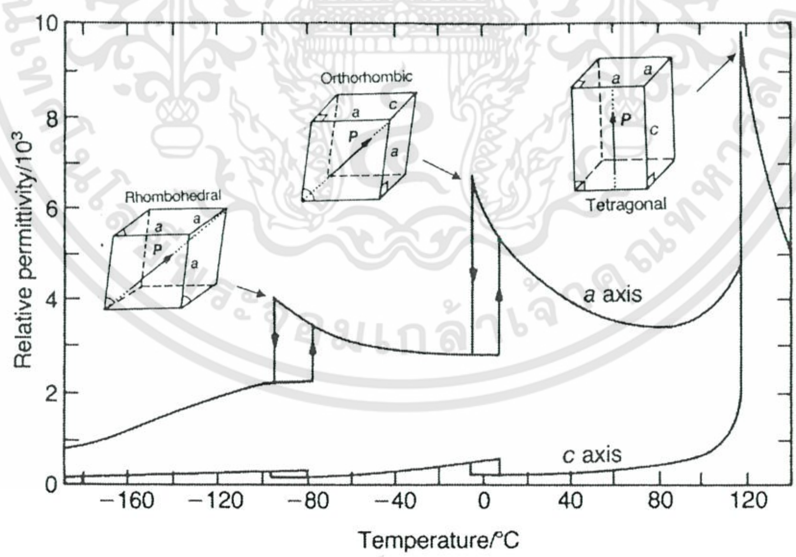


รูปที่ 2.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณการเกิดโพลาไรเซชันของผลึก $BaTiO_3$ [24]

รูปที่ 2.9 นั้นเป็นตัวอย่างการเกิดปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริกในผลึก $BaTiO_3$ จะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าการเกิดโพลาไรเซชันนั้นจะลดลงและจะลดลงอย่างรวดเร็วจนเป็นศูนย์เมื่ออุณหภูมิของผลึกมีค่ามากกว่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature หรือ T_C)

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

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นสามารถที่จะเกิดการเปลี่ยนเฟสได้หลายเฟสตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป โดยอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสของผลึก จะเรียกว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (Phase transition temperature) ซึ่งถ้ามีการเปลี่ยนเฟสจาก เฟอร์โรอิเล็กทริก (ไม่มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง) ไปเป็นคิวบิกพาราอิเล็กทริก (มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง) จะเรียกอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสนี้ว่า อุณหภูมิคูรี (Curie temperature หรือ T_C) ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity หรือ ε_r) ณ อุณหภูมิคูรีนั้นจะมีค่าสูงที่สุดโดยพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีลักษณะเป็นพีคแหลม (Sharp peak) ไม่ขึ้นกับความถี่ ดังรูปที่ 2.10 ซึ่งเป็นตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงเฟสของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$ หรือ BT) โดยมีการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) ไปเป็นออร์โทรอมบิก (Orthorhombic) และจากออร์โทรอมบิกไปเป็นเตตระโกนอล (Tetragonol) ตามลำดับ และมีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ประมาณ 120 °C โดยมีการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเตตระโกนอลไปเป็นพาราอิเล็กทริกที่มีระบบผลึกเป็นคิวบิก



รูปที่ 2.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ε_r) กับอุณหภูมิของผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) [24]

โดยค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยกฎคูรี-ไวส์ (Curie-Weiss law)

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + C/(T-T_0) \tag{2.10}$$

โดย ε คือ ค่าสภาพยอม (Permitivity) ของวัสดุที่ตรวจวัด

ε_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ (8.854×10^{-12} F/m)

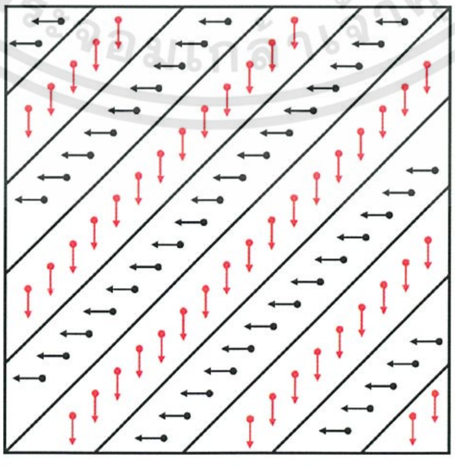
C คือ ค่าคงที่คูรี (Curie constant)

T_0 คือ อุณหภูมิคูรี (มีหน่วยเป็น °C)

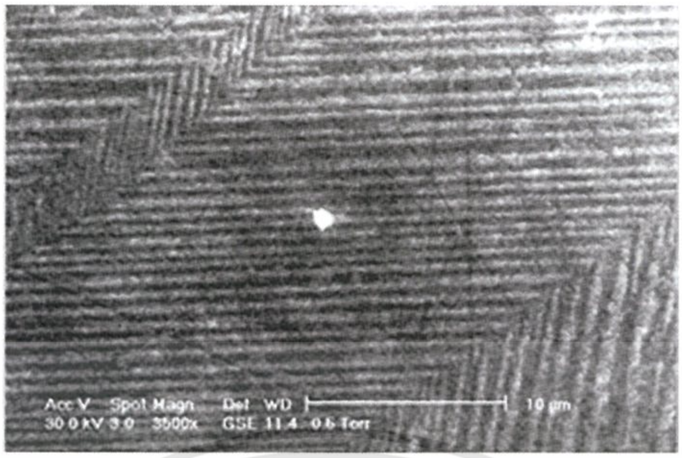
T คือ อุณหภูมิที่ทำการวิเคราะห์ (มีหน่วยเป็น °C)

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

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



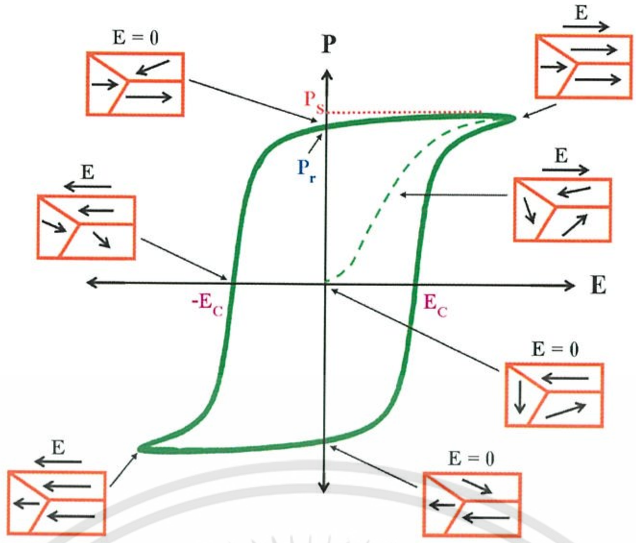
รูปที่ 2.11 แสดงลักษณะโดเมนของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ



รูปที่ 2.12 แสดงโดเมนบนผิวผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PT-BT [25]

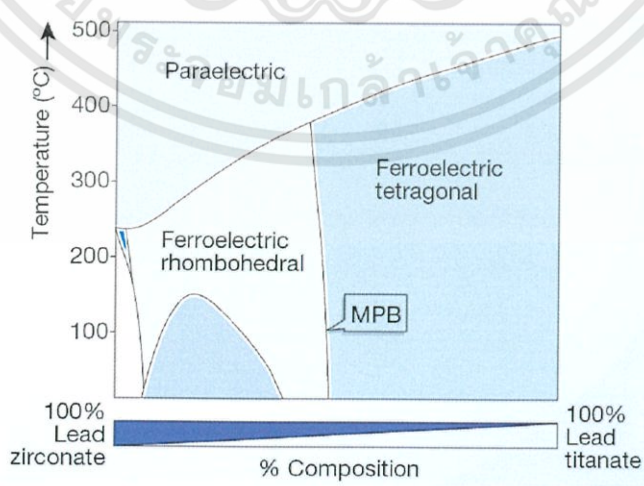
ความแตกต่างระหว่างผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกและผลึกไพโรอิเล็กทริก คือ ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นสามารถสลับขั้วโพลาไรเซชันตามทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้เข้าไปได้ ซึ่งปรากฏการณ์นี้สามารถตรวจสอบได้โดยการวัดวงวนฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ซึ่งลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยม (Square loop) แสดงดังรูปที่ 2.13 จากรูป เมื่อเพิ่มความเข้มของสนามไฟฟ้าในทางบวกจะทำให้โดเมนในผลึกพยายามจัดเรียงตัวในทิศทางตามสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป จนถึงจุดสูงสุดที่โดเมนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ ปริมาณของการโพลาไรเซชันจะมีค่าสูงสุด เรียกจุดนี้ว่า ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว (Saturated polarization หรือ P_S) และเมื่อหยุดให้สนามไฟฟ้า ค่าโพลาไรเซชันจะไม่ลดลงมาจนเหลือศูนย์ เนื่องจากบางโดเมนยังคงสภาพการโพลาไรเซชันในทิศทางเดิมอยู่ (ทิศทางบวก) จึงทำให้เกิดเป็นค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (Remnant polarization หรือ P_r) และเมื่อเพิ่มความเข้มสนามไฟฟ้าในทิศทางตรงกันข้าม (ทิศทางลบ) จะทำให้ค่าโพลาไรเซชันลดลง และจะเรียกความเข้มของสนามไฟฟ้าที่ทำให้ค่าโพลาไรเซชันเป็นศูนย์ว่า สนามไฟฟ้าบังคับ (Coercive field หรือ E_c) และเมื่อความเข้มสนามไฟฟ้ามากกว่า E_c จะทำให้โดเมนเกิดการสลับทิศทาง (Domain switching) ทำให้เกิดเป็นลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสขึ้น โดยค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ ของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีค่าค่อนข้างสูง

ตัวอย่างของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติที่รู้จักกันโดยทั่วไปคือ แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$ หรือ BT) เลดไททาเนต ($PbTiO_3$ หรือ PT) และ เลดเซอร์โคเนตไททาเนต ($Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ หรือ PZT) เป็นต้น สำหรับงานวิจัยนี้สนใจเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติในระบบ PZT

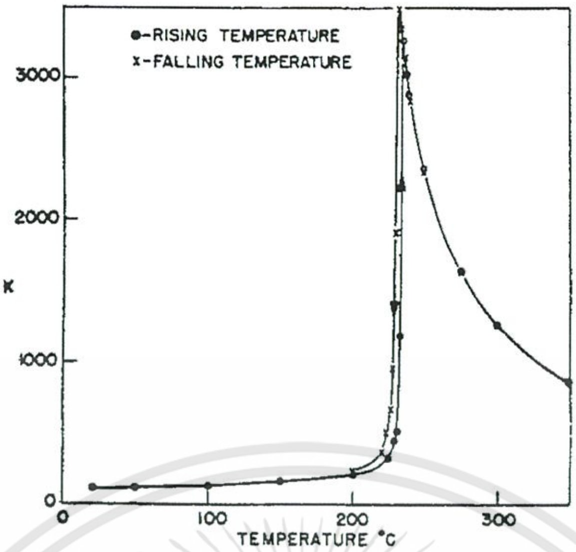


รูปที่ 2.13 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก (ลูกศรแสดงทิศทางโพลาไรเซชันในแต่โดเมน)

PZT นั้นเป็นสารละลายของแข็งระหว่างเลดเซอร์โคเนต ($PbZrO_3$ หรือ PZ) กับเลดไททาเนต ($PbTiO_3$ หรือ PT) มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์ (Perovskite) โดยมีไอออนของ Pb^{2+} อยู่ที่มุมของลูกบาศก์ ไอออน O^{2-} อยู่ที่หน้าทั้ง 8 ของลูกบาศก์ ส่วนไอออน Zr^{4+} และ Ti^{4+} นั้นจะอยู่ที่ช่องว่างออกตะฮีดรอลที่เกิดจากออกซิเจน โดยมีอัตราส่วนของไอออน Zr^{4+}:Ti^{4+} เป็น 1:1 ซึ่งจะเลื่อนจากตำแหน่งกึ่งกลางไปเล็กน้อย และเนื่องจาก PZT นั้นเป็นสารละลายของแข็งระหว่าง PZ กับ PT โครงสร้างผลึกจึงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและสัดส่วนองค์ประกอบของ PZ และ PT ดังแสดงในแผนภาพเฟส (รูปที่ 2.14)



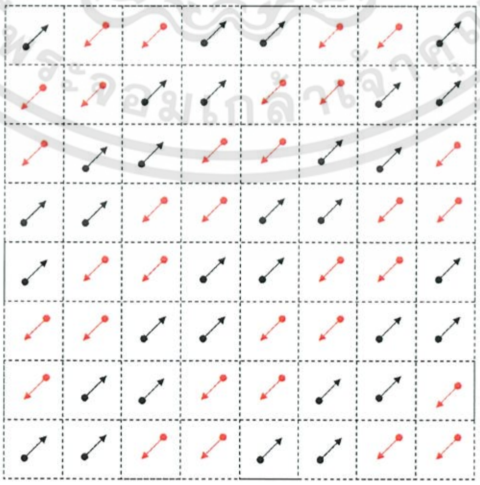
รูปที่ 2.14 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนเฟสของสารผสมระหว่าง PZ และ PT [14]



รูปที่ 2.15 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึก PZ เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง [14]

2.3.2.3 เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนและวงวนฮิสเทอรีซีส

สำหรับเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีทิศทางของโดเมนที่ตรงข้ามและสลับกันไปทั้งผลึก ส่งผลให้ค่าโพลาไรเซชันรวมของผลึกเป็นศูนย์ [26] แต่เมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสมจะทำให้เกิดการสลับขั้วโดเมน ได้เช่นกัน โดยลักษณะโดเมนและตัวอย่างของโดเมนของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นแสดงดังรูปที่ 2.16 และ 2.17 ซึ่งขนาดโดเมนของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตรเช่นเดียวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ



รูปที่ 2.16 แสดงลักษณะโดเมนของผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

จากรูปที่ 2.14 พบว่าทุกสัดส่วนนั้นมีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์ เมื่อปริมาณไอออนของ Zr^{4+} เข้าไปแทนที่ไอออน Ti^{4+} เพิ่มมากขึ้นจะมีการเปลี่ยนเฟสจากเตตระโกนอลไปเป็นรอมโบฮีดรอล ซึ่งบริเวณที่เป็นรอยต่อระหว่างสองเฟสที่ให้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีและไม่ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมินั้นเรียกว่าบริเวณแนวรอยต่อเฟส (Morphotropic phase boundary หรือ MPB) โดยมีสัดส่วนของ Zr : Ti เป็น 52 : 48 และเมื่อ Ti^{4+} ถูกแทนที่มากขึ้นไปอีกจะเกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นออร์โทรอมบิกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZ ปรากฏขึ้นมา พร้อมกับมีเฟสเตตระโกนอลแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิใกล้กับอุณหภูมิคูรี แต่เนื่องจากมีความเสถียรต่ำจึงส่งผลให้ช่วงการปรากฏของเฟสนี้มีค่อนข้างน้อย ที่บริเวณ MPB นี้จะให้สมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมากจึงได้มีการนำ PZT ที่สัดส่วนนี้มาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ต่างๆ มากมาย เช่น ระบบโซนาร์ ระบบตรวจวัดคลื่นเสียง ทรานสดิวเซอร์ อัลตราโซนิก เป็นต้น ดังนั้นในทางการค้าส่วนใหญ่จะออกแบบเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกให้มีสัดส่วนองค์ประกอบที่ใกล้เคียงกับบริเวณ MPB และมีการเติมสารอื่นที่หลากหลายลงไปด้วยเพื่อให้ได้สมบัติที่ดีขึ้น [10, 13]

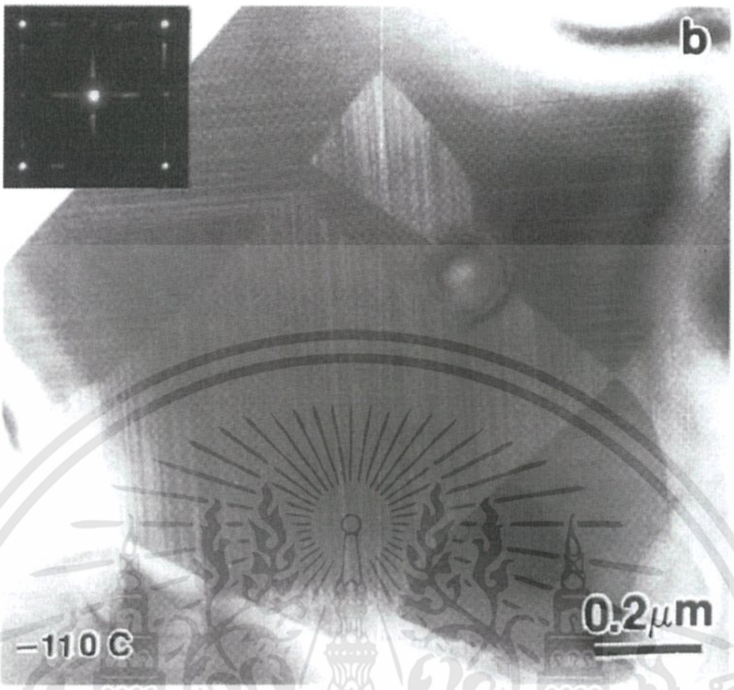
2.3.2 แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric)

2.3.2.1 การเกิดโพลาไรเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก

การเกิดโพลาไรเซชันได้เองของวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นพิจารณาได้จากปริมาณโมเมนต์ขั้วคู่ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรหรือปริมาณประจุต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่บนพื้นผิวให้ตั้งฉากกับทิศทางของโพลาไรเซชันได้เช่นเดียวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ นอกจากนี้การเกิดโพลาไรเซชันได้เองนั้นยังขึ้นกับอุณหภูมิโดยมีการเกิดปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก ซึ่งสามารถใช้สมการที่ 2.9 อธิบายได้เช่นกัน เพราะเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าการเกิดโพลาไรเซชันนั้นจะค่อยๆ ลดลงและจะลดลงอย่างรวดเร็วจนเป็นศูนย์เมื่ออุณหภูมิของผลึกมีค่ามากกว่าอุณหภูมิคูรี

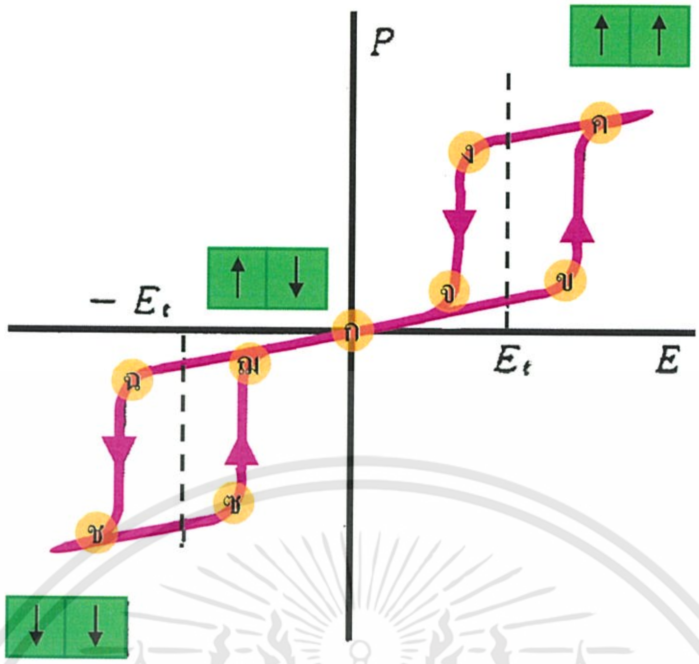
2.3.2.2 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส

ผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นสามารถที่จะเกิดการเปลี่ยนเฟสได้หลายเฟสตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปเช่นเดียวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ ซึ่งจะมีการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก จะเรียกอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสนี้ว่า อุณหภูมิคูรี ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ณ อุณหภูมิคูรีนั้นจะมีค่าสูงที่สุด โดยพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะเป็นพีคแหลมคล้ายกับพีคของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ และค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยกฎคูรี-ไวส์ (สมการที่ 2.10) แต่ไม่ขึ้นกับความถี่เช่นเดียวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แสดงดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.17 แสดงโดเมนบนผิวผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZST [27]

สำหรับลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสคู่ (Double hysteresis loop) แสดงดังรูปที่ 2.18 จากรูป แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเหนี่ยวนำให้โพลาไรเซชันของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นไปในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้า จนปริมาณสนามไฟฟ้าที่ให้สูงเกินค่าสนามไฟฟ้าวิกฤต (ตำแหน่ง ข) ค่าโพลาไรเซชันจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึงค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว (ตำแหน่ง ค) โดยทิศทางของโพลาไรเซชันนั้นจะมีทิศทางไปในทางเดียวกัน จากนั้นเมื่อลดปริมาณของสนามไฟฟ้าที่ให้ค่าโพลาไรเซชันจะค่อยๆ ลดลงจนถึงค่าสนามไฟฟ้าค่าหนึ่ง (ตำแหน่ง ง) ค่าโพลาไรเซชันจะลดลงอย่างรวดเร็วจนมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ (ตำแหน่ง จ) จากนั้นค่าโพลาไรเซชันจะค่อยลดลงจนกระทั่งสนามไฟฟ้าเป็นศูนย์ค่าโพลาไรเซชันของผลึกก็จะเป็นศูนย์ (ตำแหน่ง ก) ผลึกนั้นจะกลับสู่ลักษณะการโพลาไรแบบตรงกันข้ามโดยสมบูรณ์อีกครั้ง และเมื่อให้สนามไฟฟ้าที่เป็นลบก็จะเกิดปรากฏการณ์เช่นเดียวกันซึ่งแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดแรกที่ถูกค้นพบคือ PZ



รูปที่ 2.18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้า (P-E hysteresis) ของผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

PZ ถูกค้นพบโดย Sawaguchi และคณะ แสดงสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิห้องมีโครงสร้างเป็นออร์โทรอมบิก โดยมี a = 5.87 Å b = 11.74 Å และ c = 8.20 Å [17] เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นไปถึง 236 °C (อุณหภูมิคูรีของ PZ) นั้น PZ จะเปลี่ยนสมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก (Paraelectric หรือ PE) และเปลี่ยนโครงสร้างจากออร์โทรอมบิกไปเป็นคิวบิก พร้อมทั้งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะเปลี่ยนแปลงไปด้วย [14] ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.14 นอกจากนี้ยังพบว่าสามารถเกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่อยู่ระหว่างเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกกับพาราอิเล็กทริกได้แต่เป็นช่วงที่แคบมาก โดยจะเกิดในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีประมาณ 10-25 °C โดยการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติของ PZ นั้นสามารถชักนำให้เกิดได้ โดยให้กระแสไฟฟ้า อุณหภูมิ หรือความดันอุทกสถิต (Hydrostatic pressure) [28-31] ที่สูงพอ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรอย่างมาก เนื่องจากหน่วยเซลล์ของเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีขนาดใหญ่กว่าหน่วยเซลล์ของเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกทำให้เกิดความเครียดตามยาว (Longitudinal strain) ขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็ก ทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติของ PZ นี้เป็นลักษณะเฉพาะที่เหมาะสำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บพลังงาน [32] แต่ช่วงอุณหภูมิที่เกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินี้จะขึ้นกับสัดส่วนองค์ประกอบและเงื่อนไขที่ใช้ในการเกิดขึ้นของสาร

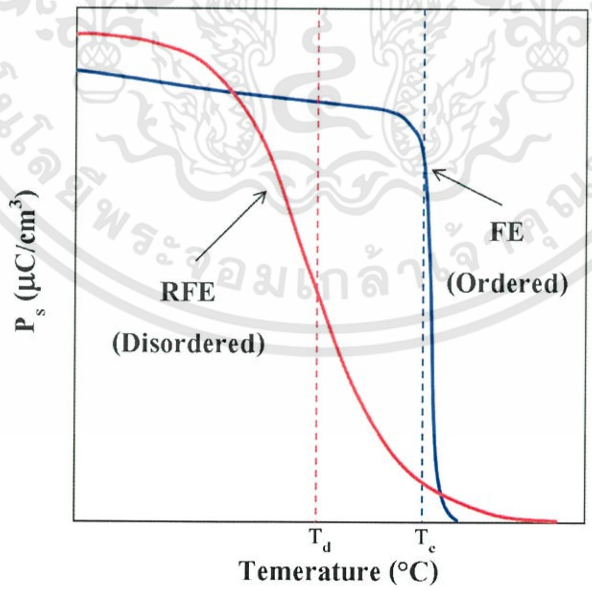
ตัวอย่าง ซึ่งพบว่าจะเกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติได้ดีในสารละลายของแข็งที่มี PZ เป็นองค์ประกอบแต่ช่วงอุณหภูมิที่เกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็ก /ทริกแบบปกตินี้จะแคบลงเมื่อมีปริมาณของ PZ เพิ่มสูงขึ้น [33]

เซรามิก PZ นี้สามารถเตรียมได้ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากสารประกอบออกไซด์ คือ PbO และ ZrO_2 โดยใช้อุณหภูมิสูง โดยเฟสเดี่ยวของ PZ นั้นจะเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,200 °C [34] และผงของ PZ นั้นสามารถเตรียมได้ด้วยกระบวนการทางเคมี [35-38]

2.3.3 รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric)

2.3.3.1 การเกิดโพลาไรเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก

การเกิดโพลาไรเซชันได้เองของวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นพิจารณาได้จากปริมาณโมเมนต์ขั้วคู่ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรเช่นกัน และค่าโพลาไรเซชันของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นยังขึ้นกับอุณหภูมิอีกด้วย แต่จะต่างจากเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยค่าโพลาไรเซชันของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะค่อยๆ ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แม้ว่าอุณหภูมิจะสูงเกินอุณหภูมิโพลาไรเซชัน (Temperature of depolarization หรือ T_d) ก็ยังมีค่าโพลาไรเซชันอยู่และจะค่อยๆ ลดลงจนค่าโพลาไรเซชันเป็นศูนย์ โดยการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาไรเซชันเทียบอุณหภูมิของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้น แสดงดังรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 การเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาไรเซชันเทียบอุณหภูมิของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ

2.3.3.2 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส

รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะค่อยๆ เกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นพาราอิเล็กทริกเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป และเรียกอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสนี้ว่า อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ซึ่งต่างจากเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เรียกอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นพาราอิเล็กทริกว่า อุณหภูมิคูรี โดยพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะเป็นพีคฐานกว้าง (Broad peak) คล้ายระฆังคว่ำ ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิ และสามารถอธิบายได้ด้วยกฎคูรี-ไวส์กำลังสอง (Curie-Weiss square law) ดังสมการที่ 2.11

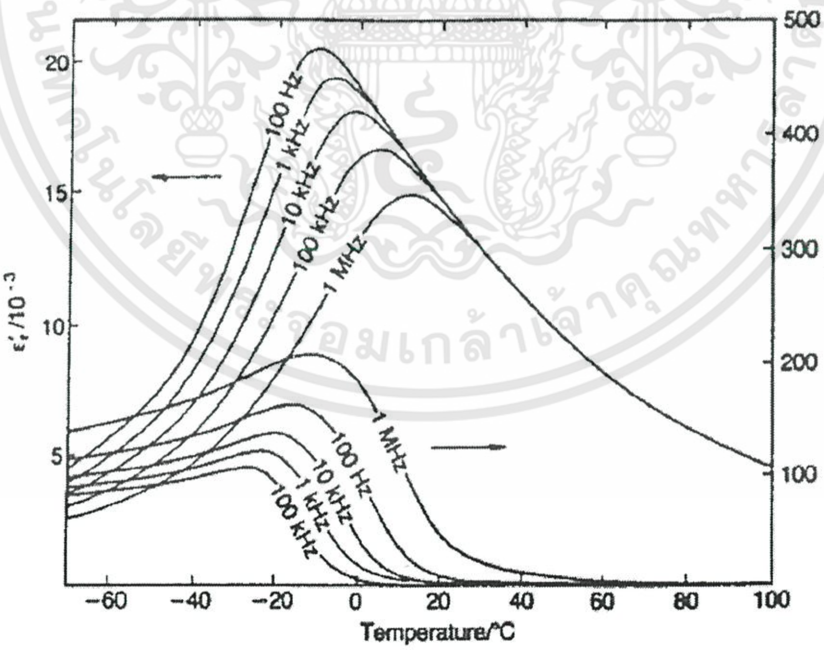
$$1/\varepsilon = 1 + (T - T_m)^2 / 2\delta^2 \qquad (2.11)$$

โดย ε คือ ค่าสภาพยอม (Permitivity) ของวัสดุที่ตรวจวัด

δ คือ ค่าองศาของการแพร่ (Degree of diffuseness)

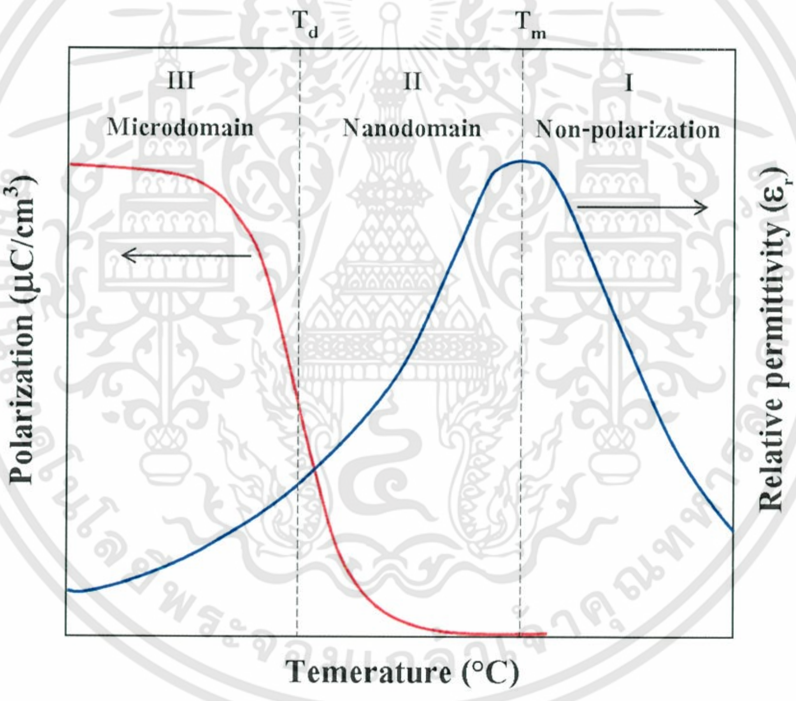
T_m คือ อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (มีหน่วยเป็น °C)

T คือ อุณหภูมิที่ทำการวิเคราะห์ (มีหน่วยเป็น °C)



รูปที่ 2.20 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสาร PMN [24]

นอกจากนี้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับความถี่ที่ได้รับ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของแต่ละองค์ประกอบที่ไม่เข้ากัน ตัวอย่างเช่น PMN มีความผิดปกติของตำแหน่ง B (B-site) ที่มีไอออนของแมกนีเซียมและไนโอเบียมเป็นองค์ประกอบ ซึ่งแต่ละองค์ประกอบจะมีการเปลี่ยนเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ส่งผลให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่ได้นั้นอยู่ในช่วงอุณหภูมิกว้างขึ้น [21, 24] ตัวอย่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ PMN ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงในรูปที่ 2.20 และเมื่อทำการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าโพลาไรเซชันเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปพบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะค่อยๆ เพิ่มขึ้น ส่วนค่าโพลาไรเซชันจะค่อยๆ ลดลงจนอุณหภูมิสูงกว่า T_m ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะค่อยๆ ลดลง ในขณะที่ค่าโพลาไรเซชันนั้นมีค่าเป็นศูนย์ นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิ T_d ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะต่ำกว่าอุณหภูมิ T_m

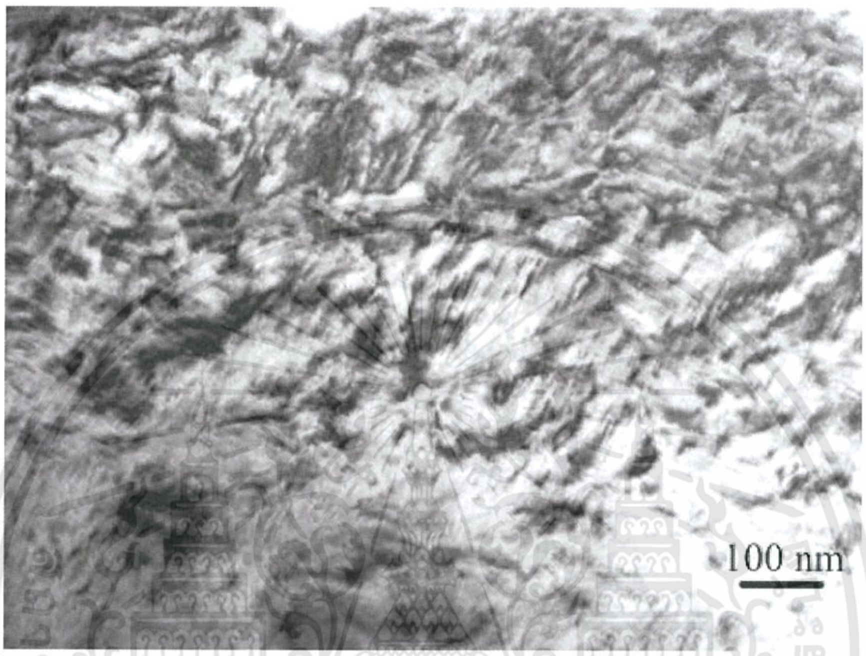


รูปที่ 2.21 การเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาไรเซชันและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เทียบอุณหภูมิของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

2.3.2.3 เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนและวงวนฮิสเทอรีซีส

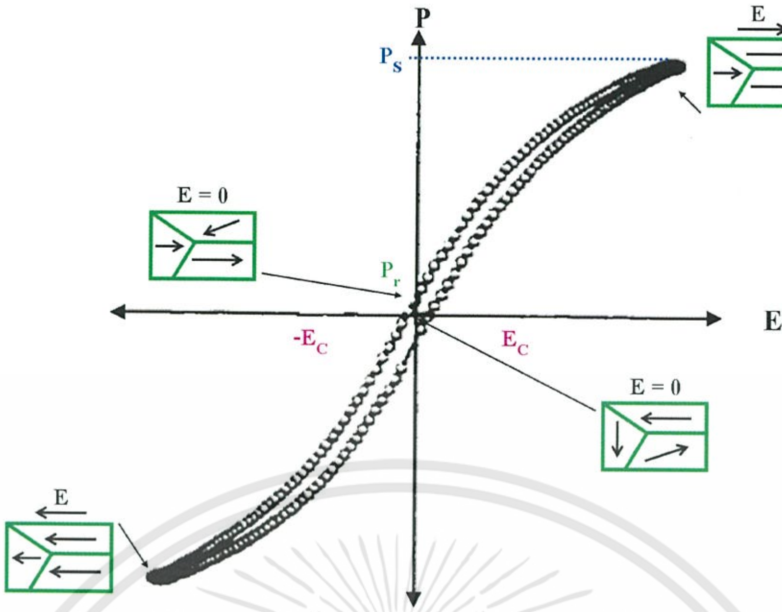
รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกอีกแบบหนึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบเพอรอฟสไกต์เชิงซ้อน มีสูตรทั่วไปเป็น $Pb(B'B'')O_3$ โดย B' เป็นไอออนบวกที่มีประจุต่ำกว่า เช่น Mg^{2+} Ni^{2+} Zn^{2+} และ Co^{2+} เป็นต้น ส่วน B'' เป็นไอออนบวกที่มีประจุสูงกว่า เช่น Nb^{5+} Ta^{5+}

และ W^{5+} เป็นต้น ตัวอย่างเช่น $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN) และ $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (PST) เป็นต้น ซึ่งเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะเป็นนาโนโดเมน แสดงดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 แสดงนาโนโดเมนบนผิวผลึกรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZN-PZT [1]

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



รูปที่ 2.23 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

จากสมบัติดังกล่าวของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการทำเป็นตัวเก็บประจุ และยังมีการพัฒนาสมบัติดังกล่าวให้ดีขึ้นโดยนำสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกมาผสมกับสารประเภทอื่น เช่น เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ เพื่อให้สมบัติที่โดดเด่นขึ้น เช่น เลดซิงค์ไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZN-PZT) เป็นต้น สำหรับงานวิจัยนี้สนใจรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็ก ทริกด้วยกัน 3 ระบบ ดังนี้

1. เลดซิงค์ไนโอเบต ($Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PZN)

สารละลายของแข็งเลดซิงค์ไนโอเบต ($Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือPZN) นั้นเป็นวัสดุที่แสดงสมบัติเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric หรือ RFE) ที่มีความสำคัญอีกชนิดหนึ่ง ถูกค้นพบโดย Smolenskii และ Agranovskaya ในปี ค.ศ. 1958 [12] มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์ โดยมีอัตราส่วนของไอออน Zn^{2+}:Nb^{5+} ในช่องว่างออกตฮีดรอลเป็น 1:2 โดยจะอยู่ในเฟสรอมโบฮีดรอลที่อุณหภูมิห้อง [6, 16] และจะมีการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบฮีดรอลไปเป็นคิวบิกพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมิประมาณ 140 °C [17] นอกจากนี้ยังมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมาก มีค่า $\varepsilon_{33} > 60{,}000$ [39] ดังนั้นจึงมีการวิจัยอย่างกว้างขวางเกี่ยวกับ PZN [6]

เนื่องจากสารที่เป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นเตรียมได้ยากด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบธรรมดา ต่อมาในปี ค.ศ. 1987 Swartz และ Shrout [19]จึงได้เสนอวิธีการเตรียมรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่เรียกว่า กระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรไมต์ เพื่อให้ได้สารที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์โดยไม่มีเฟสไพโรคลอร์

เนื่องจาก PZN นั้นมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมาก จึงมีการพัฒนาการเตรียม PZN ให้มีโครงสร้างเป็นแบบเพอรอฟสไกต์โดยการเจือ BT ลงไป พบว่าการเจือ BT ประมาณร้อยละ 6-7 โดยโมล สามารถเตรียม PZN ที่มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์ได้ ดังนั้นจึงมีการเจือสารที่มีโครงสร้าง เพอรอฟสไกต์ในระบบต่างๆ ลงไปใน PZN เพื่อช่วยในการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ของ PZN [40] ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงตัวอย่างของสารในระบบต่างๆ ที่เจือใน PZN เพื่อให้เกิดเฟสเพอรอฟสไกต์

สารที่มีโครงสร้างเพอรอสไกต์	ร้อยละโดยโมลของปริมาณที่ใช้ในการเจือ
$BaTiO_3$	6-7
$SrTiO_3$	9-10
$PbTiO_3$	25-30
$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	15-18

หลังจากนั้นในปี ค.ศ. 1999 John Wang [41] และคณะ สามารถสังเคราะห์ผงของ PZN ในระดับนาโนได้เป็นครั้งแรก โดยเตรียมด้วยปฏิกิริยาเคมีเชิงกล (Mechanochemical reaction) ซึ่งมีขนาดเกรนอยู่ในช่วง 10-15 นาโนเมตร

2. เลดซิงค์แทนทาเลต ($Pb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ หรือ PZnTa)

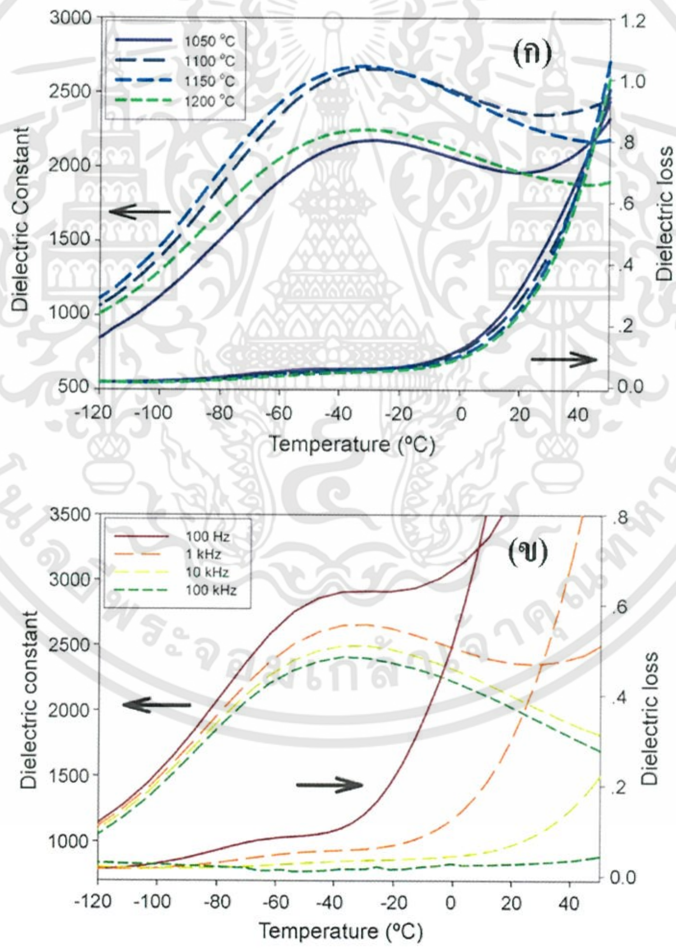
สารละลายของแข็งเลดซิงค์แทนทาเลต ($Pb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ หรือ PZnTa) นั้นแสดงสมบัติเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นสารที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักมีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์ โดยมีไอออน Zn^{2+} และ Ta^{5+} นั้นจะอยู่ที่ช่องว่างออกตะฮีดรอลที่เกิดจากออกซิเจน โดยมีอัตราส่วนของไอออน Zn^{2+}:Ta^{5+} เป็น 1:2 แม้ว่าเฟสเดี่ยวของ PZnTa ที่เป็นเพอรอฟสไกต์นั้นยังไม่สามารถสังเคราะห์ได้จนถึงทุกวันนี้ [19] ก็ตาม แต่ว่าไนโอเบียม (Nb) และแทนทาลัม (Ta) นั้นเป็นธาตุในหมู่เดียวกันตามตารางธาตุ มีประจุเท่ากันและมีรัศมีไอออนใกล้เคียงกันมาก สารละลายของแข็งในระบบ PZnTa นั้นจึงเป็นระบบที่น่าสนใจเช่นกัน

3. เลดโคบอลต์ไนโอเบต ($Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PCoN)

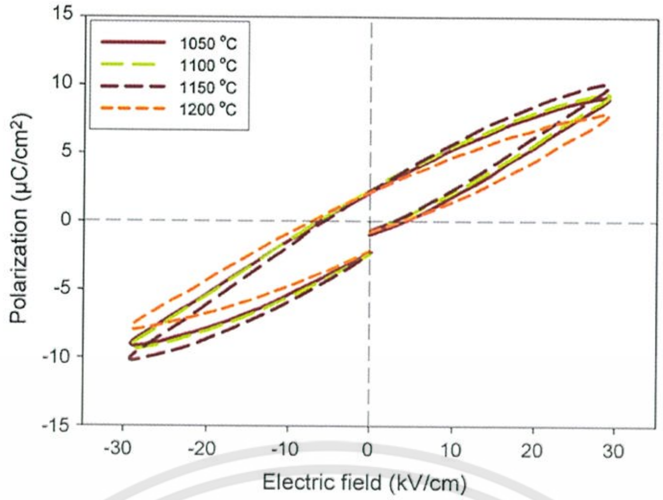
สารละลายของแข็งเลดโคบอลต์ไนโอเบต ($Pb(Zr_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PCoN) นั้นเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่ถูกค้นพบโดย Smolenskii และ Agranovskaya ในปี ค.ศ. 1958 โดยมีอุณหภูมิคูรีประมาณ -90 °C [12, 42] มีโครงสร้างเป็นแบบเพอรอฟสไกต์ โดยมีไอออนของ Pb^{2+} อยู่ที่มุมของลูกบาศก์ ไอออน O^{2-} อยู่ที่หน้าทั้ง 8 ของลูกบาศก์ ส่วนไอออน Co^{2+} และ Nb^{5+} นั้นจะอยู่ที่ช่องว่างออกตะฮีดรอลที่เกิดจากออกซิเจน โดยมีอัตราส่วนของไอออน Co^{2+}:Nb^{5+} เป็น 1:2 โดยพฤติกรรมรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกของ PCoN นั้นเกิดเนื่องจากมีการกระจายอย่างวิวิธพันธ์ของไอออน

บวกที่ตำแหน่ง B ทำให้มีลักษณะของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก โดยจะมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่ขึ้นกับความถี่และเกิดการเปลี่ยนไปแบบทีละน้อยเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ [12]

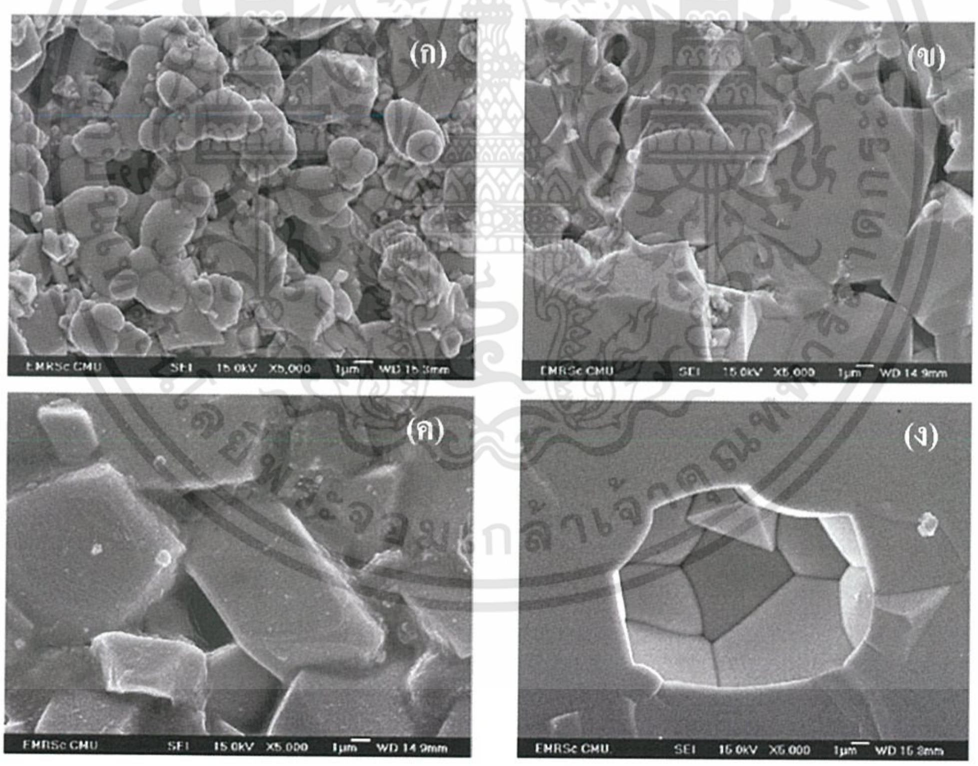
ล่าสุดในปี ค.ศ. 2007 นี้ Muangjai Unruan และคณะ [11] ได้ศึกษาการเตรียม PCoN ด้วยวิธีโคลัมไบต์ โดยสนใจศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการซินเตอร์กับโครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก PCoN และพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการซินเตอร์สูงขึ้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PCoN นั้นเพิ่มขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิสูงมากๆ ค่าสภาพยอมสัมพทธ์กลับลดลง โดยมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดที่อุณหภูมิใกล้ -30 °C ที่ความถี่ 1 kHz และค่าสภาพยอมสัมพทธ์ของเซรามิก PCoN นั้นจะขึ้นกับความถี่ด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.24 ส่วนรูปที่ 2.25 และ 2.26 นั้นแสดงลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิส และโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PCoN ตามลำดับ



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



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

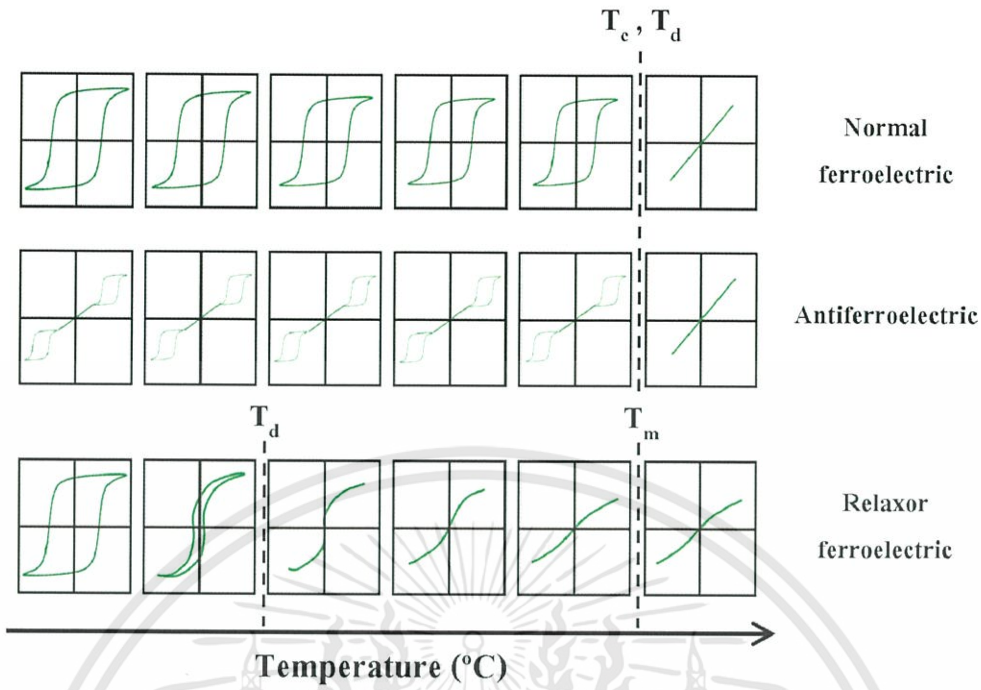


รูปที่ 2.26 แสดงโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PCoN ที่อุณหภูมิต่างๆ (ก) 1050 °C (ข) 1100 °C (ค) 1150 °C และ (ง) 1200 °C [11]

ซึ่งสมบัติที่แตกต่างกันและลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นแสดงไว้ดังตารางที่ 2.2 และรูปที่ 2.27

ตารางที่ 2.2 แสดงข้อแตกต่างระหว่างสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

สมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก	**เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ**	**แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก**	**รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก**
1. ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิ	มีพีคลำดับที่ 1 และ 2 ลักษณะเป็นพีคแหลมฐานแคบ	มีพีคลำดับที่ 1 และ 2 ลักษณะเป็นพีคแหลมฐานแคบ	พีคมีลักษณะฐานกว้างเกิดขึ้นที่อุณหภูมิคูรี
2. ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับความถี่	ขึ้นกับความถี่เพียงเล็กน้อย	ขึ้นกับความถี่เพียงเล็กน้อย	ขึ้นกับความถี่มาก
3. พฤติกรรมการเก็บประจุในช่วงพาราอิเล็กทริก $T > T_C$	เป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์	เป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์	เป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์กำลังสอง
4. ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ	มีค่าโพลาไรเซชันคงเหลือมาก	ไม่มีค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ	มีค่าโพลาไรเซชันคงเหลือน้อย
5. การกระเจิงของแสง	มีการกระเจิงของแสงในแต่ละทิศทางแตกต่างกันมาก	มีการกระเจิงของแสงในแต่ละทิศทางแตกต่างกันมาก	มีการกระเจิงของแสงในแต่ละทิศทางแตกต่างกันน้อย
6. การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	พบการแยกออกของสเปกตรัมรังสีเอกซ์เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนเฟสจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก	พบการแยกออกของสเปกตรัมรังสีเอกซ์เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนเฟสจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก	ไม่สามารถตรวจพบการแยกออกของสเปกตรัมรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนเฟสจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก
7. อุณหภูมิคูรี (T_C)	มีได้ค่าเดียว	มีได้ค่าเดียว	มีได้หลายค่าขึ้นอยู่กับความถี่



รูปที่ 2.27 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

2.4 สารละลายของแข็ง (Solid solution)

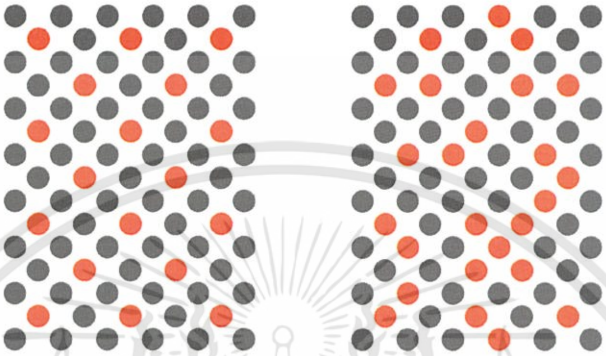
ธาตุหรือสารประกอบนั้นอาจจะละลายเป็นเนื้อเดียวกันกันได้ ทั้งในสภาพของเหลวหรือของแข็ง ถ้าละลายในสถานะของแข็งนั้นจะเรียกว่า สารละลายของแข็ง (Solid solution) [43] โดยความสามารถในการละลายในสภาพของแข็ง (Solid Solubility) นั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ขนาดของอะตอม เวเลนซ์อิเล็กตรอน และ โครงสร้างผลึกของสาร ทำให้ตำแหน่งที่อยู่ของสารที่เจือในโครงสร้างของสารหลักแตกต่างกันออกไป โดยการละลายในสถานะของแข็งมีอยู่ 2 แบบ คือ

2.4.1 สารละลายของแข็งชนิดแทนที่ (Substitutional solid solution)

สารละลายของแข็งชนิดแทนที่นี้เกิดจากการผสมกันของสารประกอบ อะตอม หรือไอออนที่มีขนาดใกล้เคียงกัน โดยการแทนที่อะตอมของกันและกัน ซึ่งการละลายชนิดนี้อาจมีทั้งแบบที่เป็นระเบียบ และแบบไม่เป็นระเบียบ ดังแสดงในรูปที่ 2.28

ซึ่งการละลายชนิดแทนที่แบบเป็นระเบียบนั้นอะตอมของธาตุจะสลับตำแหน่งกันอย่างเป็นระเบียบ หรือ อะตอมของธาตุจัดเรียงตัวกันแบบกระจายตัวกันทั่ว ส่วนการละลายชนิดแทนที่แบบไม่เป็นระเบียบนั้นจะมีการเรียงตัวของอะตอมสับสนไม่เป็นระเบียบ โดยสารที่จะเข้าไปแทนที่และสารที่จะถูกแทนที่ในโครงสร้างนั้นจะต้องมีความคล้ายคลึงกัน คือ

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

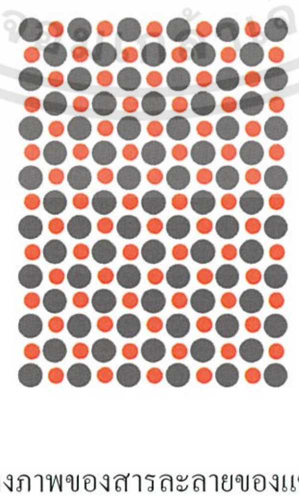


แบบเป็นระเบียบ แบบไม่เป็นระเบียบ

รูปที่ 2.28 แสดงภาพของสารละลายของแข็งชนิดแทนที่

2.4.2 สารละลายของแข็งชนิดแทรกตัว (Interstitial solid solution)

สารละลายของแข็งชนิดแทรกตัวนี้เกิดจากอะตอมหรือไอออนของสารที่มีขนาดเล็กพอที่จะแทรกเข้าไปอยู่ในที่ว่างระหว่างอะตอมของสารที่เป็นโครงสร้างหลัก ซึ่งสามารถทำให้โครงสร้างผลึกของสารถูกทำลายหรือเกิดการผิดรูปไป จึงสามารถเจือสารได้ในปริมาณน้อย ดังแสดงในรูปที่ 2.29



รูปที่ 2.29 แสดงภาพของสารละลายของแข็งชนิดแทรกตัว

2.5 กระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) [44]

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

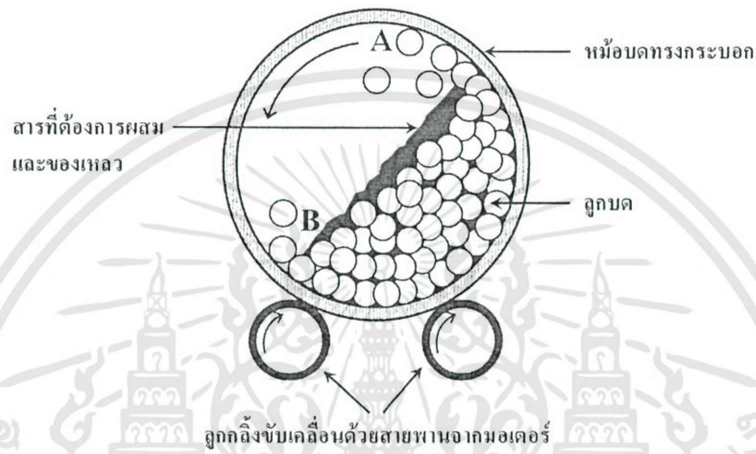
ในงานวิจัยนี้ใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งสำหรับเตรียมผง ซึ่งเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ทั่วไป อุปกรณ์ที่ใช้ไม่ซับซ้อน ราคาไม่แพง และสามารถเตรียมได้ในปริมาณมาก แต่มีข้อเสียคือ สารผสมที่ได้ไม่ค่อยเป็นเนื้อเดียวกัน มีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค (Aggromerate) และอาจจะมีสิ่งปนเปื้อน (Impurity) ได้ง่ายจากกระบวนการเตรียม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

2.5.1 กระบวนการบดย่อย ผสมด้วยลูกบอล (Ball-milling)

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

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

การหมุนเบียดเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลเป็น วัฏจักรเช่นนี้ไปเรื่อยๆ ทำให้อนุภาคของสารมีขนาดลดลง เนื่องจากการกระแทกของลูกบด ถูกขัดสีระหว่างหม้อบด และลูกบดกับผนังหม้อบด ในขณะที่พฤติกรรมเหล่านี้สามารถช่วยให้อนุภาคมีขนาดลดลง การเกิดสิ่งเจือปนก็อาจมีขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้เช่นกัน ไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบด หรือผนังของหม้อบดที่สึกกร่อนหลุดปะปนออกมาด้วย ซึ่งปัญหาเหล่านี้สามารถป้องกันได้ โดยการเลือกใช้ลูกบดที่มีคุณภาพสูง และหม้อบดที่สามารถกำจัดออกได้ที่อุณหภูมิต่ำ เช่น หม้อบดพลาสติก เป็นต้น

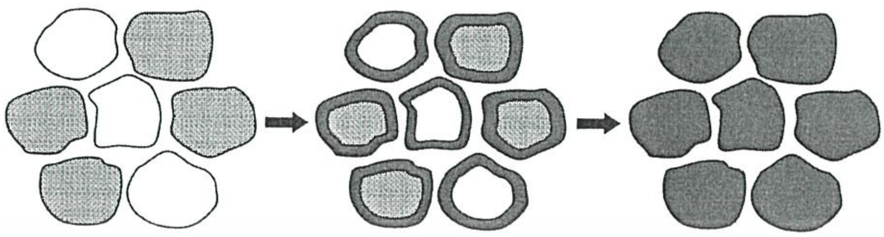


รูปที่ 2.30 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling)

2.5.2 ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

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

ขนาดอนุภาค ความแตกต่างของขนาดอนุภาคในผงผสม ความเป็นเนื้อเดียวกันของผงผสม สภาวะของบรรยากาศ อุณหภูมิ และระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา



(ก) (ข) (ค)

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

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

กระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรไมต์นั้น เป็นอีกวิธีสำหรับการสังเคราะห์ผงผลึกของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งถูกพัฒนาโดย Swartz และ Shrout [19] เนื่องจากการเตรียมรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบธรรมดา (Conventional mixed oxide) นั้นมีโอกาสเกิดสารประกอบของไพโรคลอร์ (Pyrochlore) ขึ้นในปริมาณมาก ซึ่งการเกิดเฟสไพโรคลอร์ขึ้นนั้นจะส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ทำให้สมบัติทางไฟฟ้าต่ำลง เช่น การเตรียม PMN โดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ ดังสมการที่ 2.12

$$5PbO_{(s)} + MgO_{(s)} + 2Nb_2O_{5(s)} \longrightarrow Pb_2Nb_2O_{6(s)} + 3Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_{3(s)} \qquad (2.12)$$

โดยเฟสไพโรคลอร์ที่เกิดขึ้นคือ $Pb_2Nb_2O_6$ เนื่องจากเลดออกไซด์และไนโอเบียมออกไซด์ที่ใช้เป็นสาตั้งต้นนั้นมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าแมกนีเซียมออกไซด์ ดังนั้นเลดออกไซด์และไนโอเบียมออกไซด์จึงเกิดปฏิกิริยากันก่อนเกิดเป็นเฟสไพโรคลอร์ขึ้น ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดเฟสไพโรคลอร์ Swartz และ Shrout จึงนำแมกนีเซียมออกไซด์และไนโอเบียมออกไซด์มาทำปฏิกิริยากันให้ได้สารตั้งต้น (Precursor) ก่อน จากนั้นจึงนำไปทำปฏิกิริยากับเลดออกไซด์ ดังสมการ

$$MgO_{(s)} + Nb_2O_{5(s)} \longrightarrow MgNb_2O_{6(s)} \quad (2.13)$$

$$3PbO_{(s)} + MgNb_2O_{6(s)} \longrightarrow 3Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_{3(s)} \quad (2.14)$$

พบว่าการเตรียม PMN ด้วยวิธีนี้ทำให้ได้ $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ที่มีความบริสุทธิ์สูงถึง 100% โดย $MgNb_2O_6$ ที่เตรียมได้ก่อนนั้นมีโครงสร้างเป็นโคลัมไบต์ จึงเรียกว่า วิธีโคลัมไบต์ แต่สารบางชนิดเมื่อทำปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้แล้วจะได้โครงสร้างเป็นวูลแฟรไมต์ (ABO_4) จึงเรียกวิธีการนี้ว่า วิธีโคลัมไบต์-วูลแฟรไมต์ ซึ่งสามารถเปลี่ยนไอออนของสารเป็นชนิดอื่นแทน Mg^{2+} ได้ เช่น Ni^{2+} Zn^{2+} Sc^{3+} In^{3+} และ Fe^{3+} เป็นต้น ส่วนไอออนของ Nb^{5+} นั้นสามารถใช้ Ta^{5+} และ W^{5+} แทนได้เช่นกัน

ตารางที่ 2.3 การเตรียมสารเพอรอฟสไกต์ที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบด้วยวิธีโคลัมไบต์-วูลแฟรไมต์

วิธีมิกซ์ออกไซด์/วิธีโคลัมไบต์	**ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ที่เตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์/วิธีโคลัมไบต์**
$3PbO + MgO + Nb_2O_5/_3PbO + MgNb_2O_6$	70%/100%
$3PbO + MgO + Ta_2O_5/_3PbO + MgTa_2O_6$	60%/100%
$3PbO + NiO + Nb_2O_5/_3PbO + NiNb_2O_6$	80%/100%
$3PbO + Sc_2O_3 + Ta_2O_5/_3PbO + ScTaO_4$	60%/100%
$3PbO + In_2O_3 + Nb_2O_5/_3PbO + InNbO_4$	20%/70%
(Excess In_2O_3)	70%/95%

2.7 กระบวนการซินเตอร์ [44]

การซินเตอร์ (Sintering) คือกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่างๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังสามารถกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมา ทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาค (Microstructure) ที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่างๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์

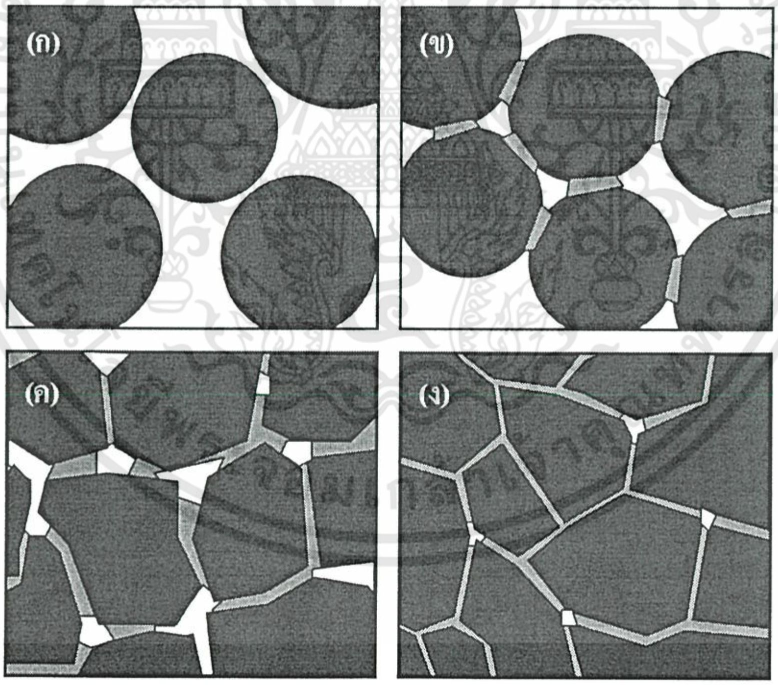
ในกระบวนการซินเตอร์นั้น จะประกอบด้วย 3 ขั้นตอนหลักที่มีความต่อเนื่องกัน คือ

1) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (Initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรงหรือ คอ (Neck) ขึ้นมาที่ระหว่างจุด

สัมผัสของอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานเพิ่มขึ้นอาจเพิ่มขึ้นเป็น 50 – 60% เนื่องจากการที่อนุภาคผงรวมตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง ดังรูปที่ 2.32 (ข)

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

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



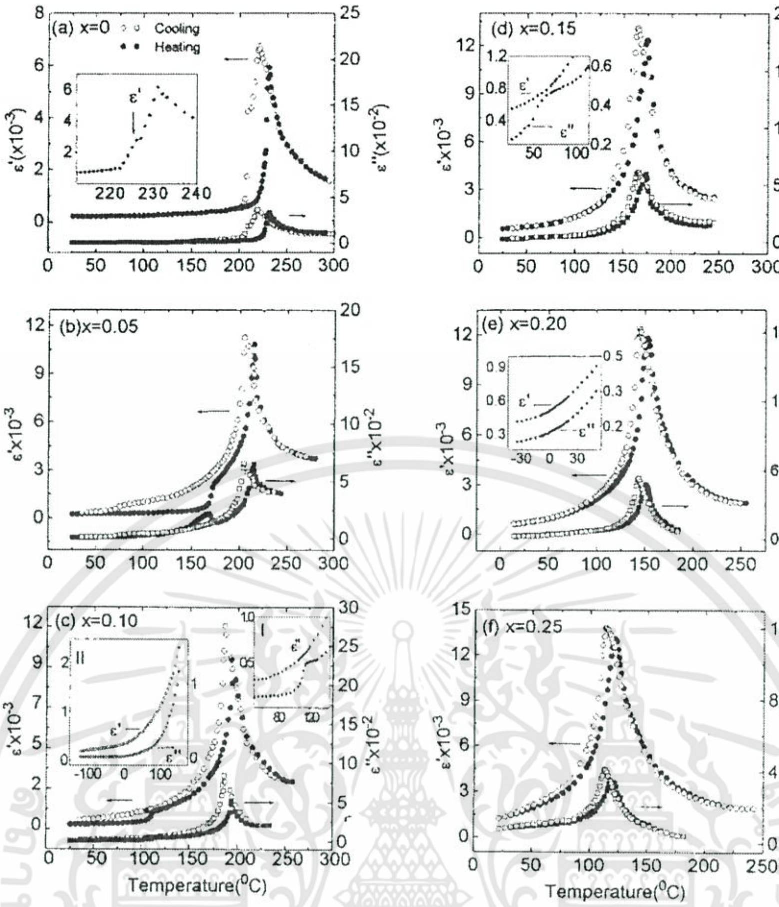
รูปที่ 2.32 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างทางจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์ โดย (ก) อนุภาคผงยึดกันแบบหลวมๆหลังการอัดขึ้นรูป (ข) การซินเตอร์ช่วงต้น (ค) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

2.8 เลดเซอร์โคเนต-เลดไททาเนต-รีแลกเซอร์ (PZ-PT-Relaxor)

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกแต่ละชนิดนั้นมีสมบัติเด่นที่แตกต่างกันออกไป และที่ผ่านมานั้นมีงานวิจัยต่างๆ ที่สนใจการนำเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกมาผสมกันที่สัดส่วนองค์ประกอบใกล้เคียงกับสัดส่วนของบริเวณ MPB เพื่อทำให้มีสมบัติที่โดดเด่นขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาการผสมกันของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแต่ละชนิด โดยใช้ PZ เป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก PT เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติที่สนใจ ส่วนรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่สนใจนั้นมี 3 ระบบ คือ PZnTa PCoN และ PZN โดยจะแบ่งงานวิจัยออกเป็น 2 ส่วนคือ ศึกษาการผสมกันของ PZ-PCoN และ PZ-PZN และศึกษาการผสมกันของ PZ-PT-PZnTa

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผสมของ PZ กับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นยังมีไม่มาก ซึ่งงานวิจัยส่วนมากนั้นจะเป็นการเจือสารบางชนิดที่ตำแหน่ง A (A-site) โดยในปี ค.ศ. 1999 Pokharel และคณะ [45] ได้ทำการเตรียมเซรามิก $(Pb_{1-x}Ba_x)ZrO_3$ หรือ PBZ เมื่อ $x \leq 0.35$ ด้วยวิธีทางเคมี พบว่าเมื่อปริมาณของ Ba เพิ่มขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนเฟสจากออร์โทรอมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอล และที่ $x = 0.15$ จะพบทั้งสองเฟสของออร์โทรอมบิกและรอมโบฮีดรอล และในปีเดียวกัน Pokharel และ Pandey [46] ได้ศึกษาการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น FE ของเซรามิก PBZ ที่เตรียมด้วยวิธีทางเคมี โดยมีการวัดค่าเทียบกับอุณหภูมิขณะเพิ่มและลดอุณหภูมิ พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น FE และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปจนถึงอุณหภูมิคูรี เซรามิก PBZ จะเปลี่ยนจากเฟส FE ไปเป็น PE แต่เมื่อทำการลดอุณหภูมิลงพบว่าจะไม่มีการเปลี่ยนเฟสจาก FE กลับมาเป็น AFE ต่อมาในปี ค.ศ. 2000 Pokharel และ Pandey [47] ได้ศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสจากการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PBZ พบว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น FE และจาก FE ไปเป็น PE นั้น จะลดลงเมื่อปริมาณของ Ba เพิ่มขึ้น และเมื่อปริมาณของ Ba มีมากกว่าร้อยละ 20 โดยโมล จะไม่พบการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น FE แสดงดังรูปที่ 2.33

ต่อมาในปี 2007 ดร.กอบวุฒิ รุจิจนากูล และคณะ [48] ได้ศึกษาผลของ Ba ที่มีต่อการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZ ที่เตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบธรรมดา พบว่าโครงสร้างของเซรามิก PBZ นั้นจะเปลี่ยนจากออร์โทรอมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอลเมื่อมีปริมาณของ Ba ร้อยละ 20 โดยโมลขึ้นไป และจะพบทั้งสองโครงสร้างของออร์โทรอมบิกและรอมโบฮีดรอลเมื่อมี Ba ร้อยละ 15 โดยโมล และพบการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น FE และการเปลี่ยนเฟสจาก FE ไปเป็น PE โดยอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสนั้นจะค่อยๆ ลดลงเมื่อปริมาณของ Ba เพิ่มมากขึ้น โดยการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น FE นั้นจะสามารถวัดได้เมื่อมี Ba ต่ำกว่าร้อยละ 10 โดยโมล แสดงว่าสัดส่วนของเฟส AFE และ FE นั้นจะค่อยๆ ลดลงเมื่อมี Ba เพิ่มขึ้น



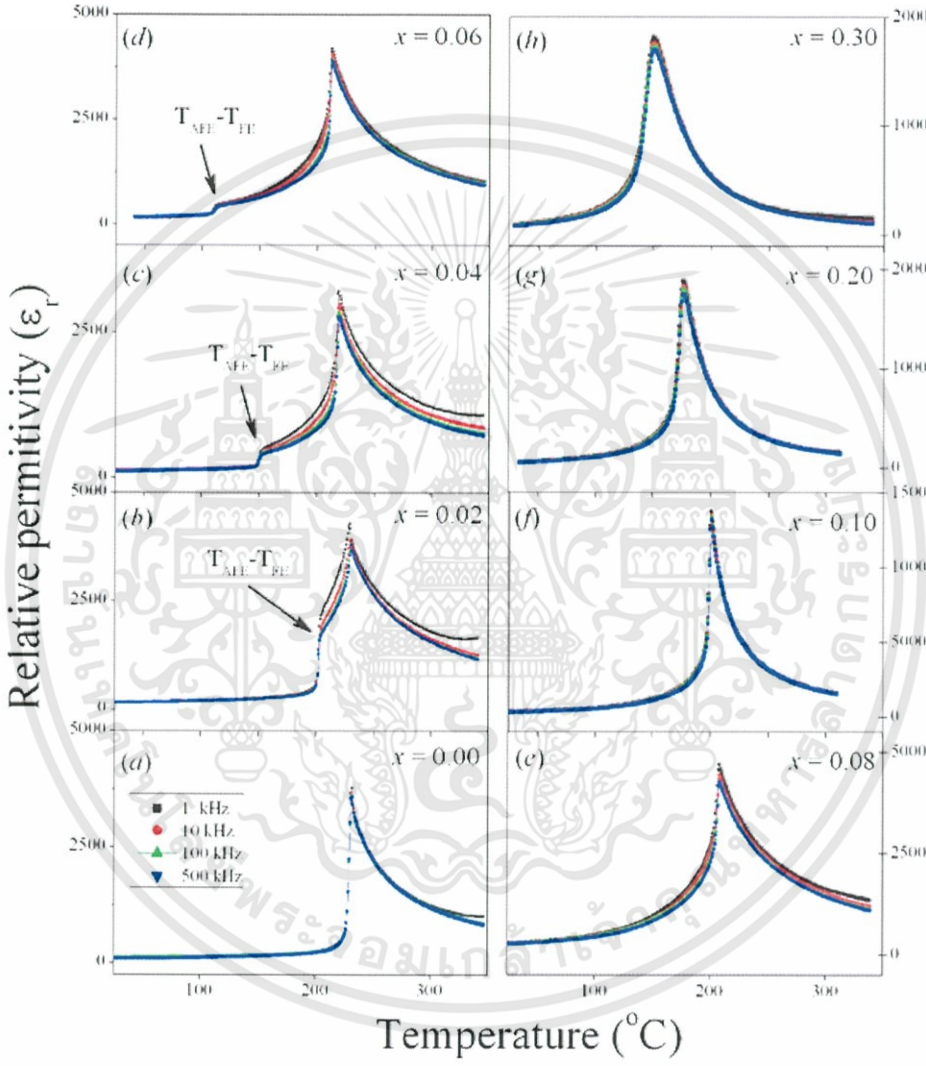
รูปที่ 2.33 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ PBZ [47]

ในปีเดียวกัน ดร.นราธิป วิทยากร และคณะ [49] ได้ทำการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PBZ ที่เตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบธรรมดา โดยพบว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดนั้นจะเพิ่มขึ้นและมีค่าสูงสุดเมื่อปริมาณของ Ba ร้อยละ 20 โดยโมล จากนั้นเมื่อปริมาณของ Ba เพิ่มสูงขึ้นพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะกว้างขึ้นและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดจะค่อยๆ ลดลง

จากนั้น ดร.ธีระชัย บงการณ์ และ ดร.กอบวุฒิ รุจิจนากูล [50] ได้ศึกษาผลของปริมาณ PbO ที่มากเกินพอ ที่มีต่อการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PBZ โดยมีปริมาณของ Ba ร้อยละ 10 โดยโมล ซึ่งเตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบธรรมดา พบว่าปริมาณของ PbO นั้นมีผลต่อการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น FE แต่จะไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนเฟสจาก FE ไปเป็น PE โดยมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น FE สูงขึ้นเมื่อมี PbO ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจะลดลงเมื่อมีปริมาณของ PbO สูงขึ้น

ต่อมา ดร.นราธิป วิทยากร และคณะ [51-53] ได้ศึกษาสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $(1\text{-}x)PbZrO_3\text{-}xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PZ-PNN ที่เตรียมด้วยวิธีโคลัมไบต์ โดยศึกษาเงื่อนไขในการ

เตรียมผงและเซรามิก PZ-PNN ให้มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ พบว่าเมื่อปริมาณของ PNN เพิ่มสูงขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์จะสูงขึ้น และจะมีการเปลี่ยนเฟสจากออร์โทรอมบิกไปเป็นคิวบิกเสมือนเมื่อปริมาณของ PNN เพิ่มสูงขึ้น และเมื่อนำเซรามิก PZ-PNN ที่เตรียมได้ไปวัดสมบัติทางไฟฟ้า พบว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดนั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ PNN เพิ่มสูงขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.34 ส่วนค่าโพลาไรเซชันคงเหลือนั้นจะลดลง

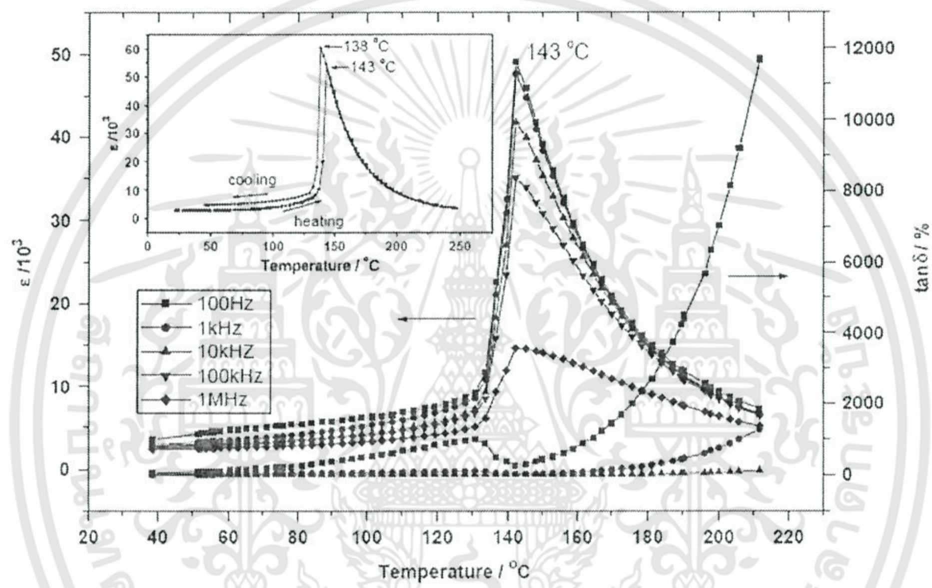


รูปที่ 2.34 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ PZ-PNN [53]

สำหรับสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่นำมาผสมกับ PZ ในงานวิจัยนี้คือ PCoN และ PZN ซึ่งงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารทั้งสองมีดังนี้ ในปี ค.ศ. 1986 Lee และคณะ [54] ทำการศึกษาสารละลายของแข็งในระบบ $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$ หรือ PMN-PCoN-PT-PZ ที่เตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบธรรมดา พบว่ามี $Pb_3Nb_4O_{13}$ ซึ่งเป็นเฟสไพโรคลอร์

เกิดขึ้นเล็กน้อย และโครงสร้างของสารในระบบนี้จะเปลี่ยนจากคิวบิกเสมือนไปเป็นเตตระโกนอล ตามสัดส่วนของ PMN และ PCoN ที่เปลี่ยนไป

และในปี ค.ศ. 2005 Xu และคณะ [55] ได้ทำการศึกษาผลึกของ $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ หรือ PCoN-PT ที่สัดส่วนของ PCoN เป็นร้อยละ 64 โดยโมลที่เตรียมด้วยวิธีบริดจ์แมน (Bridgman method) พบว่าผลึกของ PCoN-PT ที่เตรียมด้วยวิธีนี้มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลและมีอุณหภูมิคูรีประมาณ 143 °C โดยค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดของ PCoN-PT ที่เตรียมได้นี้มีค่าประมาณ 4,000 ที่ความถี่ 10 kHz แสดงดังรูปที่ 2.35 และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของผลึกในระบบ PCoN-PT นั้นประมาณร้อยละ 5 ที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 2.35 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ PCoN-PT [55]

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

สำหรับ PZN นั้น ในปีค.ศ. 2000 Zhu และคณะ [56] ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของสารในระบบ $(0.85\text{-}x)Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.15BaTiO_3$-$xPbTiO_3$ หรือ PZN-BT-PT ด้วยวิธีโคลัมไบต์ พบว่าเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารจะขึ้นกับความถี่ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารประเภทรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วนวงวนฮิสเทอรีซิสของ PZN-BT-

PT ที่ได้นั้นจะมีค่าโพลาไรเซชันคงเหลือและค่าสนามบังคับ (E_c) ลดลงเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้น และในสัดส่วนองค์ประกอบเดียวกันค่าสนามบังคับจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

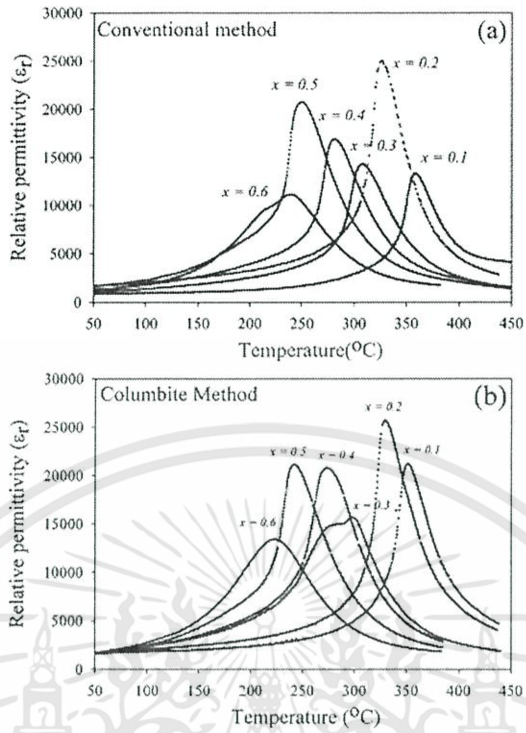
ต่อมา Yoo และคณะ [2] ได้ศึกษาสมบัติของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก $Pb[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.07}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_a(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{1-0.070a}]O_3$ หรือ PMN-PZN-PZT ที่เตรียมด้วยวิธีมิกออกไซด์แบบธรรมดาในปี ค.ศ. 2006 พบว่าจะมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลและค่า c/a จะลดลงเมื่อมีปริมาณของ PZN เพิ่มขึ้น ส่วนอุณหภูมิที่ใช้ในการซินเตอร์ให้เซรามิกมีความหนาแน่นสูงนั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มขึ้น และพบว่าเซรามิก PMN-PZN-PZT นี้มีค่า k_p = 0.536

และในปี ค.ศ. 2007 Gan และคณะ [57] ได้ศึกษาการเตรียมเซรามิก $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbZrO_3$-$PbTiO_3$ หรือ PNN-PZN-PMN-PZ-PT ด้วยวิธีโคลัมไบต์ โดยใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์ประมาณ 850-900 °C พบว่าอุณหภูมิในการซินเตอร์นั้นจะขึ้นกับสัดส่วนองค์ประกอบของสาร โดยมีค่า d_{33} สูงสุดเท่ากับ 393 pC/N ที่สัดส่วนองค์ประกอบ 0.1PNN-0.3PZN-0.15PMN-0.1PZ-0.3PT ซึ่งใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์เท่ากับ 900°C

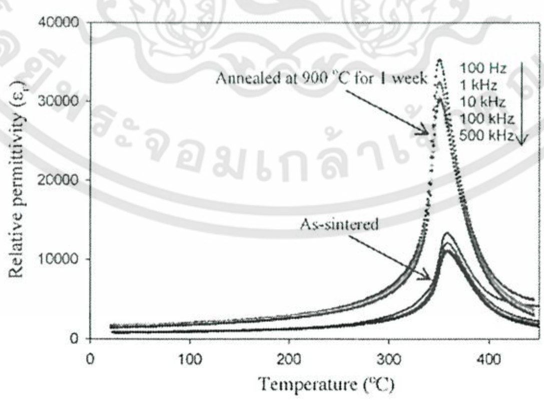
ในปี ค.ศ. 1971 Jaffe และคณะ [14] ได้ทำการศึกษาการผสมกันระหว่าง PZ และ PT ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ได้สารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติที่เรียกว่า PZT และพบบริเวณ MPB ที่เหมาะสมที่สัดส่วนของ Zr : Ti เป็น 52 : 48 ซึ่งให้สมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมาก และมีการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบฮีดรอลไปเป็นเตตระโกนอล ซึ่งต่อมา PZT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

ในปี ค.ศ. 2006 Zeng และคณะ [58] ได้เตรียมเซรามิกในระบบ PZN-PZT ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบธรรมดา โดยเติม ZnO ในปริมาณที่มากเกินพอ และมีการเจือแลนทานัม (La) ลงไปในระบบด้วย พบว่าการเติม ZnO ในปริมาณที่มากเกินพอนั้นจะช่วยลดการเกิดเฟสไพโรคลอร์ได้ และทำให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงขึ้นอีกด้วย ในขณะที่การเจือ La ลงไปนั้นจะส่งผลให้ค่าสภาพยอมสัมพทธ์ลดลง

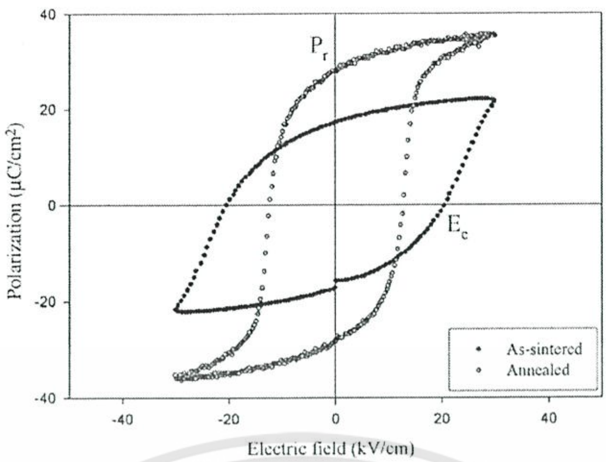
และในปีเดียวกันนี้ ดร.นราธิป วิทยากร และคณะ [1, 4, 15, 59] ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบการเตรียมเซรามิก PZT-PZN จากวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบธรรมดา และวิธีโคลัมไบต์ พบว่าการเตรียมเซรามิก PZT-PZN ด้วยวิธีแบบโคลัมไบต์นั้นจะให้สมบัติที่ดีกว่า และพบบริเวณ MPB ที่ $x \approx 0.2$ และ $x \approx 0.5$ (x คือสัดส่วนของ PZN) แสดงในรูปที่ 2.36 ส่วนค่า d_{33} สูงสุด และ k_p สูงสุดที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.3$ นั้นมีค่า >600 pC/N และ ∼0.7 ตามลำดับ จากนั้นได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบผลของเซรามิก PZT-PZN ที่ผ่านการซินเตอร์แบบธรรมดา และเซรามิก PZT-PZN ที่นำไปทำการแอนนีล (Annealing) พบว่าเซรามิกที่ผ่านการแอนนีลนั้นจะมีสมบัติที่ดีขึ้น โดยค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZT-PZN นั้นจะเพิ่มขึ้นจาก 13,000 ไปเป็น 35,000 ที่ความถี่ 1 kHz ดังแสดงในรูปที่ 2.37 และค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (P_r) นั้นก็เพิ่มขึ้นด้วย แสดงในรูปที่ 2.38



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



รูปที่ 2.37 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZT-PZN ที่ซินเตอร์แบบธรรมดาและผ่านการแอนนีล [15]



รูปที่ 2.38 ลักษณะวงวนฮีเทอรีซิสของเซรามิก 0.9PZT-0.1PZN ที่ซินเตอร์แบบธรรมดา และผ่านการแอนนีล [15]

เนื่องจาก Nb และ Ta นั้นเป็นธาตุในหมู่เดียวกัน มีประจุและมีรัศมีไอออนเท่ากัน จึงคาดว่าถ้าทำการผสมกันระหว่าง PZT และ PZnTa แล้ว น่าจะได้เซรามิกที่มีสมบัติเด่นเช่นกัน โดยเมื่อปี ค.ศ. 2003 Jee-Su Kim และคณะ [60] ได้ทำการเตรียมเซรามิกในระบบ PZnTa-PT ด้วยวิธีสังเคราะห์ตำแหน่ง B (B-site precursor method) พบว่าสามารถเตรียมเซรามิก PZnTa-PT ให้เป็นเฟสเดี่ยวของเพอรอฟสไกต์ได้เมื่อมีปริมาณของ PT ร้อยละ 60 โดยโมลขึ้นไป และมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล ซึ่งจะมีปริมาตรของหน่วยเซลล์เพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณของ PZnTa เพิ่มมากขึ้น และมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดประมาณ 18,500 ที่ความถี่ 1 kHz โดยมีปริมาณของ PZnTa ร้อยละ 30 โดยโมล

ต่อมาในปี ค.ศ. 2005 Jung-A Lee และ Nam-Kyoung Kim [61] ได้ทำการเตรียมเซรามิกในระบบ $Pb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$-$Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ หรือ PZnTa-PFN ด้วยวิธีสังเคราะห์ตำแหน่ง B พบว่าสามารถเตรียมเฟสเดี่ยวของเพอรอฟสไกต์ได้เมื่อมีปริมาณของ PFN ร้อยละ 80 โดยโมล ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์นั้นจะลดลงเมื่อปริมาณของ PZnTa เพิ่มสูงขึ้น

และต่อมาในปี ค.ศ. 2006 Jee-Su Kim และ Nam-Kyoung Kim [62] ได้เตรียมเซรามิกในระบบ $Pb[(Zn_{1/3}Ta_{2/3})_{0.8-x}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.2}Ti_x]O_3$ ด้วยวิธีสังเคราะห์ตำแหน่ง B พบว่าสามารถเตรียมเฟสเดี่ยวของเพอรอฟ สไกต์ได้เมื่อมีปริมาณของ $x \geq 0.4$ และมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล ซึ่งปริมาตรของหน่วยเซลล์จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ PZnTa เพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดนั้นเท่ากับ 24,500 เมื่อ $x = 0.6$

บทที่ 3
การวิจัยและการดำเนินงาน

บทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย โดยแบ่งงานวิจัยออกเป็น 3 ส่วน ดังนี้ 1. การเตรียมเซรามิกในระบบเลดเซอร์โคเนต-เลดโคบอลต์ไนโอเบต ($(1-x)PbZrO_3-xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PZ-PCoN) เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.0 0.02 0.04 0.06 0.08 0.1 0.2 และ 0.3 2. การเตรียมเซรามิกในระบบเลดเซอร์โคเนต-เลดซิงค์ไนโอเบต ($(1-x)PbZrO_3-xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PZ-PZN) เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.0 0.02 0.04 0.06 0.08 0.1 0.2 และ 0.3 และ 3. การเตรียมเซรามิกในระบบเลดเซอร์โคเนตไททาเนต-เลดซิงค์แทนทาเลต ($(1-x)Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3-xPb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ หรือ PZT – PZnTa) เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 โดยเซรามิกทั้งสามระบบนี้จะเตรียมด้วยกระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรไมต์ และจะกล่าวถึงขั้นตอนการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (Crystal structure) สมบัติทางกายภาพ (Physical properties) การเปลี่ยนเฟส (Phase transition) สัณฐานวิทยา (Morphology) และสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical properties) ของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยมีรายละเอียดเกี่ยวกับสารเคมี วัสดุอุปกรณ์ กระบวนการเตรียม และการหาลักษณะเฉพาะดังแสดงตามลำดับต่อไปนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. เลดออกไซด์ (PbO) ความบริสุทธิ์ร้อยละ $\geq$ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
2. เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
3. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0-100.5 ผลิตโดยบริษัท Sigma–Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
4. ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ความบริสุทธิ์มากกว่าร้อยละ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
5. โคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.8 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
6. แทนทาลัมเพนตะออกไซด์ (Ta_2O_5) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Riedel-deHaën ประเทศเยอรมัน
7. ไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
8. เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน

9. โพลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
10. ผงอะลูมินา (Al_2O_3) ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส
11. กาวเงิน (Silver paste) ผลิตโดยบริษัท Heraeus รุ่น C1000

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. กระป๋องพลาสติกพร้อมฝาปิด
2. ลูกบดอิตเทรียมสเตบิไลซ์เซอร์โคเนีย (Yttrium stabilized zerconia) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 และ 5 มิลลิเมตร อย่างละ 250 กรัม
3. กระดาษฟอยล์ (Foil)
4. บีกเกอร์ขนาด 50 100 500 และ 1000 มิลลิลิตร
5. แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (Magnetic bar) ขนาด 5 เซนติเมตร
6. ช้อนตักสาร
7. เทปกาว
8. ตะแกรง
9. ถ้วยอะลูมินาสำหรับเผาสาร(Alumina crucible) พร้อมฝาปิด
10. โกร่งบดสาร (Agate mortar)
11. กระดาษทรายน้ำเบอร์ 600 800 และ 1000
12. เวอร์เนีย
13. เตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
14. แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูป ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 เซนติเมตร
15. เครื่องอัดไฮโดลิก ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
16. เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
17. ชุดวัดความหนาแน่น
18. เครื่องบดย่อยผสมสารแบบบดย้อยด้วยลูกบอล(Ball – milling)
19. เครื่องขัดสาร (Grinder – polisher)
20. ตู้อบสารอุณหภูมิประมาณ 200 °C ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
21. เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอนาไลซีส (Differential thermal analysis หรือ DTA) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น DTA 7
22. เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอรีมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter หรือ DSC) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer
23. เครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X – ray difractometer หรือ XRD) ผลิตโดยบริษัท Siemens รุ่น D8 Advance

24. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope หรือ SEM) LEO รุ่น LEO 1455 VP
25. เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) ผลิตโดยบริษัท Horiba Jobin Yvon รุ่น T64000
26. เครื่องไดลาโตมิเตอร์ (Dilatometer) ผลิตโดยบริษัท Netzsch รุ่น DIL 402 PC
27. เครื่อง LCR meter ผลิตโดยบริษัท Agilent รุ่น 4284A (20 Hz – 1 MHz)
28. ชุดอุปกรณ์ สำหรับการวัดวงวนฮิสเทอรีซิส (Hysteresis measurement set-up) ผลิตโดยบริษัท Radiant รุ่น RT66B
29. เตาเผาไฟฟ้าอุณหภูมิสูง ผลิตโดยบริษัท Nabertherm
30. เครื่องอัลตราโซนิก ผลิตโดยบริษัท Fight

3.3 กระบวนการเตรียมผง

3.3.1 กระบวนการเตรียมผง PZ – PCoN

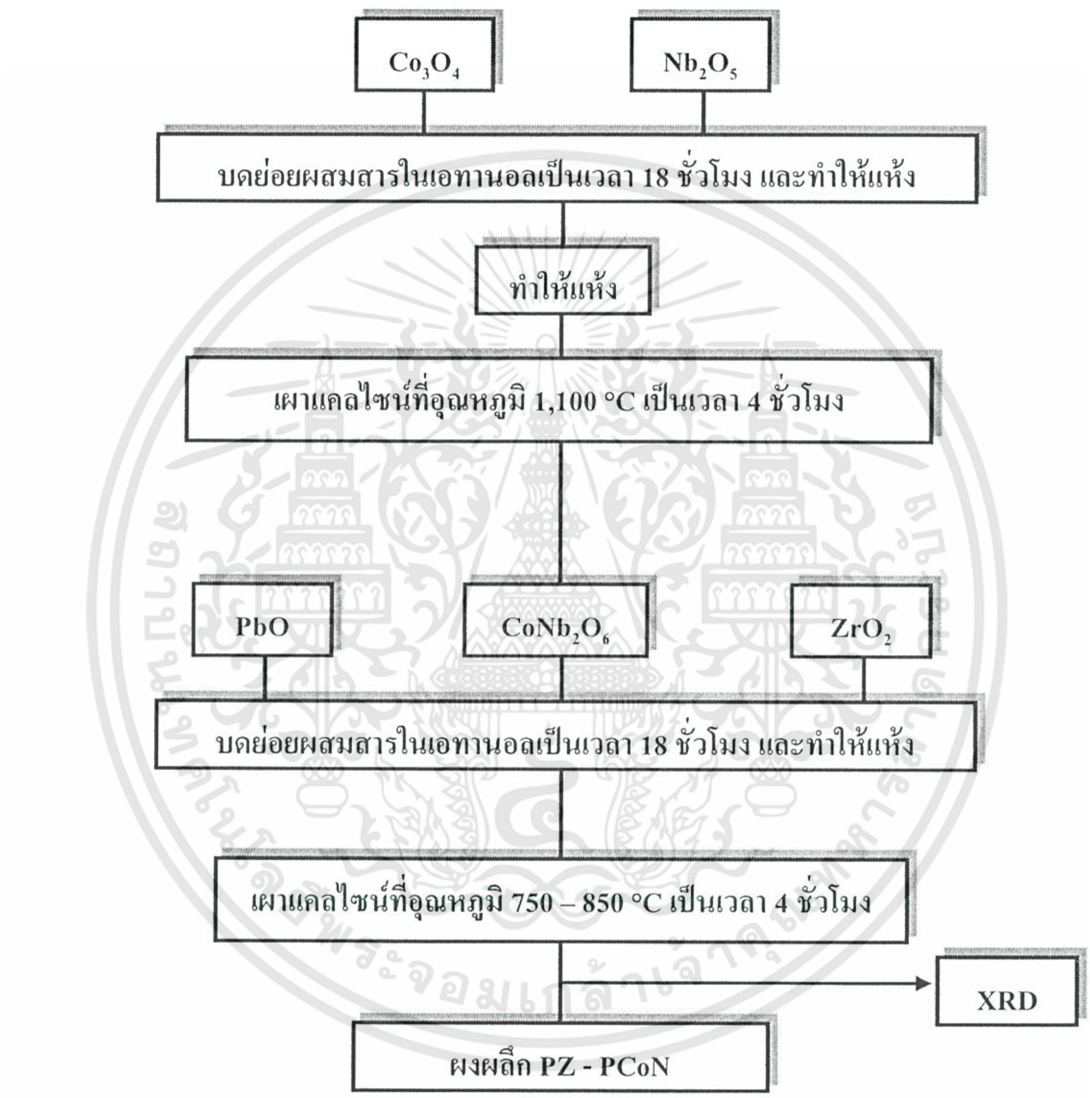
ทำการเตรียมผง (*1-x*)PZ – *x*PCoN (ดังรูปที่ 3.1) โดยเริ่มจากการเตรียมผงโคบอลต์ไนโอเบต ($CoNb_2O_6$) ที่มีโครงสร้างเป็นโคลัมไบต์ จากสารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูง ได้แก่ Co_3O_4 และ Nb_2O_5 ดังสมการเคมีที่ 3.1

$$2Co_3O_{4\,(s)} + 6Nb_2O_{5\,(s)} \longrightarrow 6CoNb_2O_{6\,(s)} + O_{2\,(g)} \tag{3.1}$$

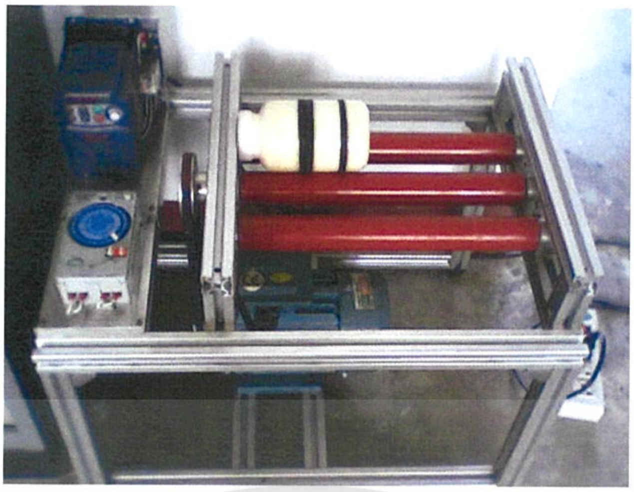
โดยเริ่มจากการชั่งสารตั้งต้นตามสัดส่วนที่ต้องการ แล้วนำมาใส่ในกระป๋องพลาสติก ที่บรรจุด้วยลูกบอลเติมเอทานอลลงไปเพื่อช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปบดย่อยผสมสารด้วยเครื่องบดย่อยผสมสาร (Ball – milling) ดังรูปที่ 3.2 เป็นเวลานาน 18 ชั่วโมง ทำให้แห้งด้วยเตาแผ่นให้ความร้อนพร้อมกับกวนผสมสารด้วยแท่งแม่เหล็ก นำไปอบให้แห้งสนิท จากนั้นนำผงผสมที่ได้ใส่ในถ้วยอะลูมินาปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1,100 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5 ° C/นาที จากนั้นนำผง $CoNb_2O_6$ ที่ได้จากการเผาแคลไซน์แล้วมาตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เพื่อยืนยันการเกิดโครงสร้างโคลัมไบต์โดยสมบูรณ์ของ $CoNb_2O_6$ จากนั้นนำมาผสมกับ PbO และ ZrO_2 ตามสัดส่วนที่ต้องการดังสมการเคมีที่ 3.2 ด้วยเครื่องบดย่อยผสมสารเป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นนำผงผสมที่ได้ไปทำการเผาแคลไซน์ที่ช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสม (750 – 850 °C) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 20 °C/นาที โดยอาศัยแผนผังการแคลไซน์ดังแสดงในรูปที่ 3.3 และนำผงที่ได้ไปทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เพื่อยืนยันการเกิดของเฟสเพอรอพสไกด์อย่างสมบูรณ์

$$PbO_{(s)} + (1-x)/2\ ZrO_{2\,(s)} + (x/3)\ CoNb_2O_{6\,(s)} \longrightarrow (1\text{-}x)PbZrO_3\text{-}xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_{3\,(s)} \tag{3.2}$$

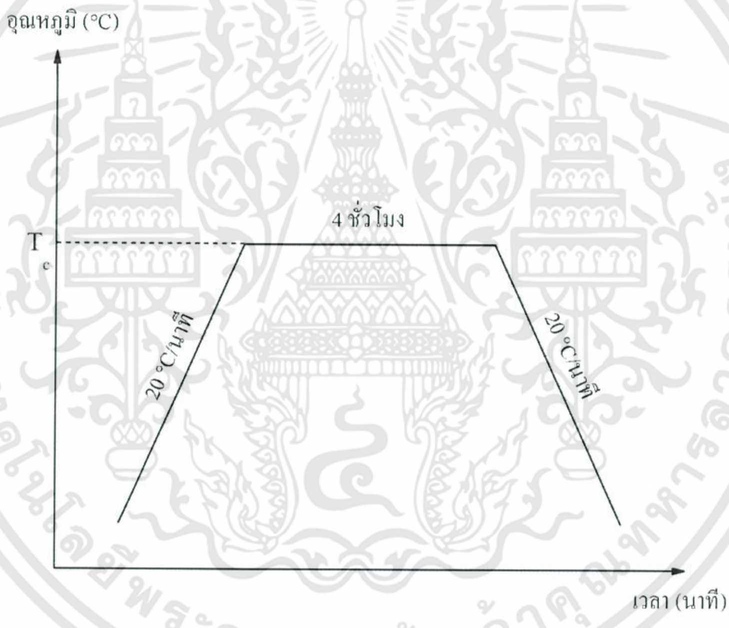
เมื่อ x คือสัดส่วนโดยโมลที่ 0.0 0.02 0.04 0.06 0.08 0.1 0.2 และ 0.3



รูปที่ 3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผง PZ –PCoN



รูปที่ 3.2 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบบดย่อยด้วยลูกบด

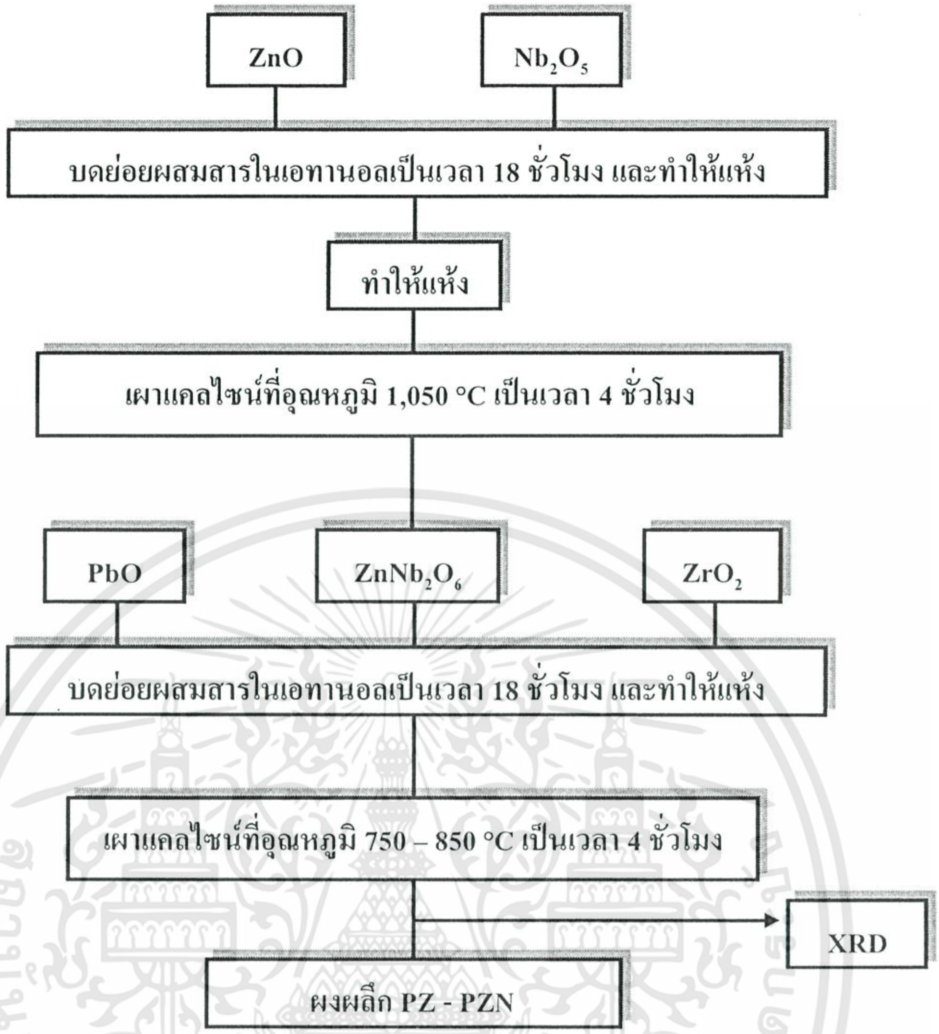


รูปที่ 3.3 แผนผังแสดงการเผาแคลไซน์ (T_c คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์)

3.3.2 กระบวนการเตรียมผง PZ – PZN

ทำการเตรียมผง (*1-x*)PZ – *x*PZN (ดังรูปที่ 3.4) โดยเริ่มจากการเตรียมผงซิงค์ไนโอเบต ($ZnNb_2O_6$) ที่มีโครงสร้างเป็นโคลัมไบต์ จากสารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูง ได้แก่ ZnO และ Nb_2O_5 ดังสมการเคมีที่ 3.3

$$ZnO_{(s)} + Nb_2O_{5\,(s)} \longrightarrow ZnNb_2O_{6\,(s)} \qquad (3.3)$$



รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผง PZ –PZN

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

$$PbO_{(s)} + (1-x)/2\ ZrO_{2\,(s)} + (x/3)\ ZnNb_2O_{6\,(s)} \longrightarrow (1\text{-}x)PbZrO_3\text{-}xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_{3\,(s)} \quad (3.4)$$

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

3.3.3 กระบวนการเตรียมผง PZT – PZnTa

ทำการเตรียมผง $(1\text{-}x)$PZT – xPZnTa (ดังรูปที่ 3.5) โดยเริ่มจากการเตรียมผงเซอร์โคเนียมไททาเนต ($ZrTiO_4$) ที่มีโครงสร้างเป็นวูลแฟรไมต์ และผงซิงค์แทนทาเลต ($ZnTa_2O_6$) ที่มีโครงสร้างเป็นโคลัมไบต์ จากสารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูง ได้แก่ ZrO_2 TiO_2 ZnO และ Ta_2O_5 ดังสมการเคมีที่ 3.5 และ 3.6

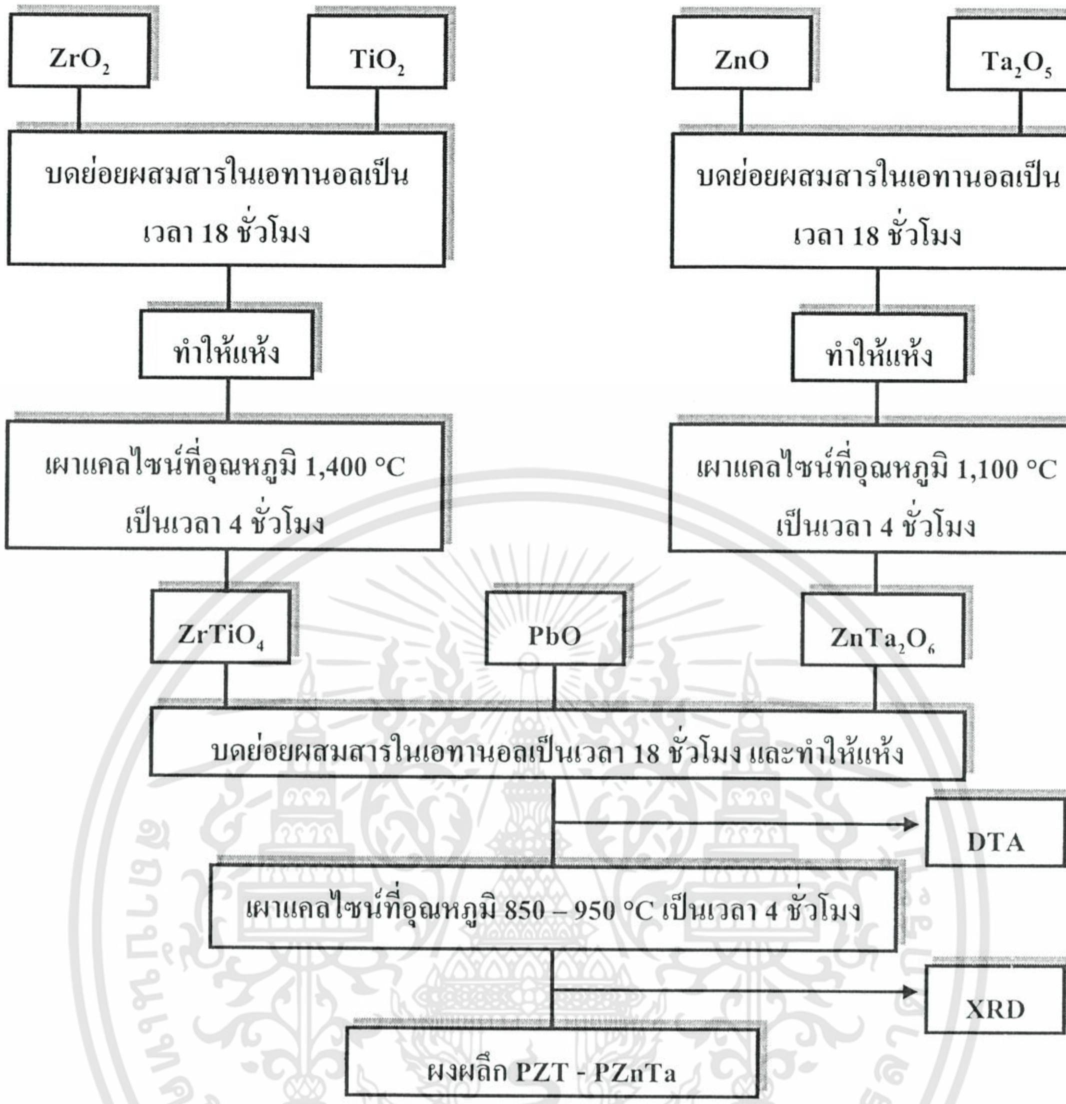
$$ZrO_{2\,(s)} + TiO_{2\,(s)} \longrightarrow ZrTiO_{4\,(s)} \quad (3.5)$$

$$ZnO_{(s)} + Ta_2O_{5\,(s)} \longrightarrow ZnTa_2O_{6\,(s)} \quad (3.6)$$

โดยเริ่มจากการชั่งสารตั้งต้นตามสัดส่วนที่ต้องการ แล้วนำมาใส่ในกระป๋องพลาสติก ที่บรรจุด้วยลูกบอลเติมเอทานอลลงไปเพื่อช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปบดย่อยผสมสารด้วยเครื่องบดย่อยผสมสาร ดังรูปที่ 3.2 เป็นเวลานาน 18 ชั่วโมง ทำให้แห้งด้วยเตาแผ่นให้ความร้อนพร้อมกับกวนผสมสารด้วยแท่งแม่เหล็ก นำไปอบให้แห้งสนิท จากนั้นนำผงผสมที่ได้ใส่ในถ้วยอะลูมินาปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1,400 °C และ 1,100 °C สำหรับ $ZrTiO_4$ และ $ZnTa_2O_6$ ตามลำดับ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 20 °C/นาที จากนั้นนำผง $ZrTiO_4$ และ $ZnTa_2O_6$ ที่ได้จากการเผาแคลไซน์แล้วมาผสมกับเลดออกไซด์ (PbO) ตามสัดส่วนที่ต้องการดังสมการเคมีที่ 3.7 ด้วยเครื่องบดย่อยผสมสารเป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นแบ่งไปทดสอบด้วยเครื่อง DTA เพื่อหาช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ แล้วจึงนำผงผสมที่ได้ไปทำการเผาแคลไซน์ที่ช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสม (850 – 950 °C) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 20 °C/นาที และนำผงที่ได้ไปทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เพื่อยืนยันการเกิดของเฟสเพอรอฟสไกต์อย่างสมบูรณ์

$$PbO_{(s)} + (1-x)/2\ ZrTiO_{4\,(s)} + (x/3)\ ZnTa_2O_{6\,(s)} \longrightarrow (1\text{-}x)Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3\text{-}xPb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_{3\,(s)} \quad (3.7)$$

เมื่อ x คือสัดส่วนโดยโมลที่ 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5

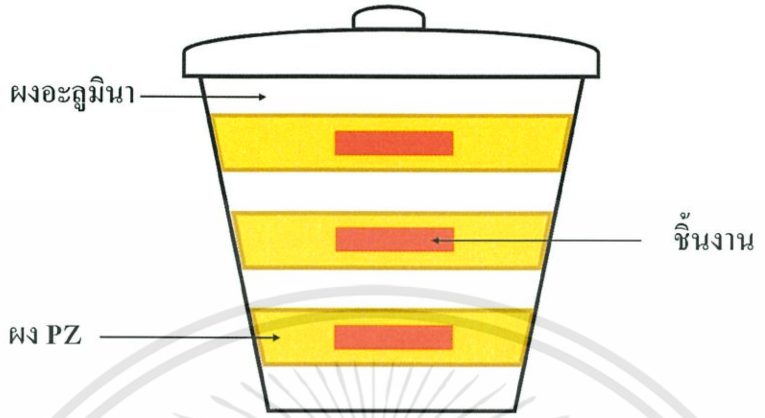


รูปที่ 3.5 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผง PZT -PZnTa

3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก

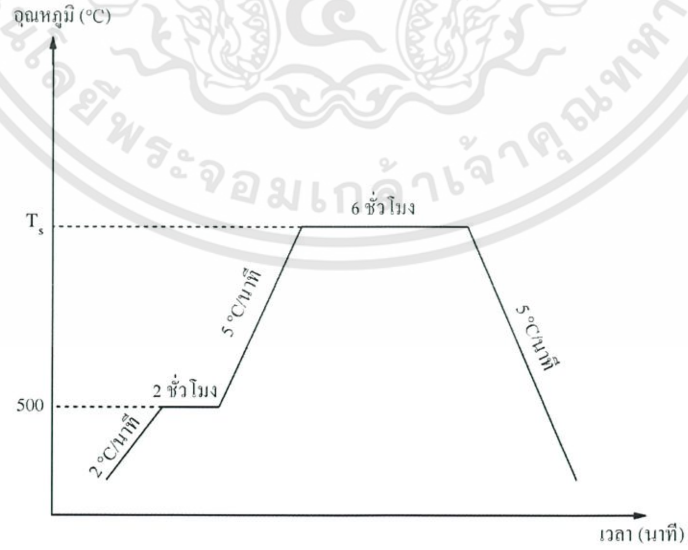
ทำการเตรียมเซรามิกโดยนำผงที่เตรียมได้มาทำการขึ้นรูปด้วยการอัด (Pressing) ให้ชิ้นงานมีลักษณะเป็นแผ่นกลม (Disc) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร โดยแบ่งผงที่เตรียมได้มาประมาณ 1.5 กรัม ผสมกับ PVA ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักเพื่อเป็นตัวประสาน (Binder) ให้ผงเกาะกันได้ดีขึ้น ทำการอัดในแม่พิมพ์โลหะด้วยเครื่องอัดในระบบไฮโดรลิกด้วยความดัน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

ไหลเวียนของความร้อนเข้าสู่ชิ้นงานเท่าๆ กันในทุกทิศทาง และนั้นปิดฝาถ้วยอะลูมินาให้สนิท ดังแสดงในรูป 3.6 จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1,150 – 1,250 °C เป็นเวลานาน 6 ชั่วโมง



รูปที่ 3.6 แสดงการจัดเรียงชิ้นงานในถ้วยอะลูมินาสำหรับการเผาซินเตอร์

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



รูปที่ 3.7 แผนผังแสดงการเผาซินเตอร์ (T_s คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์)

3.5 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน

3.5.1 วิธีดิฟเฟอร์เรนเชียลเทอร์มอลอนาไลซีส (DTA)

ทำการทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ เพื่อเป็นประโยชน์สำหรับการเลือกช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ เพราะเมื่อมีการเกิดปฏิกิริยาเคมี การเปลี่ยนเฟส หรือการเปลี่ยนสถานะของสาร จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนเกิดขึ้นโดยสามารถตรวจสอบได้โดยวิธี DTA เมื่อพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาจากสมการเคมีข้างต้นพบว่าสารตั้งต้นจะต้องดูดพลังงานเข้าไปเพื่อสลายพันธะระหว่างไอออนบวกกับไอออนลบ เมื่อมีการดูดพลังงานจะทำให้สารมีอุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่าสารอ้างอิง ทำให้เกิดผลต่างของอุณหภูมิโดยสังเกตได้จากพีคที่สูงขึ้น (Exothermic peak) และเมื่อสารทำปฏิกิริยากันสมบูรณ์ สารตัวอย่างจะมีการคายพลังงานออกมา (Endothermic peak) โดยทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิในช่วง 50 – 1,400°C ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ 10°C/นาที ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน (N_2) โดยมีอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนอยู่ที่ 20 มิลลิลิตร/นาที

3.5.2 วิธีดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอรีมิเตอร์ (DSC)

ทำการทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เตรียมได้ โดยทำการวัดกระแสความร้อน (heat flow) จากการเปลี่ยนแปลงความร้อนของวัสดุเทียบกับอุณหภูมิ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้จะเกี่ยวข้องกับกระบวนการดูดหรือคายความร้อน หรือการเปลี่ยนแปลงความจุความร้อน เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เพราะวัสดุที่มีสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีการเปลี่ยนเฟสอย่างฉับพลันเมื่อได้รับพลังงานที่เหมาะสม โดยมีการดูดพลังงานเพื่อใช้ในการเปลี่ยนเฟส และเมื่อมีการดูดพลังงานจะทำให้สารตัวอย่างมีอุณหภูมิสูงกว่าสารอ้างอิง ทำให้เกิดผลต่างของอุณหภูมิซึ่งจะได้พีคที่สูงขึ้น (Exothermic peak) และเมื่อสารตัวอย่างเกิดการเปลี่ยนเฟสโดยสมบูรณ์แล้วจะมีการคายพลังงานออกมา ซึ่งสังเกตได้จากพีคที่ลดต่ำลง (Endothermic peak) โดยทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิในช่วง 50 – 300 °C ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ 10 °C/นาที ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน (N_2) โดยมีอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนอยู่ที่ 20 มิลลิลิตร/นาที

3.5.3 การตรวจสอบการขยาดตัวเนื่องจากความร้อนของเซรามิก

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

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

3.6 การตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

นำสารตัวอย่างที่ได้จากการแคลไซน์และการเผาซินเตอร์ ไปทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวัฏภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยปกติผลึกจะมีลักษณะการเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้น ๆ ซึ่งลักษณะการเรียงตัวนี้จะแตกต่างกันไปในผลึกแต่ละชนิดซึ่งเป็นค่าเฉพาะตัว เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกจะทำให้เกิดการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์จากชุดระนาบเหล่านี้ โดยเป็นไปตามกฎของแบรก (Bragg's law) ซึ่งจะสามารถหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ โดยอาศัยสมการที่ 3.8

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{3.8}$$

เมื่อ
- d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก hkl
- θ คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
- n คือ เลขจำนวนเต็มใดๆ (n = 1, 2, 3, ……)
- λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ได้จากเป้าทองแดงมีค่า1.54056 Å

โดยสภาวะในการวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ

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

Step size	0.02 องศา
Time step	1 วินาที

ข้อมูลที่ได้จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สามารถนำมาใช้หาองค์ประกอบทางเคมี หรือโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้ นอกจากนั้นยังสามารถทำการคำนวณหาปริมาณของเฟสหลักซึ่งมีโครงสร้างเป็นเพอรอพสไกต์ที่เกิดขึ้นในเชิงเปรียบเทียบกับเฟสแปลกปลอม โดยอาศัยสมการที่ 3.9 [22]

$$\text{ปริมาณของเฟสหลัก (\%wt)} = \frac{I_{perov.} \times 100}{I_{perov.} + I_{pyro.}} \tag{3.9}$$

เมื่อ I_{perov} คือ ความเข้มสูงสุดของพีค XRD ของเฟสเพอรอพสไกต์

I_{pyro} คือ ความเข้มสูงสุดของพีค XRD ของเฟสแปลกปลอม

3.7 การตรวจสอบองค์ประกอบหลักด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

นำสารตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์แล้วไปตรวจสอบองค์ประกอบหลักด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี ซึ่งรามานสเปกโทรสโกปีนั้นเป็นเทคนิคที่วัดการกระเจิงของแสง ถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1928 โดย C. V. Raman เกิดเนื่องจากการชนกันระหว่างโฟตอนกับโมเลกุลของสารตัวอย่าง ถ้าพลังงานของโฟตอนนั้นตรงกับพลังงานที่แตกต่างกันระหว่างระดับชั้นต่างของโมเลกุลของสารตัวอย่าง โฟตอนนั้นจะมีการดูดกลืนพลังงานทำให้โมเลกุลของสารตัวอย่างนั้นเปลี่ยนไปอยู่ในระดับชั้นที่สูงขึ้น ซึ่งในการชนกันระหว่างโฟตอนกับโมเลกุลนั้นจะเกิดกระเจิงของโฟตอนนั่นคือทิศทางการเคลื่อนที่ของโฟตอนนั้นเปลี่ยนไป ซึ่งในการชนกันนี้จะเกิดการแลกเปลี่ยนพลังงานระหว่างโมเลกุลกับโฟตอนบางส่วน ส่งผลให้พลังงานของการกระเจิงของโฟตอนนั้นมีการเพิ่มขึ้นหรือลดลง ซึ่งเรียกว่า ผลรามาน (Raman effect) โดยแสดงผลออกมาเป็นรามานสเปกตรัม ซึ่งพลังงานของการสั่นของพันธะระหว่างโลหะกับลิแกนด์นั้นจะอยู่ในช่วงเลขคลื่นที่เป็น Raman active จึงใช้เป็นใช้เป็นข้อมูลสำหรับหาองค์ประกอบสูตรโครงสร้าง และความมีเสถียรภาพของสารประกอบเชิงซ้อนได้ [63-68]

โดยสภาวะในการวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ

อุณหภูมิในการวิเคราะห์	25 °C
เลขคลื่นเริ่มต้น - สิ้นสุด	50 – 1000 cm^{1-}

3.8 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ

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

ทำการหาค่าความหนาแน่นของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยอาศัยหลักการของอาร์คีมีดิส ที่กล่าวไว้ว่า "เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลว จะมีแรงพยุงที่เกิดขึ้นบนของแข็งนั้นโดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับน้ำหนักของๆเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง" โดยนำเซรามิกที่เตรียมได้นำมาต้มในน้ำกลั่นโดยให้น้ำกลั่นท่วมเม็ดเซรามิกจนกระทั่งไม่มีฟองอากาศเกิดขึ้น เพื่อให้น้ำเข้าไปแทนที่อากาศที่อยู่ในรูพรุนของเม็ดเซรามิก จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง แล้วทำการชั่งน้ำหนักเม็ดเซรามิกที่อิ่มน้ำโดยการแทนที่ของน้ำ เป็น W_1 จากนั้นนำเม็ดเซรามิกไปอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปชั่งหาน้ำหนักในอากาศเป็น W_2 แล้วจึงทำการคำนวณหาค่าความหนาแน่นดังสมการที่ 3.10 [65]

$$\rho = \frac{W_2 \cdot \rho_1}{W_2 - W_1} \tag{3.10}$$

เมื่อ ρ คือ ความหนาแน่นของเซรามิก (มีหน่วยเป็น กรัม/ ซ.ม.^{3})
W_1 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งได้ในน้ำ (มีหน่วยเป็นกรัม)
W_2 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งได้ในอากาศ (มีหน่วยเป็นกรัม)
ρ_1 คือ ความหนาแน่นของน้ำ ณ อุณหภูมิที่วัด(มีหน่วยเป็นกรัม/ ซ.ม.^{3})

นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎีได้จากสมการที่ 3.11

$$\%TD = \frac{\rho}{\rho_{TD}} \times 100 \tag{3.11}$$

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

3.8.2 การหาค่าการหดตัวของเซรามิกหลังการเผาซินเตอร์ (Firing shrinkage)

หลังจากทำการเผาซินเตอร์เซรามิก แล้วนำชิ้นงานมาตรวจวัดการหดตัวของเซรามิก หลังเผาในรูปของการหดตัวเชิงปริมาตร (Volume Shrinkage) โดยคำนวณหาจากปริมาตรของชิ้นงานก่อนและหลังการเผาซินเตอร์โดยอาศัยสมการที่ 3.12

$$V = \pi r^2 \times d \tag{3.12}$$

เมื่อ V คือ ปริมาตรของเม็ดเซรามิก(มีหน่วยเป็น ซ.ม.^{3})

r คือ รัศมีของเม็ดเซรามิก(มีหน่วยเป็น ซ.ม.)

d คือ ความหนาของเม็ดเซรามิก(มีหน่วยเป็น ซ.ม.)

จากนั้นนำปริมาตรหลังการเผาซินเตอร์ (V_2) มาเปรียบเทียบกับปริมาตรก่อนการเผาซินเตอร์ (V_1) เพื่อคำนวณหาร้อยละการหดตัวของเซรามิก โดยอาศัยสมการที่ 3.13

$$s = \frac{(V_1 - V_2)}{V_1} \times 100 \tag{3.13}$$

เมื่อ s คือ ร้อยละการหดตัวของเซรามิก

V_1 และ V_2 คือ ปริมาตรก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ ตามลำดับ

3.9 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

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

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

ประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR meter แสดงดังรูปที่ 3.8 และ 3.9 แล้วนำค่าความจุไฟฟ้าที่ได้มาคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์โดยอาศัยสมการ 3.14

$$\varepsilon_r = \frac{\mathrm{dC}}{\varepsilon_0 \mathrm{A}} \tag{3.14}$$

เมื่อ ε_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity) ของสารตัวอย่าง

d คือ ความหนาของสารตัวอย่าง (มีหน่วยเป็น ซ.ม.)

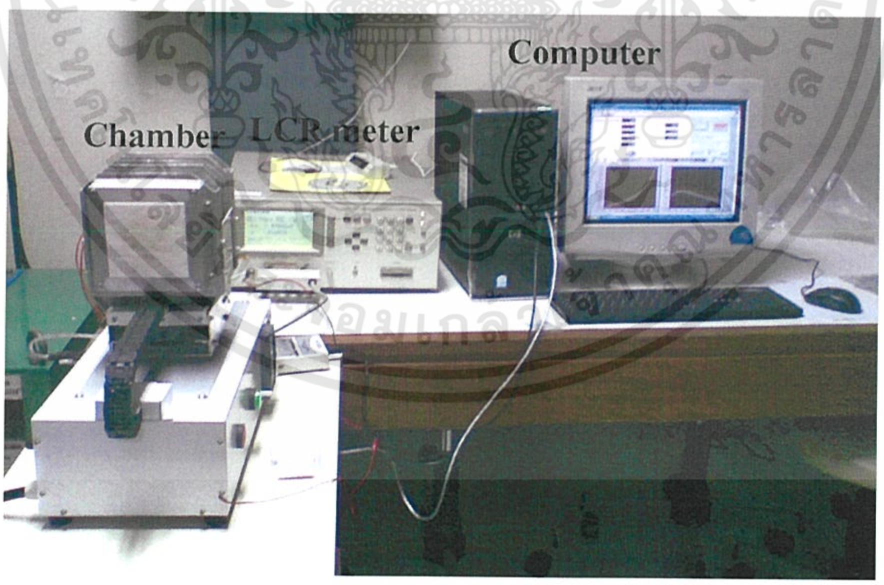
ε_0 คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในสุญญากาศ (มีค่า 8.854×10^{-12} Fm^{-1})

A คือ พื้นที่ของขั้วไฟฟ้าของสารตัวอย่าง (มีหน่วยเป็น ซ.ม.^{2})

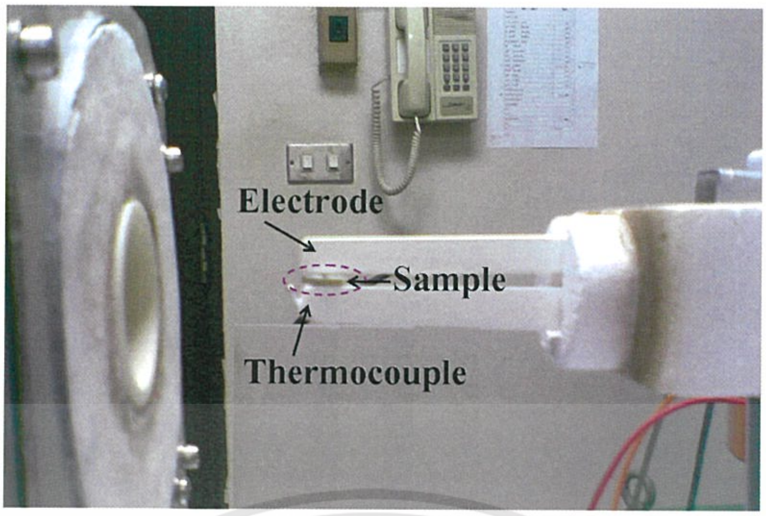
C คือ ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ของสารตัวอย่าง

โดยสภาวะในการวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ

อุณหภูมิในการวิเคราะห์	25 – 400 °C
อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ	10 °C/นาที
ความถี่	1 10 100 และ 1000 MHz



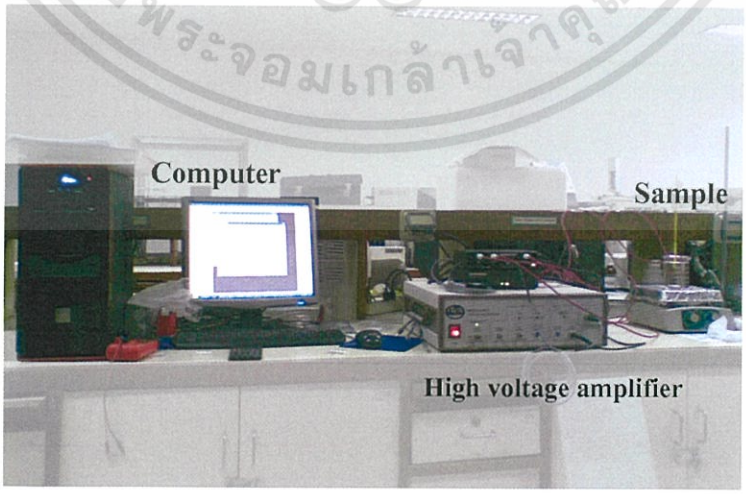
รูปที่ 3.8 เครื่อง LCR meter รุ่น 4284A ผลิตโดยบริษัท Agilent



รูปที่ 3.9 แสดงลักษณะการจัดวางสารตัวอย่าง

3.9.2 สมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก

ศึกษาสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่ได้ โดยนำไปวัดวงวนฮิสเทอรีซิส (Hysteresis Loop) ซึ่งการวัดวงวนฮิสเทอรีซิสนั้นสามารถทำได้หลายวิธี โดยแต่ละวิธีนั้นมีพื้นฐานมาจากวงจรที่ได้รับการพัฒนาโดย C. B. Sawyer และ C. H. Tower [66] ในการวัดสมบัตินี้ ได้ทำการวัดค่าโพลาไรเซชันของเซรามิกทั้งสามระบบที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ที่อุณหภูมิห้องโดยใช้ความเข้มสนามไฟฟ้าที่ 5 10 15 และ 20 กิโลโวลล์/เซนติเมตร โดยแสดงผลเป็นลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสในแบบต่างๆ สำหรับการเตรียมเซรามิกเพื่อนำไปวัดค่าโพลาไรเซชันนั้น อาศัยวิธีการเช่นเดียวกับการเตรียมเซรามิกที่ใช้ในการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ดังที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 3.10 แต่ความหนาของเซรามิกที่ใช้นั้นไม่ควรเกิน 0.7 มิลลิเมตร



รูปที่ 3.10 ชุดอุปกรณ์สำหรับการวัดวงวนฮิสเทอรีซิส รุ่น RT66B

3.10 การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก

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

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในบทนี้จะเสนอผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมเซรามิกในระบบการเลดเซอร์โคเนต-เลดโคบอลต์ไนโอเบต ($(1\text{-}x)PbZrO_3\text{-}xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PZ-PCoN) เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.20 และ 0.30 การเตรียมเซรามิกในระบบเลดเซอร์โคเนต-เลดซิงค์ไนโอเบต ($(1\text{-}x)PbZrO_3\text{-}xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PZ-PZN) เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.20 และ 0.30 และการเตรียมเซรามิกในระบบเลดเซอร์โคเนตไททาเนต-เลดซิงค์แทนทาเลต ($(1\text{-}x)Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3\text{-}xPb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ หรือ PZT – PZnTa) เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรไมต์ และจะกล่าวถึงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (Crystal structure) สมบัติทางกายภาพ (Physical properties) การเปลี่ยนเฟส (Phase transition) สัณฐานวิทยา (Morphology) และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้ พร้อมทั้งอภิปรายผลการทดลองที่ได้ตามลำดับต่อไปนี้

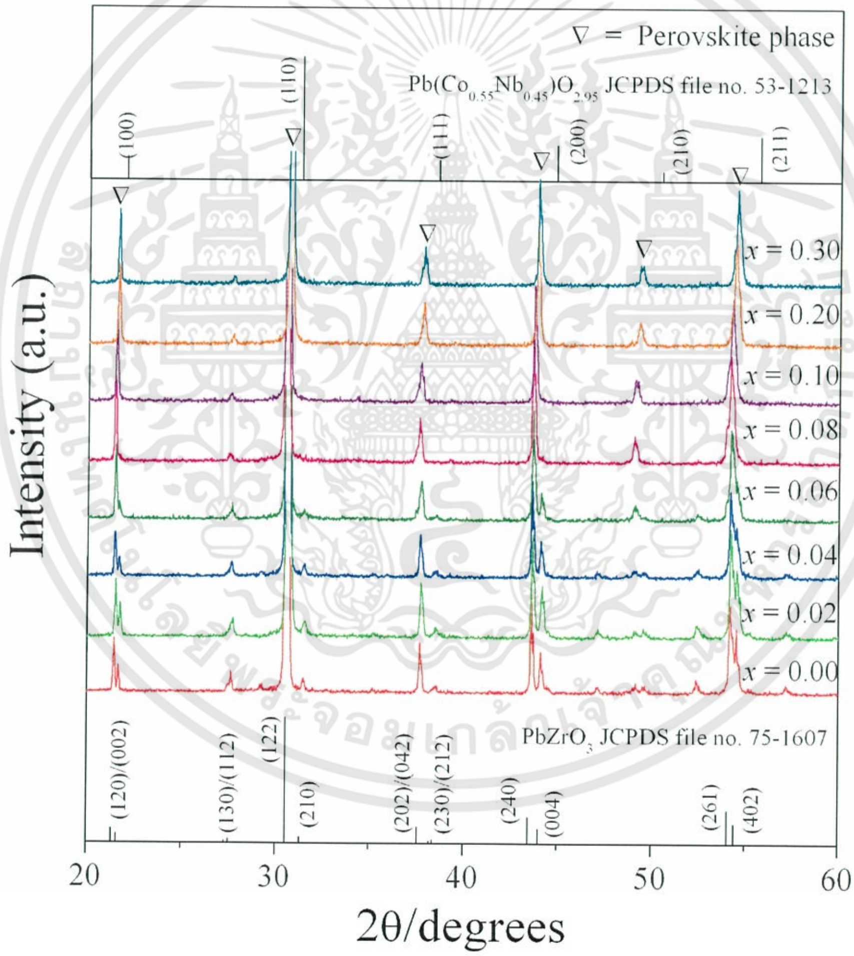
4.1 เลดเซอร์โคเนต-เลดโคบอลต์ไนโอเบต (PZ – PCoN)

4.1.1 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

4.1.1.1 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก PZ-PCoN

เมื่อทำการเผาแคลไซน์ผงในระบบ (1-x)PZ-xPCoN เมื่อ x = 0.00-0.30 ตามเงื่อนไขที่กำหนด (เผาแคลไซน์ที่ช่วงอุณหภูมิ 750 ถึง 850 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นและลงอุณหภูมิ 20 °C/นาที) แล้วนำผงผลึกที่ได้มาทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึก และชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบเปลี่ยนไป แสดงดังรูปที่ 4.1 พบว่ารูปแบบ XRD ของผงผลึก PZ-PCoN ที่ได้นั้นมีลักษณะตรงกับรูปแบบ XRD ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ แสดงโดยใช้สัญลักษณ์ “ ∇ ” และไม่พบเฟสแปลกปลอมหรือเฟสไพโรคลอร์ซึ่งเป็นผลึกที่มีโครงสร้างอื่นนอกเหนือจากโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่อาจเกิดเนื่องจากสารตั้งต้น และเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้นอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์นั้นจะสูงขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.06$ นั้นมีระบบผลึกเป็นแบบออร์โทรอมบิก เนื่องจากมีรูปแบบ XRD สอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของ $PbZrO_3$ จากแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 75-1607 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นออร์โทรอมบิกที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ดังนี้ a = 5.884 Å b = 11.768

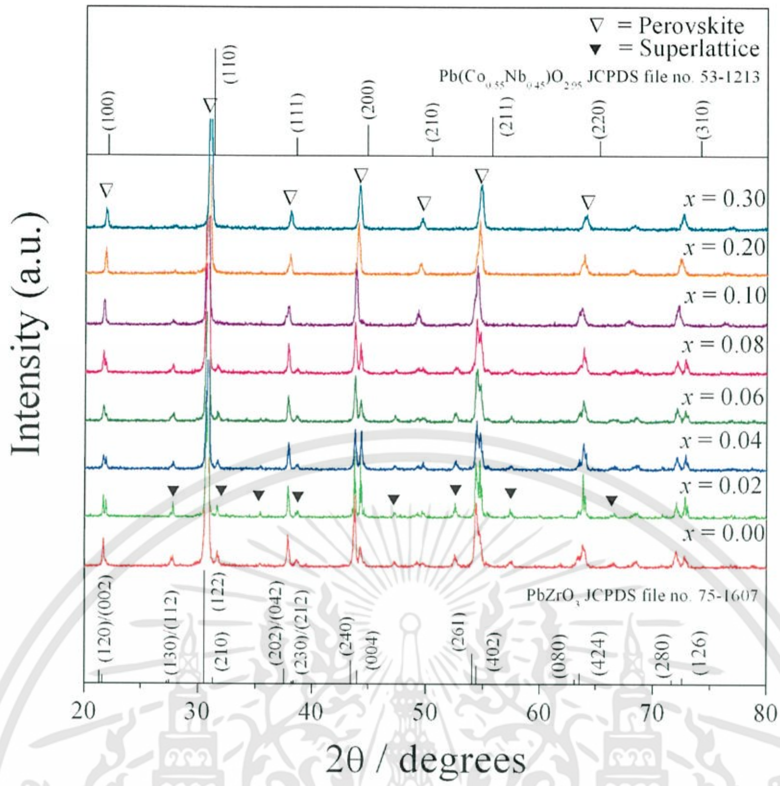
Å และ c = 8.22 Å แต่เมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้นเป็น x = 0.08-0.30 รูปแบบ XRD ที่ได้จะมีลักษณะใกล้เคียงกับรูปแบบของ $Pb(Co_{0.55}Nb_{0.45})O_{2.95}$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 53-1213 ที่มีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์ที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a = 4.0446 Å ซึ่งผงผลึก PZ-PCoN จะมีรูปแบบ XRD ใกล้เคียงกับสารประกอบ PCoN จากแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 53-1213 มากขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้น และเมื่อพิจารณาพีคที่ระนาบ (111) และ (200) ทำให้ทราบว่าผงผลึก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.08-0.30 มีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล เพราะว่าพีคที่ระนาบ (111) นั้นยอดพีคมีการแยกออก แต่พีคที่ระนาบ (200) นั้นเป็นพีคเดี่ยว เนื่องจากผลึกที่มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอลนั้นจะมีด้าน a = b = c และมุม $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{o}$



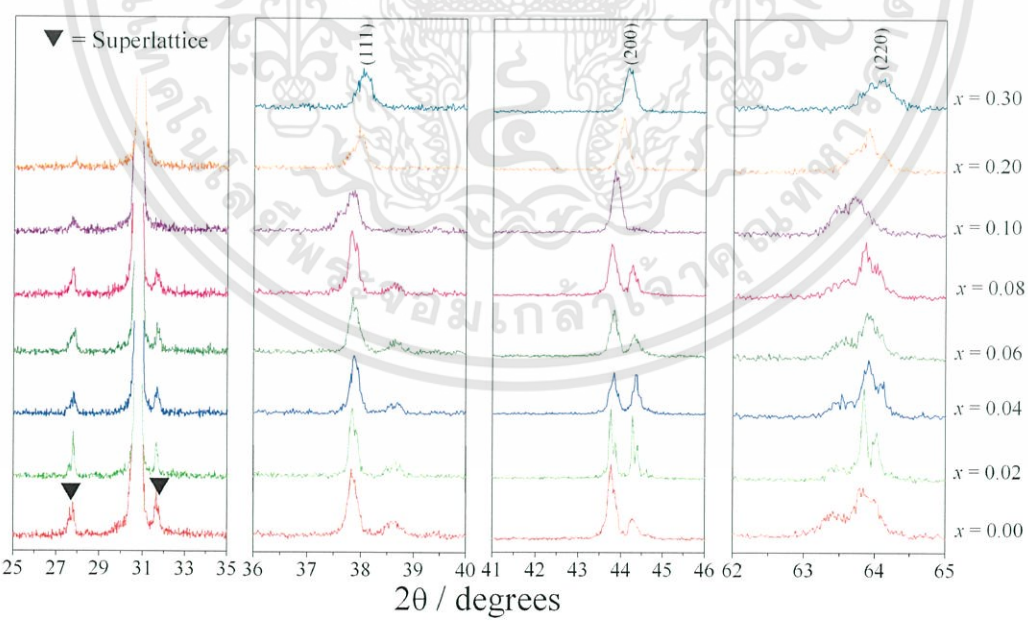
รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก (1-x) PZ-xPCoN

4.1.1.2 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZ-PCoN

เมื่อนำเซรามิก (1-x)PZ-xPCoN เมื่อ x = 0.00-0.30 ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ตามเงื่อนไข (เผาซินเตอร์ที่ช่วงอุณหภูมิ 1,150 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 5 °C/นาที) มาตรวจสอบโครงผลึกที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4.2 พบว่าเซรามิกในระบบ PZ-PCoN ที่เตรียมได้นั้นมีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์แสดงโดยใช้สัญลักษณ์ “ ∇ ” และไม่พบเฟสแปลกปลอมหรือเฟสไพโรคลอร์ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบ โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.10$ นั้นมีระบบผลึกเป็นแบบออร์โทรอมบิก เนื่องจากมีรูปแบบ XRD สอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของ $PbZrO_3$ จากแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 75-1607 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นออร์โทรอมบิกที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ดังนี้ a = 5.884 Å b = 11.768 Å และ c = 8.22 Å และเมื่อพิจารณารูปแบบ XRD ที่ได้พบว่ามีพีคเล็กๆ เกิดขึ้นเรียกว่าซูเปอร์แลตทิซ (Supperlattice) เนื่องจากโครงสร้างออร์โทรอมบิกของ PZ นั้นมีความเป็นระเบียบอย่างมาก (Long-range ordered) ซึ่งซูเปอร์แลตทิซที่เกิดขึ้นนี้เป็นชนิด ¼ ($h\ k\ l$) เนื่องจากรังสีเอกซ์จะเกิดการเลี้ยวเบนเมื่อพบ 4 หน่วยเซลล์ที่มีการเอียงของช่องออกตะฮีดรอลของออกซิเจนเหมือนกัน โดยไม่เกิดการเปลี่ยนรูปร่างซึ่งตรงกับ Glazer [67] ดังแสดงในรูปที่ 4.2 โดยใช้สัญลักษณ์ “▼” แสดงตำแหน่งที่เกิดซูเปอร์แลตทิซชนิด ¼ ($h\ k\ l$) แต่เมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้นเป็น x = 0.10-0.30 รูปแบบ XRD ที่ได้จะมีลักษณะใกล้เคียงกับรูปแบบของ $Pb(Co_{0.55}Nb_{0.45})O_{2.95}$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 53-1213 ที่มีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์ที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a = 4.0446 Å ซึ่งเซรามิก PZ-PCoN จะมีรูปแบบ XRD ใกล้เคียงกับสารประกอบ PCoN จากแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 53-1213 มากขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้น และเมื่อพิจารณาพีคที่ระนาบ (111) (200) และ (220) ทำให้ทราบว่าผงผลึก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.10-0.30 มีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล เพราะว่าพีคที่ระนาบ (111) และ (220) นั้นยอดพีคมีการแยกออก แต่พีคที่ระนาบ (200) นั้นเป็นพีคเดี่ยว เนื่องจากผลึกที่มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอลนั้นจะมีด้าน a = b = c และมุม $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ แสดงดังรูปที่ 4.3 ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้นระบบผลึกของเซรามิก PZ-PCoN จะเปลี่ยนจากออร์โทรอมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอลและจะเปลี่ยนไปเป็นลูกบาศก์เมื่อปริมาณมีของ PCoN สูงมากๆ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อปริมาณ PCoN เพิ่มขึ้นความเข้มของพีคซูเปอร์แลตทิซจะลดลง เนื่องจาก PCoN นั้นมีสมบัติเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกซึ่งเป็นสารประกอบที่ไม่มีความเป็นระเบียบในโครงสร้าง (Disordered) ดังนั้นเมื่อมีปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้นจึงส่งผลให้ความเป็นระเบียบในโครงสร้างผลึกของ PZ ลดลง โดยซูเปอร์แลตทิซจะหายไปเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PCoN มากกว่าร้อยละ 10 โดยโมล



รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก (1-x) PZ-xPCoN



รูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซูเปอร์แลตทิซชนิด ¼ (h k l) ระนาบ (111) (200) และ (220) ของเซรามิก PZ-PCoN

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

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

เมื่อรัศมีไอออนของ Co^{2+} Nb^{5+} และ Zr^{4+} คือ 0.790 0.780 และ 0.860 Å ตามลำดับ [68] โดยทั่วไปแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์นั้นจะลดลงเมื่อ x เพิ่มขึ้น เนื่องจากไอออนของ $(Co_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$ ที่มีขนาดเล็กกว่า (r = 0.783 Å) ไอออนเซอร์โคเนียม (r = 0.86 Å) ทำให้หน่วยเซลล์มีขนาดเล็กลงซึ่งเป็นไปตามกฎ Vegard [69] แต่จากผลที่ได้พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.02 \le x \le 0.10$ นั้นพีคเลื่อนไปทางมุมที่ต่ำกว่าแสดงว่าผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้น แต่เมื่อปริมาณของ PCoN สูงกว่าร้อยละ 10 โดยโมลพีคกลับเลื่อนไปทางมุมที่สูงขึ้นนั้นแสดงว่าขนาดผลึกที่ได้นั้นมีขนาดเล็กลง ซึ่งเป็นผลที่เกิดจากรัศมีไอออนของ Co^{2+} และ Nb^{5+} ที่เล็กกว่าขนาดไอออนที่ตำแหน่ง B แสดงดังรูปที่ 4.3 โดยขนาดผลึกของเซรามิก PZ-PCoN นี้จะส่งผลต่อขนาดเกรน (Grain size) ด้วยเพราะหากผลึกมีขนาดใหญ่คาดว่าขนาดเกรนของเซรามิกจะใหญ่เช่นกัน โดยจะยืนยันผลของขนาดเกรนด้วยภาพถ่าย SEM ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อ 4.1.3.1

จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับค่ามุม 2θ ในสมการที่ 4.2 สามารถหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ในระบบ $(1\text{-}x)PZ\text{-}xPCoN$ ดังแสดงในตารางที่ 4.1

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

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

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

ตารางที่ 4.1 แสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ในระบบ (1-x)PZ-xPCoN

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

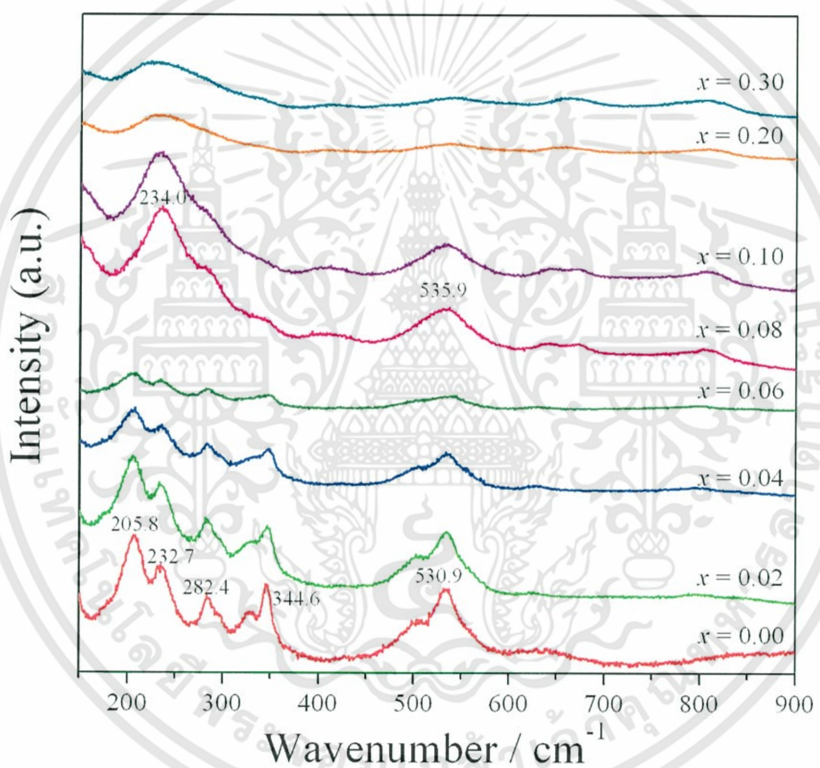
จากการพิจารณาผลการคำนวณค่า t ในตารางที่ 4.1 พบว่าค่า t มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้น โดยจะมีค่าเข้าใกล้ 1 ตามลำดับ สำหรับโครงผลึกเพอรอฟสไกต์นั้นค่า t ที่มีค่าเข้าใกล้ 1 มากที่สุดนับว่าดี เนื่องจากการจัดเรียงอะตอมของโครงผลึกเพอรอฟสไกต์ในอุดมคตินั้นจะมีค่า t เท่ากับ 1 และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ในสมการที่ 4.3 พบว่าเมื่อรัศมีไอออนที่ตำแหน่ง B มีค่ามากขึ้นค่า t จะน้อยลง ส่งผลให้การจัดเรียงอะตอมภายในโครงผลึกเพอรอฟสไกต์ไม่แข็งแรง เนื่องจากไอออนที่ตำแหน่ง B มีขนาดใหญ่ทำให้เกิดแรงผลักภายในโครงผลึกเพอรอฟสไกต์ และหากรัศมีไอออนที่ตำแหน่ง B มีค่าน้อยลงจะส่งผลให้ค่า t มีค่ามากกว่า 1 ซึ่งทำให้การจัดเรียงอะตอมภายในโครงผลึกเพอรอฟสไกต์ไม่แข็งแรงเช่นกัน เนื่องจากไอออนมีขนาดเล็กแรงในการยึดเหนี่ยวภายในโครงผลึกเพอรอฟสไกต์จึงน้อย

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

4.1.2 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีของผงผลึก PZ-PCoN

จากการนำผงผลึก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.00-0.30 มาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี ดังรูปที่ 4.4 ซึ่งพีคที่เลขคลื่นต่ำกว่า 150 cm^{-1} นั้นแสดงถึงความสัมพันธ์ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่ตำแหน่ง A [70-72] สำหรับรามานสเปกตรัมของ PZ ที่ได้นี้ปรากฏพีคที่เลขคลื่นประมาณ 207, 235, 285, 335, 345, 510 และ 545 cm^{-1} โดยพีคที่ 207 และ 235 cm^{-1} นั้นเป็นเป็นพีคของพันธะ O–Zr–O (O–B–O bending) สำหรับพีคที่ 285, 335 และ 345 cm^{-1} นั้นเป็นของ ZrO_3 ส่วนพีคที่ 501 และ 535 cm^{-1} นั้นแสดงถึงพันธะระหว่าง Zr–O (Zr–O stretching) [73, 74] สำหรับผงผลึกในระบบ PZ-PCoN นั้นเป็นการแทนที่ไอออนเซอร์โคเนียมที่

ตำแหน่ง B ด้วยไอออนของซิงค์และไนโอเบียม โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.02 \le x \le 0.06$ นั้นแสดงรูปแบบสเปกตรัมของรามานที่คล้ายกับ PZ ซึ่งแสดงว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบดังกล่าวนี้มีโครงสร้างเป็นออร์โทรอมบิกเช่นเดียวกับ PZ แต่เมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้นเป็น x = 0.08-0.30 พีคที่ 200-400 และ 500-540 cm^{-1} จะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน โดยพีคที่บริเวณดังกล่าวจะเกิดเป็นพีคเดี่ยวที่กว้างขึ้น และเลื่อนไปทางเลขคลื่นที่สูงขึ้น นอกจากนี้ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.20 และ 0.30 นั้นมีความเข้มของพีคที่เลขคลื่นประมาณ 500-540 cm^{-1} ลดลงอย่างมาก และจากข้อมูลที่ได้นี้แสดงว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสที่ x = 0.08 ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของผงผลึกในระบบ PZ-PCoN



รูปที่ 4.4 แสดงรูปแบบรามาสเปกโทรสโกปีของผงผลึก (1-x) PZ-xPCoN

4.1.3 ผลการตรวจสอบทางกายภาพของเซรามิก PZ-PCoN

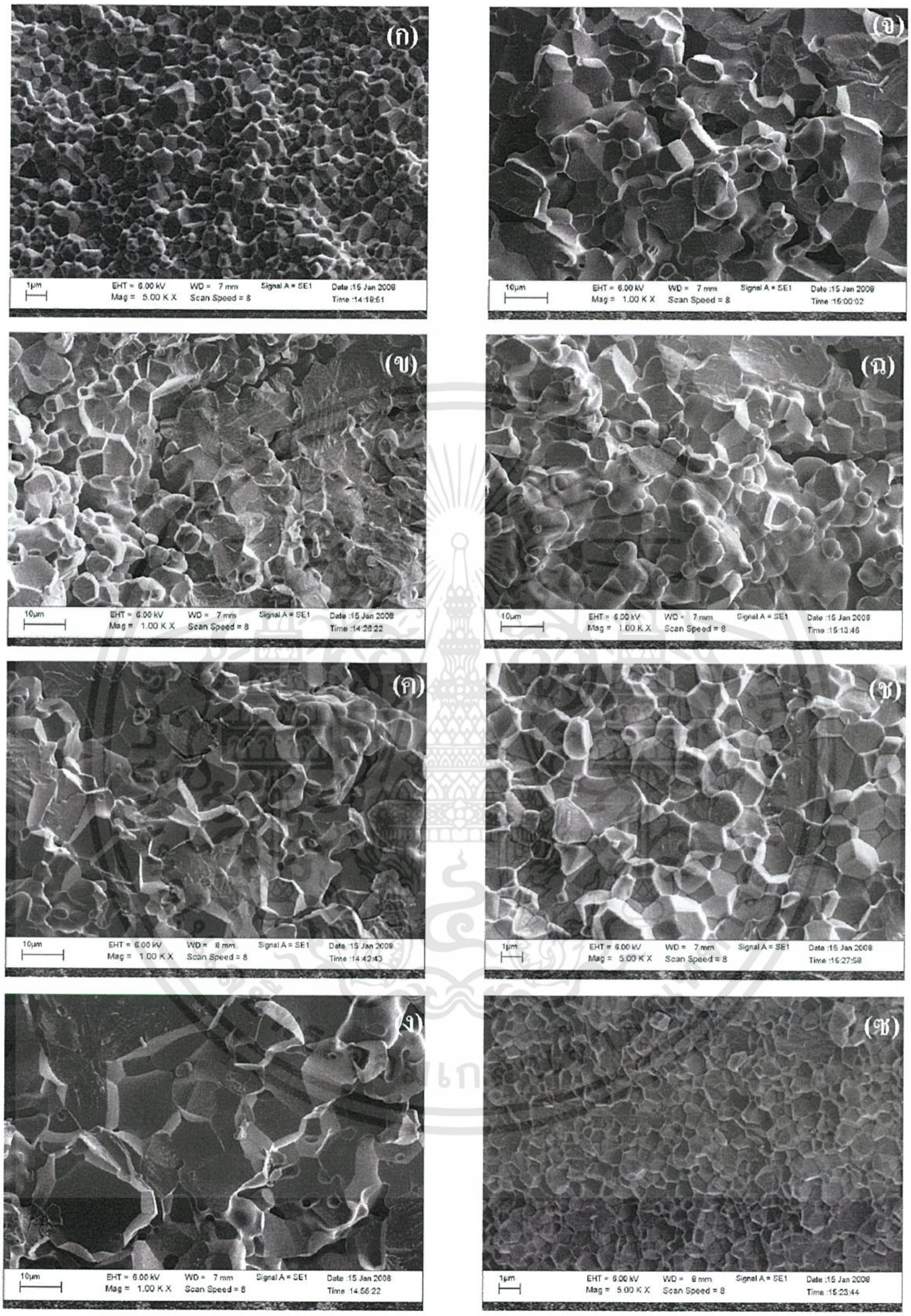
4.1.3.1 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของเซรามิก PZ-PCoN

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

สัดส่วนองค์ประกอบ เนื่องจากเกรนของเฟสไพโรคลอร์นั้นจะมีลักษณะที่ต่างออกไปโดยจะมีลักษณะเป็นรูปพีระมิด หรือเป็นรูปทรงสามเหลี่ยม และจากภาพถ่ายที่ได้นี้ไม่พบเกรนที่มีรูปร่างดังกล่าว ดังนั้นแสดงว่าไม่มีเฟสไพโรคลอร์เกิดขึ้นในสารประกอบ PZ-PCoN ที่เตรียมได้ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบ และการหักส่วนใหญ่เกิดขึ้นที่บริเวณขอบเกรนแสดงให้เห็นว่าที่บริเวณขอบเกรนนั้นมีความแข็งแรงน้อยกว่าเกรน ทำให้เมื่อมีการแตกหรือหักของเซรามิก PZ-PCoN จึงเกิดการที่ทีบริเวณขอบเกรนเป็นส่วนใหญ่ และเมื่อพิจารณาขนาดเกรนของเซรามิก PZ-PCoN ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบพบว่า ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.1$ นั้นขนาดเกรน จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PCoN เพิ่มสูงขึ้น แต่เมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 20 และ 30 โดยโมลขนาดเกรนจะเล็กลงตามลำดับ ซึ่งการโตของเกรนที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.1$ นั้นเนื่องจากความเป็นระเบียบและความเสถียรของโครงสร้างผลึกของ PZ นั้นถูกรบกวนเมื่อมีการเจือไอออน Co^{2+} และ Nb^{5+} ที่สัดส่วนองค์ประกอบของ PCoN ต่ำๆ ลงไปในระบบ ซึ่งแทนที่ Zr^{4+} ด้วยไอออน Co^{2+} และ Nb^{5+} นั้นจะทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนในผลึก (Oxygen vacancy) ทำให้ช่องว่างออกตะฮีดรอลที่เกิดจากออกซิเจนนั้นเกิดการผิดรูปไปซึ่งจะส่งผลต่อความเสถียรโครงสร้างผลึกของ PZ ทำให้เกิดการโตที่ผิดปกติของเกรน (Abnormal grain growth หรือ AGG) [75] แต่เมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงกว่าร้อยละ 10 โดยโมลสารประกอบ PZ-PCoN นั้นจะเกิดเป็นสารละลายของแข็งได้โดยสมบูรณ์ โดยระบบผลึกนั้นจะเปลี่ยนจากออร์โทรอมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอลเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มขึ้น ซึ่งผลึกจะมีการโตตามปกติเช่นเดียวกับ PZ โดยผลที่ได้นี้สอดคล้องกับข้อมูลจาก XRD นอกจากนี้ผลที่ได้ยังคล้ายกับผลที่เกิดในระบบ $(Pb_{1-x}Ba_x)ZrO_3$ [46] สำหรับขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกในระบบ PZ-PCoN นั้นอยู่ในช่วง 0.74-11.70 ไมโครเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

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



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

4.1.3.2 ผลการตรวจสอบความหนาแน่นของเซรามิก PZ-PCoN

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

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าร้อยละความหนาแน่นของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

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

4.1.3.3 ผลการตรวจสอบค่าการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์ของเซรามิก PZ-PCoN

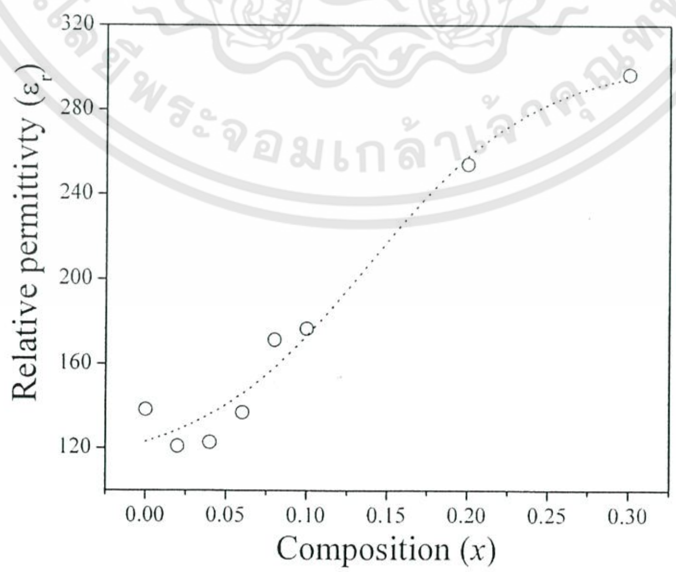
นำเซรามิก PZ-PCoN ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ตามเงื่อนไขที่กำหนด คือ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 ºC มาตรวจสอบค่าร้อยละการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์โดยการวัดปริมาตรของเซรามิกก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ โดยร้อยละการหดตัวนั้นแสดงในตารางที่ 4.4 จากการทดลองพบว่าแนวโน้มของค่าการหดตัวที่ได้นั้นไม่สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบของ PCoN ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ธรรมชาติของสารแต่ละชนิด และการสูญเสียองค์ประกอบของตะกั่วในเซรามิกระหว่างการเผาซินเตอร์ เป็นต้น ซึ่งร้อยละการหดตัวของเซรามิกนั้นอยู่ในช่วง 1.2-16.7

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าร้อยละการหดตัวของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

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

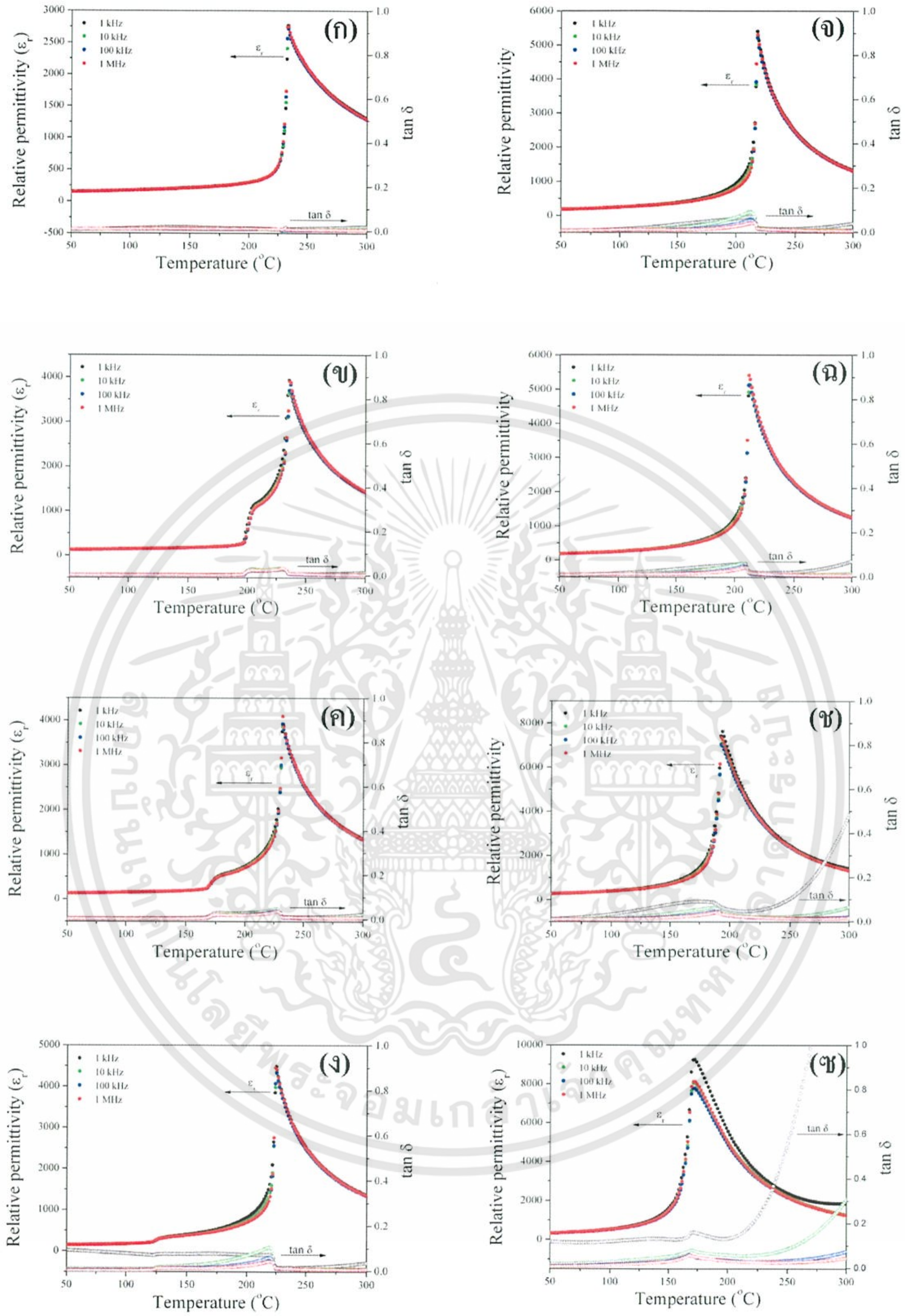
4.1.4 ผลการตรวจสอบทางไดอิเล็กทริก

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

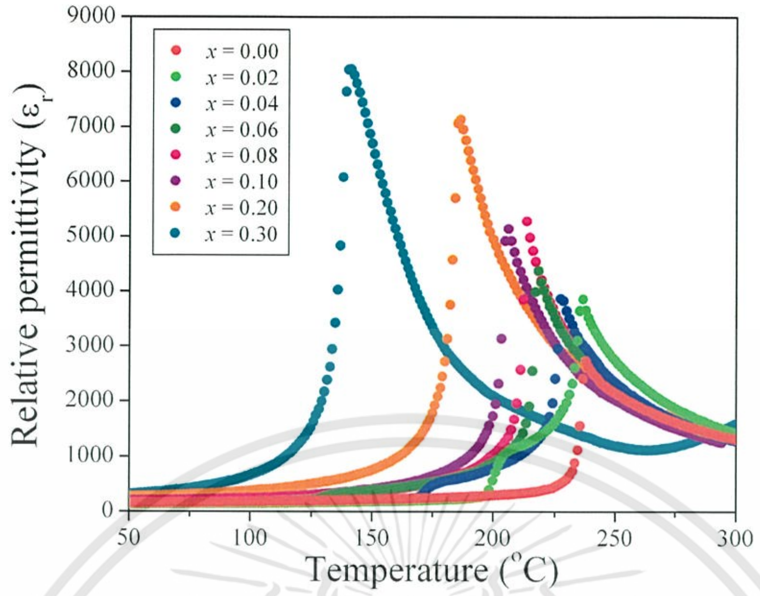


รูปที่ 4.6 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PCoN ที่อุณหภูมิห้อง

จากนั้นทำการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิห้องจนถึง 300 °C ที่ความถี่ต่างๆได้ผลดังรูปที่ 4.7 จากรูปเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ และค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (Dielectric loss หรือ tanδ) ที่ความถี่ต่างๆ กับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป จากผลการตรวจสอบนี้บอกถึงค่าอุณหภูมิและความถี่มีผลต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.00 พีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะแหลม (Sharp peak) เนื่องจาก PZ นั้นมีการจัดเรียงโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ และมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เข้าใกล้ค่า 3,000 ที่อุณหภูมิประมาณ 237 °C โดยเกิดการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (AFE) ไปเป็นพาราอิเล็กทริก (PE) แสดงดังรูปที่ 4.7 (ก) ซึ่งสมบัติไดอิเล็กทริกของ PZ นี้จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ แต่จะไม่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ [76, 77] และเมื่อมีการเจือ PCoN ลงไปในสัดส่วนองค์ประกอบ $0.02 \leq x \leq 0.06$ พบว่าพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่ได้นั้นมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น 2 ช่วง ซึ่งแสดงว่ามีการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็นเฟสอื่นก่อนที่จะเปลี่ยนไปเป็น PE แสดงดังรูปที่ 4.7 (ข) – (ง) จากรูปจะเห็นว่าเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้นอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสทั้งสองช่วงนั้นจะลดลงเข้าใกล้อุณหภูมิห้องมากขึ้น โดยช่วงอุณหภูมิของเฟสกึ่งกลางที่เกิดขึ้นก่อนเปลี่ยนไปเป็น PE นั้นจะกว้างขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณของ PCoN ให้สูงขึ้นจนถึงร้อยละ 30 โดยโมล พบว่าพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะกว้างขึ้นและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์นั้นจะขึ้นกับความถี่ดังรูปที่ 4.7 (ซ) ซึ่งเป็นผลมาจากความเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกของ PCoN นั่นเอง โดยแนวโน้มของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิกในระบบ PZ-PCoN นี้มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้นถึงร้อยละ 30 โดยโมล และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจะลดลงเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้น โดยแนวโน้มของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบที่ความถี่ 10 kHz นั้นแสดงดังรูปที่ 4.8 ส่วนค่าการสูญเสียทางไดเล็กทริกนั้นพบว่ามีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มขึ้น และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ณ อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจะสูงขึ้น เนื่องจาก ณ อุณหภูมิที่ให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงมักจะมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเกิดขึ้นด้วย แสดงดังรูปที่ 4.7 (ก) - (ซ)



รูปที่ 4.7 แสดงผลของอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PCoN
(ก) x = 0.00 (ข) x = 0.02 (ค) x = 0.04 (ง) x = 0.06 (จ) x = 0.08 (ฉ) x = 0.10
(ช) x = 0.20 และ (ซ) x = 0.30



รูปที่ 4.8 แสดงผลของอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PCoN ที่ความถี่ 10 kHZ

ตารางที่ 4.5 แสดงข้อมูลของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่ความถี่ 10 kHz โดยอุณหภูมิคูรีจะลดลงเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มขึ้น โดยค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มมากขึ้น

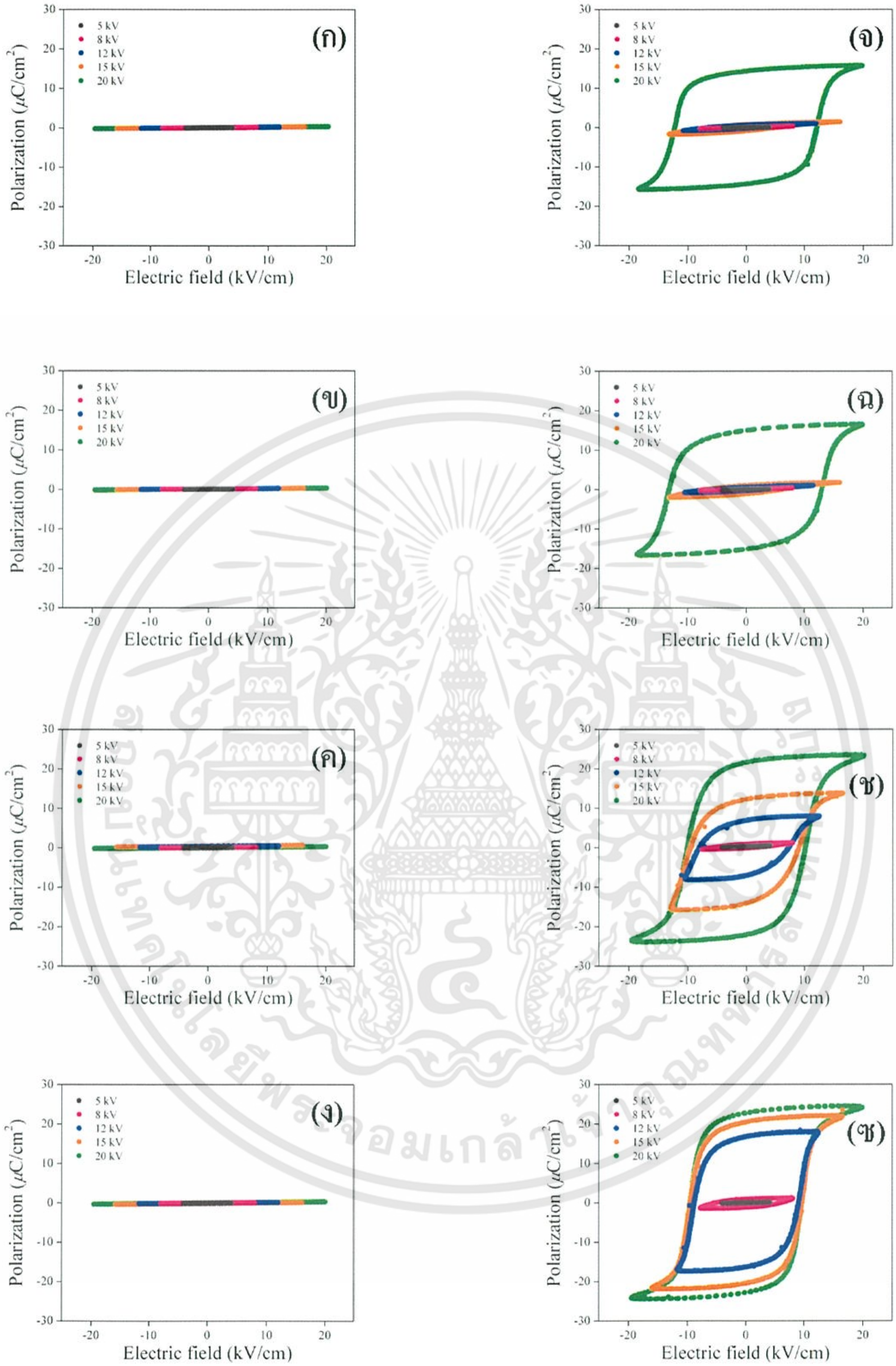
ตารางที่ 4.5 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZ-PCoN ที่ 10 kHz

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

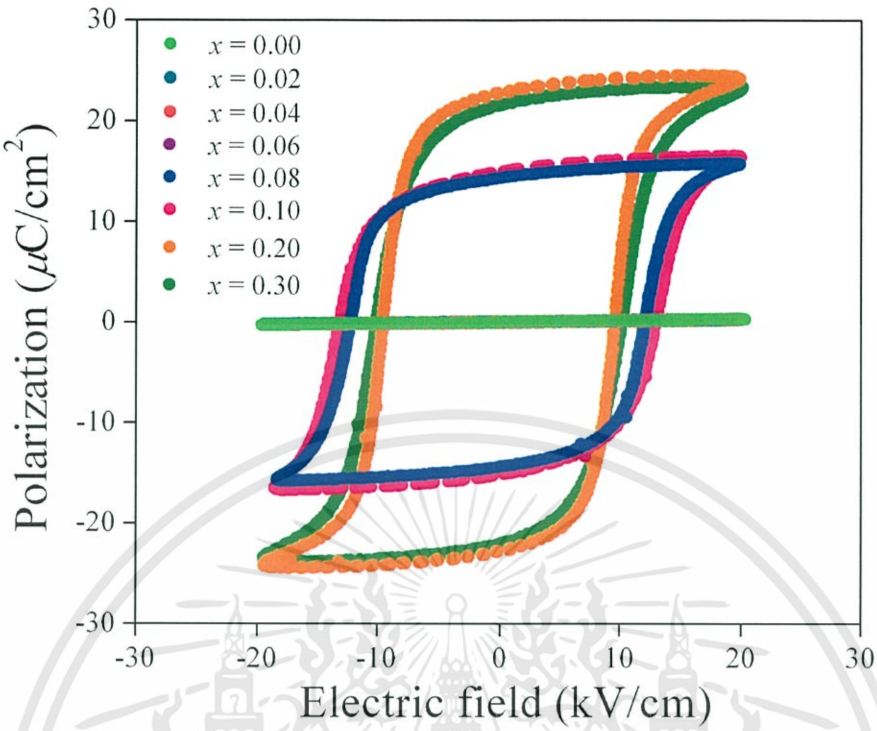
4.1.5 ผลการตรวจสอบทางเฟอร์โรอิเล็กทริก

เมื่อนำเซรามิก PZ-PCoN ในสัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.00-0.30 มาตรวจสอบทางเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยการวัดวงวนฮิสเทอรีซิส ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก โดยตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ได้รับและค่าโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.9 ซึ่งผลของศักย์ไฟฟ้าที่มีต่อค่าโพลาไรเซชันนั้นแสดงในลักษณะของวงวนเรียกว่าวงวนฮิสเทอรีซิส จากรูปที่ 4.9 พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.00-0.06 ยังไม่เกิดวงวนฮิสเทอรีซิสขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.9 (ก) – (ง) เนื่องจากทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง และที่อุณหภูมิห้องนั้นเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบดังกล่าวมีสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสเป็นแบบวงวนคู่ (Double hysteresis loop) และต้องให้สนามไฟฟ้าสูงมากจึงจะเกิดวงวนฮิสเทอรีซิสแบบคู่ได้อย่างสมบูรณ์ แต่การให้สนามไฟฟ้าสูงๆ นั้นมีข้อจำกัดที่สำคัญคือจุดแตกหัก (Break down) ของเซรามิก เพราะเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าสูงๆ จะทำให้เซรามิกแตกก่อนที่จะเกิดวงวนฮิสเทอรีซิสได้อย่างสมบูรณ์ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของ PCoN เป็น x = 0.08-0.30 จะพบลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสที่สมบูรณ์ซึ่งมีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยม (Square loop) ซึ่งเป็นลักษณะของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติเมื่อให้สนามไฟฟ้าเท่ากับ 20 kV แสดงดังรูปที่ 4.9 (จ) – (ซ) นอกจากนี้พบว่าเมื่อให้สนามไฟฟ้าสูงขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (P_r) ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว (P_S) และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (E_C) โดยวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิกที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.08-0.30 จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น เนื่องจากค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัวและค่าโพลาไรเซชันคงเหลือเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้สูงขึ้นการเหนี่ยวนำให้เกิดโพลาไรเซชันจะมากขึ้นจนถึงศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสจะเริ่มคงที่ เนื่องจากผลึกถูกเหนี่ยวนำให้เกิดการโพลาไรเซชันจนเกือบทั้งหมด ส่วนค่าสนามไฟฟ้าบังคับนั้นค่อนข้างคงที่ ทั้งเนื่องจากที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำๆ นั้นจะเหนี่ยวนำให้ผลึกเกิดการโพลาไรเซชันได้น้อยจึงทำให้วงวนฮิสเทอรีซิสที่ได้นั้นค่อนข้างเล็ก

และเมื่อทำการเปรียบเทียบลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ดังรูปที่ 4.10 พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.00-0.06 นั้นยังไม่เกิดวงวนฮิสเทอรีซิสที่สมบูรณ์เนื่องจากค่าสนามไฟฟ้าที่ต่ำเกินไป แต่ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.08-0.30 นั้นเกิดวงวนฮิสเทอรีซิสอย่างสมบูรณ์ โดยพบว่าเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มขึ้น ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ และค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัวของเซรามิกในระบบ PZ-PCoN มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากออร์โทรอมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอลของเซรามิกในระบบ PZ-PCoN นั้นลดลงเข้าใกล้อุณหภูมิห้องมากขึ้นเมื่อปริมาณ PCoN เพิ่มขึ้น ดังนั้นสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก PZ-PCoN จึงเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PCoN เพิ่มสูงขึ้น



รูปที่ 4.9 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZ-PCoN ที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ (ก) x = 0.00 (ข) x = 0.02 (ค) x = 0.04 (ง) x = 0.06 (จ) x = 0.08 (ฉ) x = 0.10 (ช) x = 0.20 และ (ซ) x = 0.30



รูปที่ 4.10 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

ส่วนค่าสนามไฟฟ้าบังคับนั้นมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ PCoN สูงขึ้น เนื่องจาก PCoN นั้นเป็นสารที่มีสมบัติเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกซึ่งค่าสนามไฟฟ้าบังคับของสารกลุ่มนี้ส่วนใหญ่จะมีค่าน้อย ดังนั้นเมื่อมีปริมาณของ PCoN สูงขึ้นจึงส่งผลให้ค่าสนามไฟฟ้าบังของเซรามิกในระบบ PZ-PCoN ลดลง โดยค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว และค่าสนามไฟฟ้าบังคับของเซรามิกในระบบ PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.08-0.30 นั้นแสดงในตารางที่ 4.6

จากผลการวัดวงวนฮิสเทอรีซิสที่ได้นี้สามารถใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงที่พบในพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ได้ ซึ่งทำให้ทราบว่าการเปลี่ยนแปลง 2 ช่วงที่พบในพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์นั้นเป็นการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น FE และเปลี่ยนไปเป็น PE เมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี เนื่องจากลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสที่วัดที่อุณหภูมิห้องที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.08-0.30 นั้นมีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยมซึ่งแสดงว่ามีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ สำหรับสัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.02-0.06 นั้นที่อุณหภูมิห้องยังมีสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกอยู่ ซึ่งสอดคล้องกับผลทางไดอิเล็กทริกที่พีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์นั้นจะลดลงเข้าใกล้อุณหภูมิห้องมากขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้น

ตารางที่ 4.6 แสดงค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว (P_s) โพลาไรเซชันคงเหลือ (P_r) และสนามไฟฟ้าบังคับ (E_c) ของเซรามิก PZ-PCoN ที่สนามไฟฟ้า 20 kV

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

และเพื่อยืนยันว่าการเปลี่ยนแปลงที่พบในพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์นั้นเป็นการเปลี่ยนเปลี่ยนเฟสจาก AFE$\rightarrow$FE และ FE$\rightarrow$PE จึงนำไปตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC และทดสอบการขยายตัวทางความร้อนด้วยเครื่องไดลาโตมิเตอร์ เพราะวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นมีการเปลี่ยนเฟสอันดับหนึ่ง (First order phase transition) ดังนั้นเมื่อนำไปทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคดังกล่าวจะมีพีคของกาเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้น

4.1.6 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน

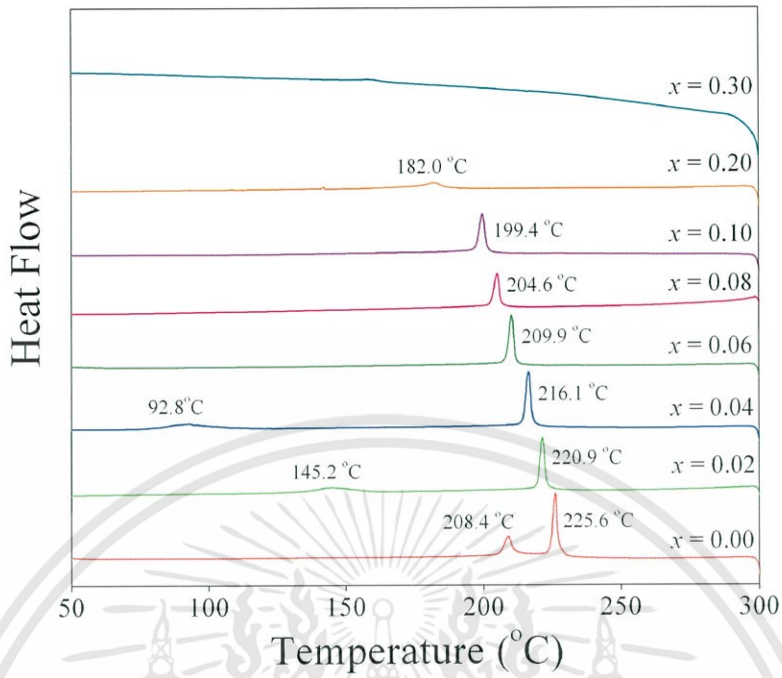
4.1.6.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC

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

ตารางที่ 4.7 แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก (*1-x*)PZ-*x*PCoN ในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบจากเทคนิค DSC

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

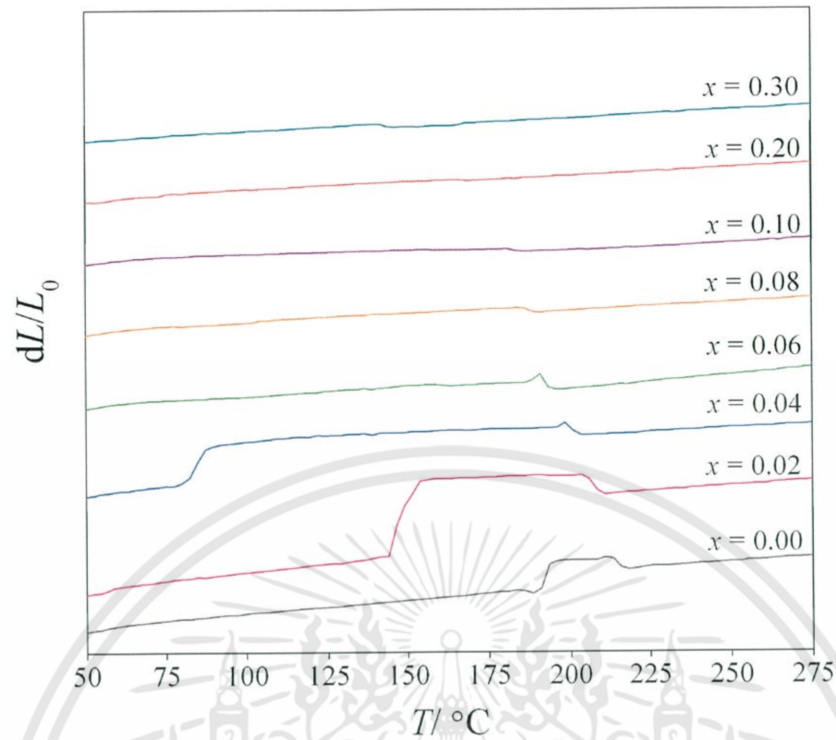
รูปที่ 4.11 แสดงผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของเซรามิก PZ-PCoN พบพีคเอ็นโดเทอร์มิกสองพีคที่ $0.0 \leq x < 0.08$ โดยพีคที่อุณหภูมิต่ำกว่าเป็นการเปลี่ยนเฟสจาก AFE→FE ส่วนพีคที่อุณหภูมิสูงกว่าเป็นการเปลี่ยนเฟสจาก FE→PE สำหรับ PZ นั้นจะแสดงพีคเอ็นโดเทอร์มิกสองพีคที่ 225.6 °C และ 208.4 °C สำหรับการเปลี่ยนเฟสจาก AFE→FE และ FE→PE ตามลำดับ ซึ่ง PZ นั้นสามารถเกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติได้ในช่วงอุณหภูมิที่อยู่ระหว่างเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกกับพาราอิเล็กทริกแต่เป็นช่วงที่แคบมาก โดยจะเกิดในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีประมาณ 10-25 °C โดยการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติของ PZ นั้นสามารถชักนำให้เกิดได้ โดยให้กระแสไฟฟ้า อุณหภูมิ หรือความดันอุทกสถิต (Hydrostatic pressure) [22, 26, 43] นอกจากนี้ยังพบว่าพีคของการเปลี่ยนเฟสจาก AFE→FE และ FE→PE นั้นจะเลื่อนไปทางที่อุณหภูมิต่ำลงเข้าใกล้อุณหภูมิห้องมากขึ้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ x เพิ่มสูงขึ้นจนกระทั่ง $x \leq 0.08$ จะพบพีคการเปลี่ยนเฟสจาก FE→PE เพียงพีคเดียว นอกจากนี้ยังพบว่าช่วงอุณหภูมิที่เกิดเฟส FE นั้นจะกว้างขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN สูงขึ้น โดยช่วงกว้างของอุณหภูมิของเฟส FE มีค่าประมาณ 2.6 31.9 58.4 92.4 และ 133.2 °C สำหรับสัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.00 0.02 0.04 0.06 และ 0.08 ตามลำดับ และเมื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่ได้จากการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิที่ได้จาก DSC พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZ-PCoN แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบนั้นมีแนวโน้มไปทางเดียวกัน แต่มีค่าไม่เท่ากัน ทั้งนี้เป็นผลเนื่องจากอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิที่ใช้ในแต่ละเทคนิคนั้นไม่เท่ากัน



รูปที่ 4.11 แสดงผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของเซรามิก PZ-PCoN

4.1.6.2 ผลการตรวจสอบการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของเซรามิก PZ-PCoN

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



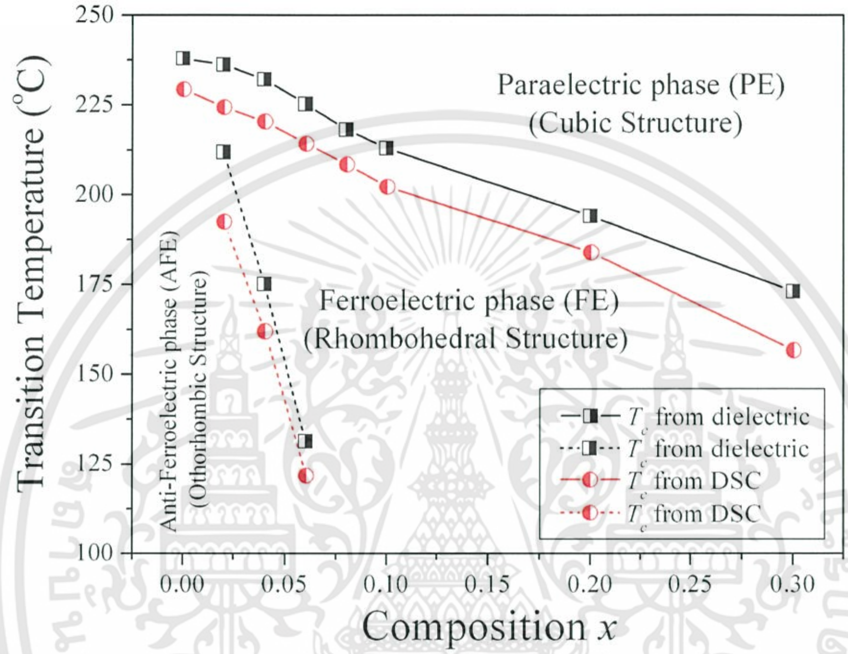
รูปที่ 4.12 แสดงผลวิเคราะห์ด้วยเครื่องไดลาโตมิเตอร์ของเซรามิก PZ-PCoN

ตารางที่ 4.8 แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก (*1-x*)PZ-*x*PCoN ในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบที่ทดสอบด้วยเครื่องไดลาโตมิเตอร์

สัดส่วนองค์ประกอบ	**อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (°C)**	
	AFE⟶FE	FE⟶PE
$x = 0.00$	190.9	215.7
$x = 0.02$	146.4	205.8
$x = 0.04$	84.9	200.8
$x = 0.06$	40.3	193.2
$x = 0.08$	-	188.4
$x = 0.10$	-	183.3
$x = 0.20$	-	166.1
$x = 0.30$	-	143.9

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

เกือบเป็นเส้นตรงเมื่อ x เพิ่มขึ้น โดยแผนภาพเฟสนี้จะประกอบด้วยสามเฟสของผลึกในระบบนี้ คือ พาราอิเล็กทริกที่มีระบบผลึกเป็นลูกบาศก์ เฟอร์โรอิเล็กทริกมีระบบผลึกเป็นรอมโบฮีดรอล และแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีระบบผลึกเป็นออร์โทรอมบิก จากแผนภาพเฟสที่ได้สามารถกล่าวได้ว่าที่ปริมาณ PCoN ต่ำๆ คือ $x < 0.10$ นั้นมีระบบผลึกเป็นออร์โทรอมบิก และเปลี่ยนเป็นรอมโบฮีดรอลที่ x เข้าใกล้ 0.10



รูปที่ 4.13 แผนภาพแสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของ (1-x)PZ-xPCoN เมื่อ x = 0.0-0.3

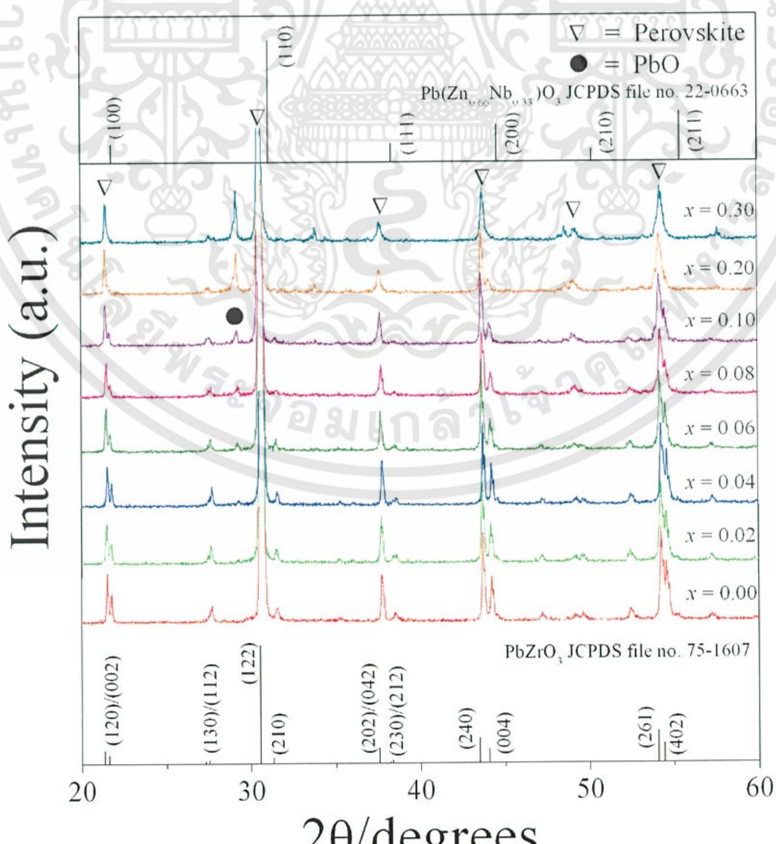
4.2 เลดเซอร์โคเนต-เลดซิงค์ไนโอเบต (PZ – PZN)

4.2.1 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

4.2.1.1 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก PZ-PZN

เมื่อทำการเผาแคลไซน์ผงในระบบ (1-x)PZ-xPZN เมื่อ x = 0.00-0.30 ตามเงื่อนไขที่กำหนด (เผาแคลไซน์ที่ช่วงอุณหภูมิ 750 ถึง 850 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นและลงอุณหภูมิ 20 °C/นาที) แล้วนำผงผลึกที่ได้มาทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึก และชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบเปลี่ยนไป แสดงดังรูปที่ 4.14 พบว่ารูปแบบ XRD ของผงผลึก PZ-PZN ที่ได้นั้นมีลักษณะตรงกับรูปแบบ XRD ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ แสดงโดยใช้สัญลักษณ์ “ ∇ ” โดยไม่พบเฟสไพโรคลอร์ แต่ยังพบว่ามี PbO ที่เป็นสารตั้งต้นเหลืออยู่ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.02-

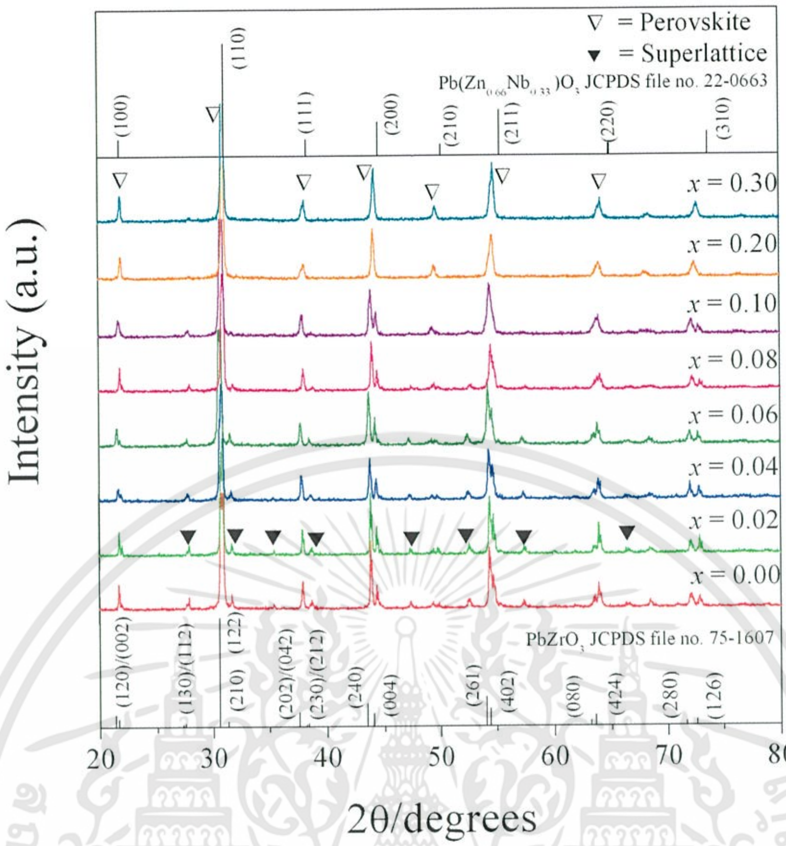
0.30 เนื่องจากการเตรียมผงผสม PZ-PZN นั้นจะเพิ่มปริมาณของ PbO ร้อยละ 2 โดยโมลในทุกสัดส่วนองค์ประกอบเพื่อป้องกันการละเหยของ PbO ในขณะที่ทำการเผาแคลไซน์ และเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์นั้นจะสูงขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.20$ นั้นมีระบบผลึกเป็นแบบออร์โทรอมบิก เนื่องจากมีรูปแบบ XRD สอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของ $PbZrO_3$ จากแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 75-1607 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นออร์โทรอมบิกที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ดังนี้ a = 5.884 Å b = 11.768 Å และ c = 8.22 Å แต่เมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นเป็น x = 0.30 รูปแบบ XRD ที่ได้จะมีลักษณะใกล้เคียงกับรูปแบบของ $Pb(Zn_{0.33}Nb_{0.66})O_3$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 22-0663 ที่มีโครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรอลที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a = 5.7419 Å ซึ่งผงผลึก PZ-PZN จะมีรูปแบบ XRD ใกล้เคียงกับสารประกอบ PZN จากแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 22-0663 มากขึ้นเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้น และเมื่อพิจารณาพีคที่ระนาบ (111) และ (200) ทำให้ทราบว่าผงผลึก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.08-0.30 มีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล และเนื่องจากผลึกที่มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอลนั้นมีด้าน a = b = c และมุม $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^o$ จึงส่งผลให้พีคที่ระนาบ (111) นั้นยอดพีคมีการแยกออก แต่พีคที่ระนาบ (200) เป็นพีคเดี่ยว



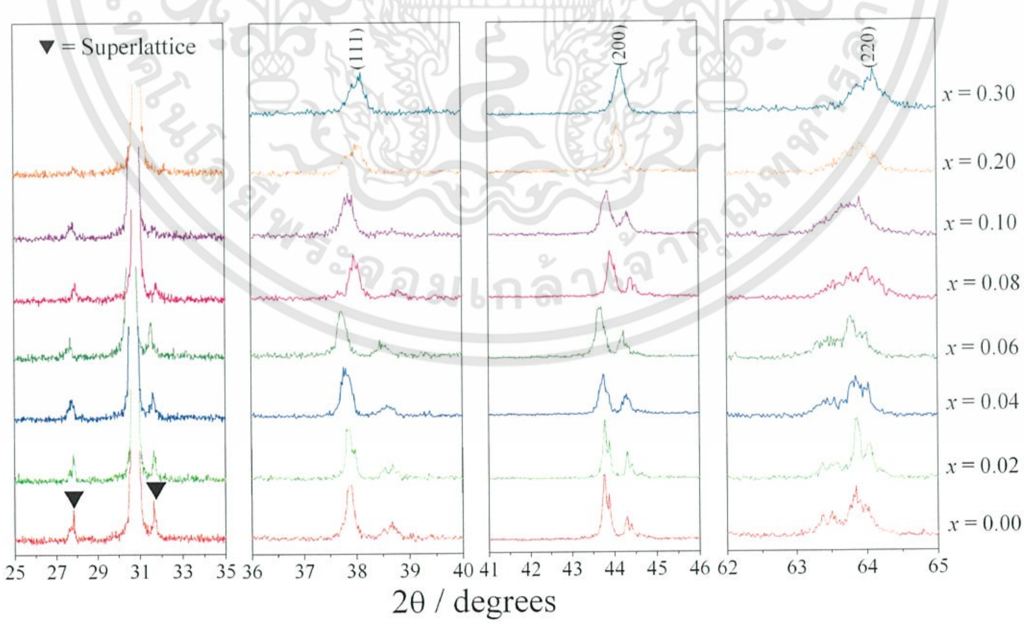
รูปที่ 4.14 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก (1-x) PZ-xPZN

4.2.1.2 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZ-PZN

เมื่อนำเซรามิก (1-x)PZ-xPZN เมื่อ x = 0.00-0.30 ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ตามเงื่อนไข (เผาซินเตอร์ที่ช่วงอุณหภูมิ 1,200 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 5 °C/นาที) มาตรวจสอบโครงผลึกที่เกิดขึ้นด้วย XRD ดังรูปที่ 4.15 พบว่าเซรามิกในระบบ PZ-PZN ที่เตรียมได้นั้นมีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์แสดงโดยใช้สัญลักษณ์ " ∇ " และไม่พบเฟสแปลกปลอมหรือเฟสไพโรคลอร์ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบ นอกจากนี้ PbO ที่เหลืออยู่หลังจากการเผาแคลไซน์นั้นยังระเหยออกไปหมดในขั้นตอนการเผาซินเตอร์นี้ โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.10$ นั้นมีระบบผลึกเป็นแบบออร์โทรอมบิก เนื่องจากมีรูปแบบ XRD สอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของ $PbZrO_3$ จากแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 75-1607 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นออร์โทรอมบิกที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ดังนี้ a = 5.884 Å b = 11.768 Å และ c = 8.22 Å และเมื่อพิจารณารูปแบบ XRD ที่ได้พบว่ามีพีคซูเปอร์แลตทิซเกิดขึ้น เนื่องจากโครงสร้างออร์โทรอมบิกที่จัดเรียงอย่างเป็นระเบียบของ PZ ซึ่งซูเปอร์แลตทิซที่เกิดขึ้นนี้เป็นชนิด ¼ (h k l) เช่นเดียวกับเซรามิกในระบบ PZ-PCoN ดังแสดงในรูปที่ 4.15 โดยใช้สัญลักษณ์ "▼" แสดงตำแหน่งที่เกิดซูเปอร์แลตทิซชนิด ¼ (h k l) แต่เมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นเป็น x = 0.20 และ 0.30 รูปแบบ XRD ที่ได้จะมีลักษณะใกล้เคียงกับรูปแบบของ $Pb(Zn_{0.33}Nb_{0.66})O_3$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 22-0663 ที่มีโครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรอลที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a = 5.7419 Å ซึ่งเซรามิก PZ-PZN จะมีรูปแบบ XRD ใกล้เคียงกับสารประกอบ PZN จากแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 22-0663 มากขึ้นเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้น และเมื่อพิจาราณาพีคที่ระนาบ (111) (200) และ (220) ทำให้ทราบว่าเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.10 < x \leq 0.30$ มีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล เพราะว่าพีคที่ระนาบ (111) และ (220) นั้นยอดพีคมีการแยกออก แต่พีคที่ระนาบ (200) นั้นเป็นพีคเดี่ยว เนื่องจากผลึกที่มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอลนั้นจะมีด้าน a = b = c และมุม $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$ แสดงดังรูปที่ 4.16 ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นระบบผลึกของเซรามิก PZ-PZN จะเปลี่ยนจากออร์โทรอมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอล นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อปริมาณ PZN เพิ่มขึ้นความเข้มของพีคซูเปอร์แลตทิซจะลดลงเนื่องจาก PZN นั้นมีสมบัติเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกซึ่งเป็นสารประกอบที่ไม่มีความเป็นระเบียบในโครงสร้าง ดังนั้นเมื่อมีปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นจึงส่งผลให้ความเป็นระเบียบในโครงสร้างผลึกของ PZ ลดลง โดยซูเปอร์แลตทิซจะหายไปเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PZN มากกว่าร้อยละ 10 โดยโมล



รูปที่ 4.15 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก (1-x) PZ-xPZN



รูปที่ 4.16 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซูเปอร์แลตทิซชนิด ¼ (h k l) ระนาบ (111) (200) และ (220) ของเซรามิก PZ-PZN

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

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

เมื่อรัศมีไอออนของ Zn^{2+} Nb^{5+} และ Zr^{4+} คือ 0.880 0.780 และ 0.860 Å ตามลำดับ [68] โดยทั่วไปแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์นั้นจะลดลงเมื่อ x เพิ่มขึ้น เนื่องจากไอออนของ $(Zn_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$ ที่มีขนาดเล็กกว่า (r = 0.83 Å) ไอออนเซอร์โคเนียม (r = 0.86 Å) ทำให้หน่วยเซลล์มีขนาดเล็กลงซึ่งเป็นไปตามกฎ Vegard [69] แต่จากผลที่ได้พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.02 \leq x \leq 0.06$ นั้นพีคจะเลื่อนไปทางมุมที่ต่ำกว่าแสดงว่าผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นถึงร้อยละ 6 โดยโมล แต่เมื่อปริมาณของ PZN สูงเกินร้อยละ 8 โดยโมลขนาดผลึกที่ได้นั้นมีขนาดเล็กลง ซึ่งเป็นผลที่เกิดจากรัศมีไอออนของ Zn^{2+} และ Nb^{5+} ที่เล็กกว่าขนาดไอออนที่ตำแหน่ง B แสดงดังรูปที่ 4.18 และที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.1 \leq x \leq 0.3$ พีคกลับเลื่อนไปทางมุมที่สูงขึ้นแสดงว่าผลึกมีขนาดเล็กลงตามลำดับ โดยขนาดผลึกของเซรามิก PZ-PZN นี้จะส่งผลต่อขนาดเกรน ด้วยเพราะหากผลึกมีขนาดใหญ่คาดว่าขนาดเกรนของเซรามิกจะใหญ่เช่นกัน โดยจะยืนยันผลของขนาดเกรนด้วยภาพถ่าย SEM ซึ่งจะกล่าวต่อไปในหัวข้อ 4.2.3.1

โดยค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และค่า t ของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ในระบบ (1-x)PZ-xPZN นั้น สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับค่ามุม 2θ ในสมการที่ 4.2 และค่า t ในสมการที่ 4.3 แสดงในตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 แสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ในระบบ (1-x)PZ-xPZN

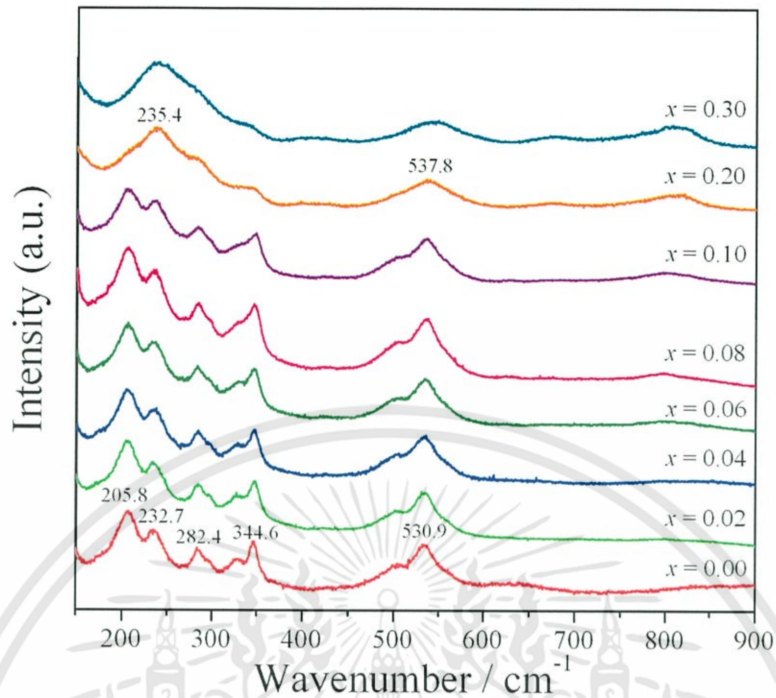
สัดส่วนองค์ประกอบ	โครงสร้างผลึก	t	แลตทิซพารามิเตอร์ (Å)			ปริมาตรของหน่วยเซลล์ (Å^3)
			a	b	c	
x = 0.00	O	0.964	5.826±0.069	11.731±0.038	8.175±0.058	558.76
x = 0.02	O	0.964	5.841±0.080	11.696±0.015	8.173±0.056	558.30
x = 0.04	O	0.964	5.848±0.083	11.700±0.004	8.175±0.049	559.35
x = 0.06	O	0.964	5.861±0.038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

จากการพิจารณาผลการคำนวณค่า t ในตารางที่ 4.9 พบว่าค่า t เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งค่า t สำหรับโครงผลึกเพอรอฟสไกต์นั้นต้องการค่า t ที่มีค่าเข้าใกล้ 1 มากที่สุด เนื่องจากการจัดเรียงอะตอมในอุดมคตินั้นจะมีค่า t เท่ากับ 1 และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ในสมการที่ 4.3 พบว่าหากรัศมีไอออนที่ตำแหน่ง B มีค่ามากขึ้นค่า t จะน้อยลง ส่งผลให้การจัดเรียงอะตอมภายในโครงผลึกเพอรอฟสไกต์ไม่แข็งแรง เนื่องจากไอออนที่ตำแหน่ง B มีขนาดใหญ่ทำให้เกิดแรงผลักภายในโครงผลึกเพอรอฟสไกต์ และหากรัศมีไอออนที่ตำแหน่ง B มีค่าน้อยลงจะส่งผลให้ค่า t มีค่ามากกว่า 1 ซึ่งทำให้การจัดเรียงอะตอมภายในโครงผลึกเพอรอฟสไกต์ไม่แข็งแรงเช่นกัน เนื่องจากไอออนมีขนาดเล็กแรงในการยึดเหนี่ยวภายในโครงผลึกเพอรอฟสไกต์จึงน้อย

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

4.2.2 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีของผงผลึก PZ-PZN

จากการนำผงผลึก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.00-0.30 มาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี ดังรูปที่ 4.17 ซึ่งพีคที่เลขคลื่นต่ำๆ นั้นแสดงถึงความสัมพันธ์ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่ตำแหน่ง A [70-72] และรามานสเปกตรัมของ PZ ที่ได้นั้นปรากฏพีคที่เลขคลื่นประมาณ 207, 235, 285, 335, 345, 510 และ 545 cm^{-1} โดยพีคที่ 207 และ 235 cm^{-1} นั้นเป็นเป็นพีคของพันธะ O–Zr–O (O–B–O bending) สำหรับพีคที่ 285, 335 และ 345 cm^{-1} นั้นเป็นของ ZrO_3 ส่วนพีคที่ 501 และ 535 cm^{-1} นั้นแสดงถึงพันธะระหว่าง Zr–O (Zr–O stretching) [77, 74] ดังได้กล่าวมาแล้วในตอนต้น สำหรับผงผลึกในระบบ PZ-PZN นั้นเป็นการแทนที่ไอออนเซอร์โคเนียมที่ตำแหน่ง B ด้วยไอออนของซิงค์และไนโอเบียม โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.02 \leq x \leq 0.10$ นั้นแสดงรูปแบบสเปกตรัมของรามานที่คล้ายกับ PZ ซึ่งแสดงว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบดังกล่าวนี้มีโครงสร้างเป็นออร์โทรอมบิกเช่นเดียวกับ PZ แต่เมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นเป็น x = 0.20 และ 0.30 พีคที่ 200-400 และ 500-540 cm^{-1} จะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน โดยพีคที่บริเวณดังกล่าวจะเกิดเป็นพีคเดี่ยวที่กว้างขึ้น และเลื่อนไปทางเลขคลื่นที่สูงขึ้น นอกจากนี้ความเข้มของพีคที่เลขคลื่นประมาณ 500-540 cm^{-1} ลดลงอย่างมาก และจากข้อมูลที่ได้นี้แสดงว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสที่ x = 0.20 ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของผงผลึกในระบบ PZ-PZN

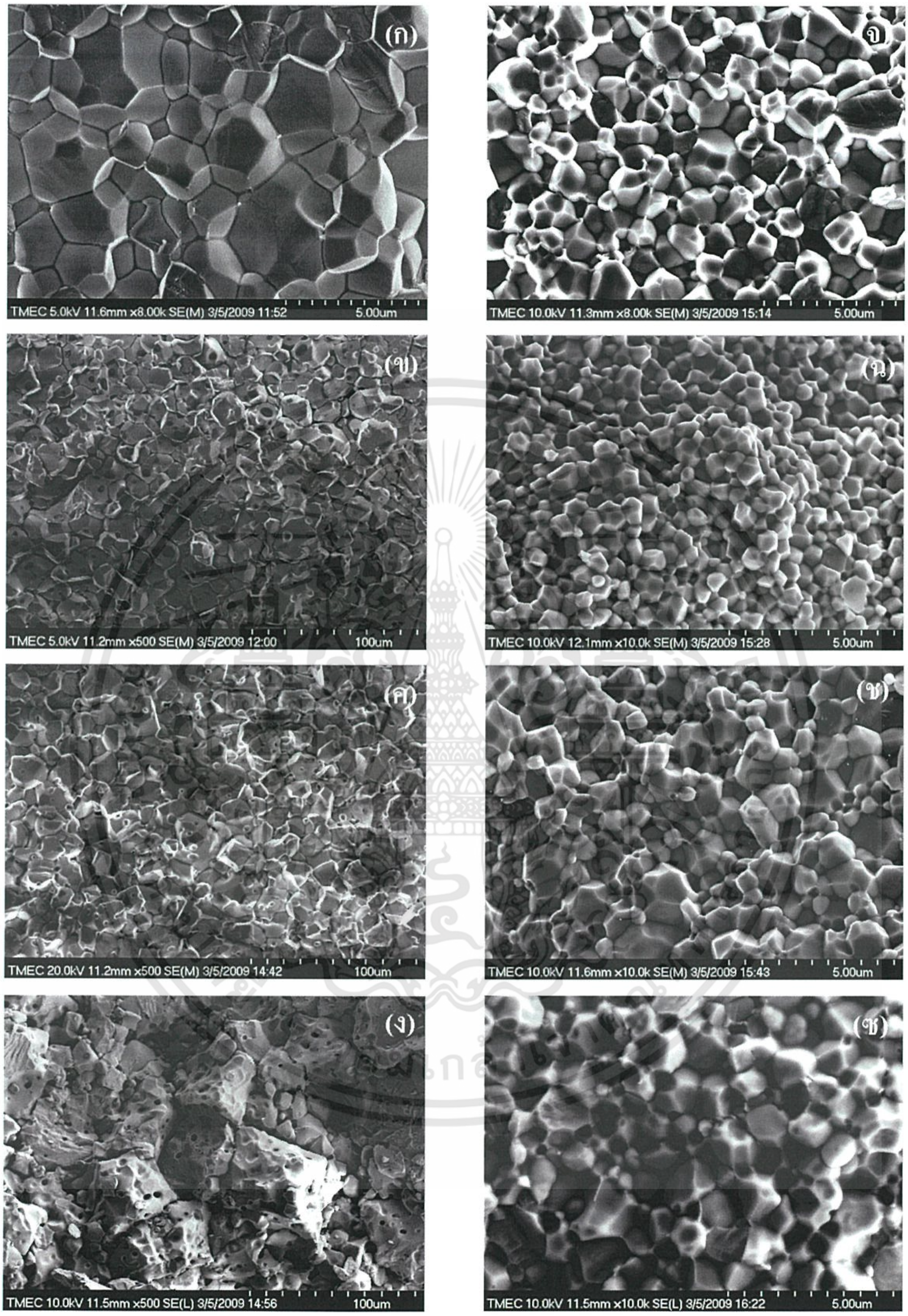


รูปที่ 4.17 แสดงรูปแบบรามาสเปกโทรสโกปีของผงผลึก (1-*x*) PZ-*x*PZN

4.2.3 ผลการตรวจสอบทางกายภาพของเซรามิก PZ-PZN

4.2.3.1 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของเซรามิก PZ-PZN

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



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

ซึ่งการเกิดช่องว่างของออกซิเจนในโครงสร้างผลึกนั้นจะส่งผลให้ช่องว่างออกตะฮีดรอลที่เกิดจากออกซิเจนนั้นเกิดการผิดรูปไปทำให้ความเสถียรโครงสร้างผลึกของ PZ นั้นลดลงทำให้เกิดการโตที่ผิดปกติของเกรน (AGG) [75] เช่นเดียวกับเซรามิกในระบบ PZ-PCoN แต่เมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงกว่าร้อยละ 8 โดยโมลสารประกอบ PZ-PZN นั้นจะเกิดเป็นสารละลายของแข็งได้โดยสมบูรณ์และเกรนมีการโตแบบปกติ โดยระบบผลึกนั้นจะเปลี่ยนจากออร์โทรอมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอลเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มขึ้น โดยแนวโน้มของขนาดเกรนที่ได้จากการถ่ายภาพ SEM นั้นต่างจากผลที่ได้จาก XRD ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเตรียมตัวอย่างในการทำ XRD นั้นอาจวางตัวอย่างสูงหรือต่ำกว่าตัวรองรับสารตัวอย่าง (Holder) ซึ่งจะส่งผลต่อมุมตกกระทบของรังสีเอกซ์ สำหรับขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกในระบบ PZ-PZN นั้นอยู่ในช่วง 0.54-27.50 ไมโครเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

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

4.2.3.2 ผลการตรวจสอบความหนาแน่นของเซรามิก PZ-PZN

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

ต่ำกว่าร้อยละ 90 เช่นเดียวกับเซรามิกในระบบ PZ-PCoN ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากความผิดพลาดในขั้นตอนการชั่งน้ำหนักของเซรามิก

ตารางที่ 4.11 แสดงค่าร้อยละความหนาแน่นของเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

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

4.2.3.3 ผลการตรวจสอบค่าการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์ของเซรามิก PZ-PZN

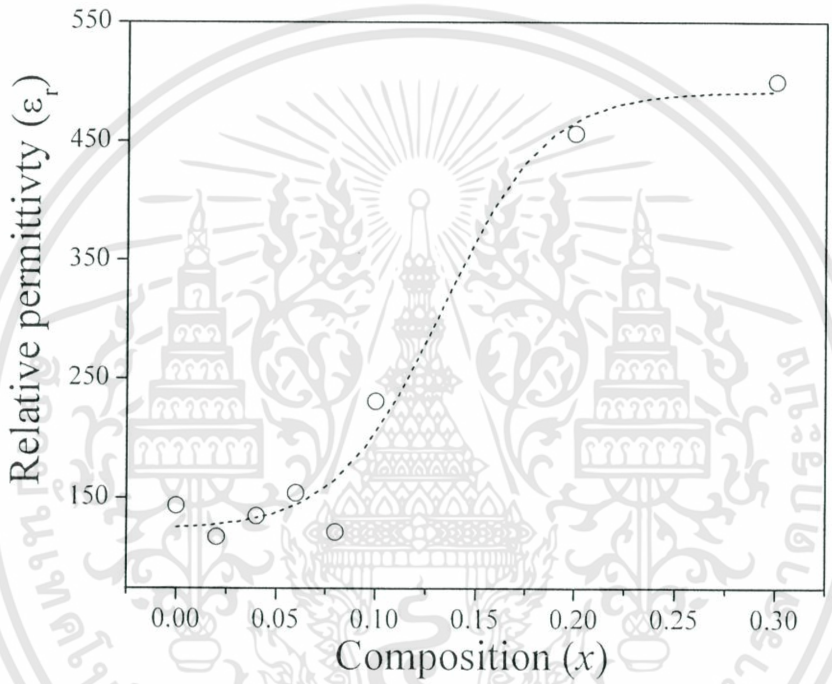
นำเซรามิก PZ-PZN ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ตามเงื่อนไขที่กำหนด คือ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1,200 ºC มาตรวจสอบค่าร้อยละการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์โดยการวัดปริมาตรของเซรามิกก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ โดยร้อยละการหดตัวนั้นแสดงในตารางที่ 4.12 จากการทดลองพบว่าแนวโน้มของค่าการหดตัวที่ได้นั้นไม่สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบของ PZN ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ธรรมชาติของสารแต่ละชนิด และการสูญเสียองค์ประกอบของตะกั่วในเซรามิกระหว่างการเผาซินเตอร์ เป็นต้น ซึ่งร้อยละการหดตัวของเซรามิกนั้นอยู่ในช่วง 16.5-19.9

ตารางที่ 4.12 แสดงค่าร้อยละการหดตัวของเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

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

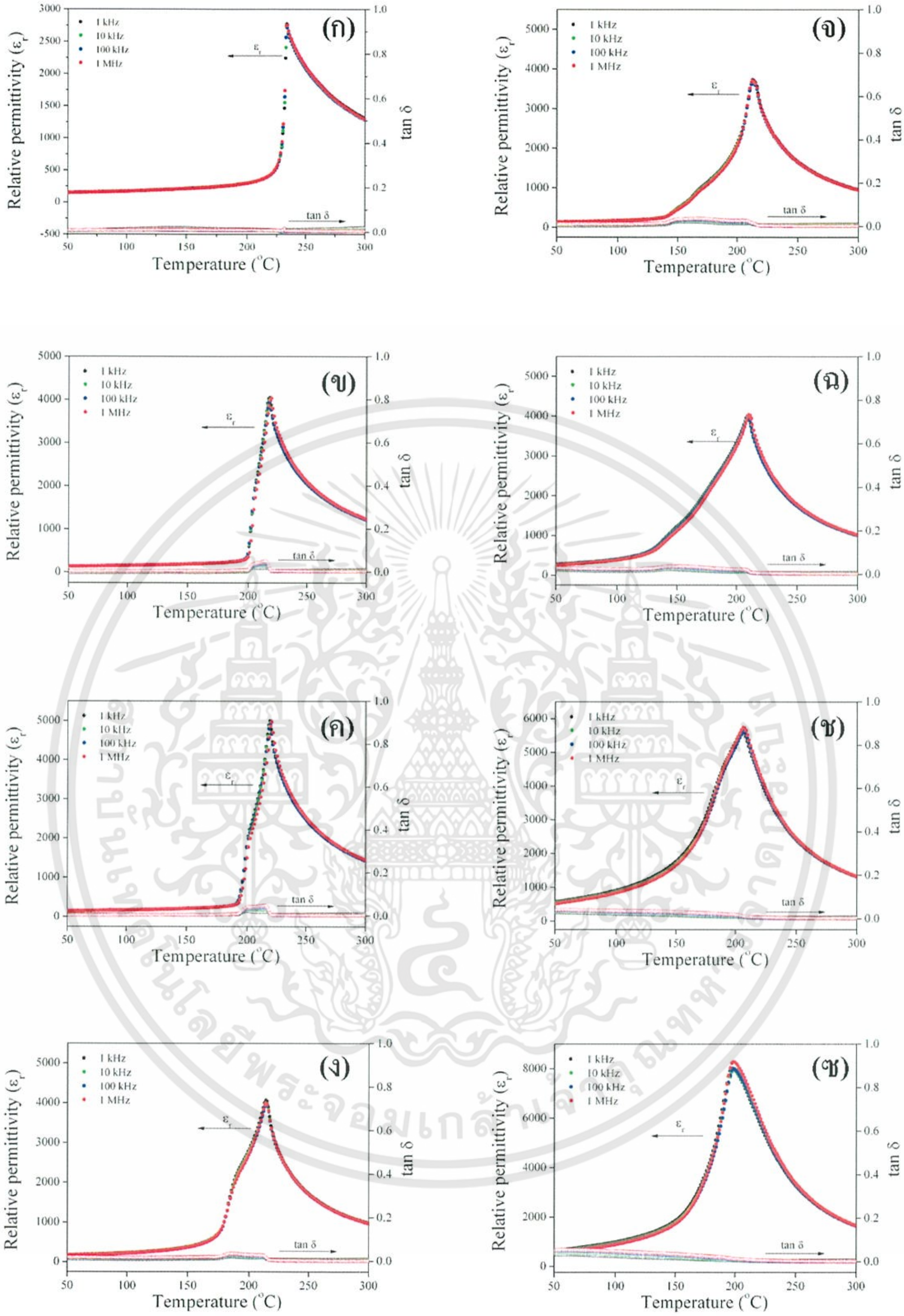
4.2.4 ผลการตรวจสอบทางไดอิเล็กทริก

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

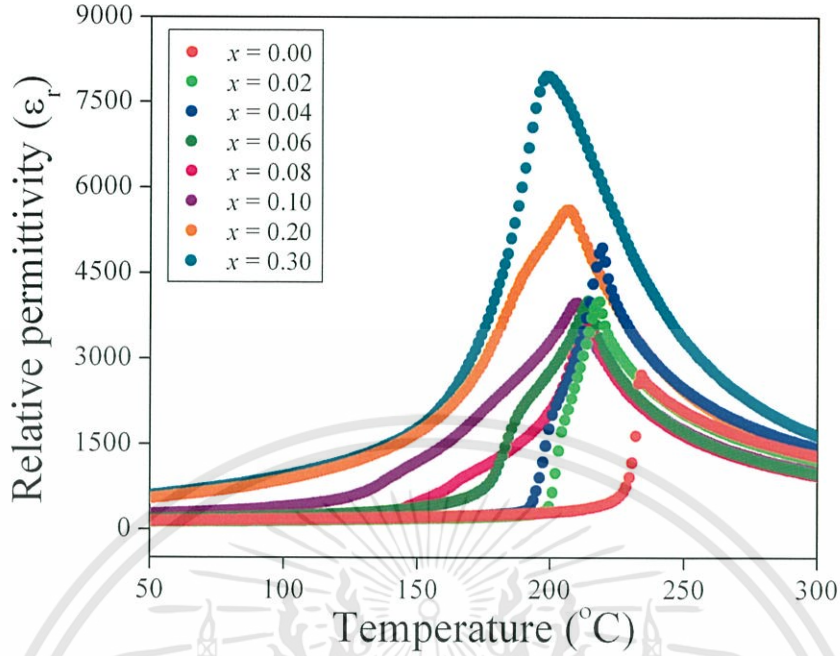


รูปที่ 4.19 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PZN ที่อุณหภูมิห้อง

จากนั้นทำการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิห้องจนถึง 300 °C ที่ความถี่ต่างๆได้ผลดังรูปที่ 4.20 จากรูปเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ และค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่ความถี่ต่างๆ กับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป จากผลการตรวจสอบนี้บอกถึงค่าอุณหภูมิและความถี่มีผลต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ จากรูปพบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.00 พีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะแหลม เนื่องจาก PZ นั้นมีการจัดเรียงโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบและมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เข้าใกล้ค่า 3,000 ที่อุณหภูมิประมาณ 237 °C โดยเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก AFE$\rightarrow$PE แสดงดังรูปที่ 4.20 (ก) ซึ่งสมบัติไดอิเล็กทริกของ PZ นี้จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ แต่จะไม่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ [76, 77] และเมื่อมีการเจือ PCoN ลงไปในสัดส่วนองค์ประกอบ $0.02 \le x \le 0.10$ พบว่าพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่



รูปที่ 4.20 แสดงผลของอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PZN (ก) x = 0.00 (ข) x = 0.02 (ค) x = 0.04 (ง) x = 0.06 (จ) x = 0.08 (ฉ) x = 0.10 (ช) x = 0.20 และ (ซ) x = 0.30



รูปที่ 4.21 แสดงผลของอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZ-PZN ที่ความถี่ 10 kHZ

4.2.5 ผลการตรวจสอบทางเฟอร์โรอิเล็กทริก

เมื่อนำเซรามิก PZ-PZN ในสัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.00-0.30 มาตรวจสอบทางเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยการวัดวงวนฮิสเทอรีซิส ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก โดยตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ได้รับและค่าโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.22 ซึ่งผลของศักย์ไฟฟ้าที่มีต่อค่าโพลาไรเซชันนั้นแสดงในลักษณะของวงวนเรียกว่าวงวนฮิสเทอรีซิส จากรูปที่ 4.22 พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.00-0.10 ยังไม่เกิดวงวนฮิสเทอรีซิสขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.22 (ก) – (ฉ) เนื่องจากทำการวัดที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิห้องนั้นเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบดังกล่าวมีสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสเป็นแบบวงวนคู่ และต้องให้สนามไฟฟ้าสูงมากจึงจะเกิดวงวนฮิสเทอรีซิสแบบคู่ได้อย่างสมบูรณ์ แต่การให้สนามไฟฟ้าสูงๆ นั้นมีข้อจำกัดที่สำคัญคือจุดแตกหักของเซรามิก เพราะเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าสูงๆ จะทำให้เซรามิกแตกก่อนที่จะเกิดวงวนฮิสเทอรีซิสได้อย่างสมบูรณ์ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของ PZN เป็น x = 0.20 และ 0.30 จะพบลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสที่สมบูรณ์ซึ่งมีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยม ซึ่งเป็นลักษณะของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ เมื่อให้สนามไฟฟ้าเท่ากับ 17 kV แสดงดังรูปที่ 4.22 (ช) – (ซ) เมื่อให้สนามไฟฟ้าสูงขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (P_r) ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว (P_S) และค่าสนามไฟฟ้า

ได้นั้นมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น 2 ช่วง ซึ่งแสดงว่ามีการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็นเฟสอื่นก่อนที่จะเปลี่ยนไปเป็น PE แสดงดังรูปที่ 4.20 (ข) – (ฉ) จากรูปจะเห็นว่าเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสทั้งสองช่วงนั้นจะลดลงเข้าใกล้อุณหภูมิห้องมากขึ้น โดยช่วงอุณหภูมิของเฟสกึ่งกลางที่เกิดขึ้นก่อนเปลี่ยนไปเป็น PE นั้นจะกว้างขึ้นเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มขึ้น แต่เนื่องจากช่วงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZ-PZN นั้นอยู่ในช่วงประมาณ 140-230 °C ซึ่งไม่ห่างกันมากเหมือนกับเซรามิกในระบบ PZ-PCoN (-30-230 °C) จึงทำให้เห็นการเปลี่ยนแปลงไม่ชัดเจนเหมือนเซรามิกในระบบ PZ-PCoN และเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นจนถึงร้อยละ 30 โดยโมล พบว่าพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะกว้างขึ้นและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะขึ้นกับความถี่ดังรูปที่ 4.20 (ซ) ซึ่งเป็นผลมาจากความเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZN นั่นเอง โดยแนวโน้มของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิกในระบบ PZ-PZN นี้มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นถึงร้อยละ 30 โดยโมล และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจะลดลงเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้น โดยแนวโน้มของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบที่ความถี่ 10 kHz นั้นแสดงดังรูปที่ 4.21 ส่วนค่าการสูญเสียทางไดเล็กทริกในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบนั้นพบว่ามีค่าไม่ต่างกันมาก นอกจากนี้ยังพบว่าค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ณ อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจะสูงขึ้น เนื่องจาก ณ อุณหภูมิที่ให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงมักจะมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเกิดขึ้นด้วย แสดงดังรูปที่ 4.20 (ก) - (ซ) ซึ่งข้อมูลของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่ความถี่ 10 kHz นั้นแสดงดังตารางที่ 4.13

ตารางที่ 4.13 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZ-PZN ที่ 10 kHz

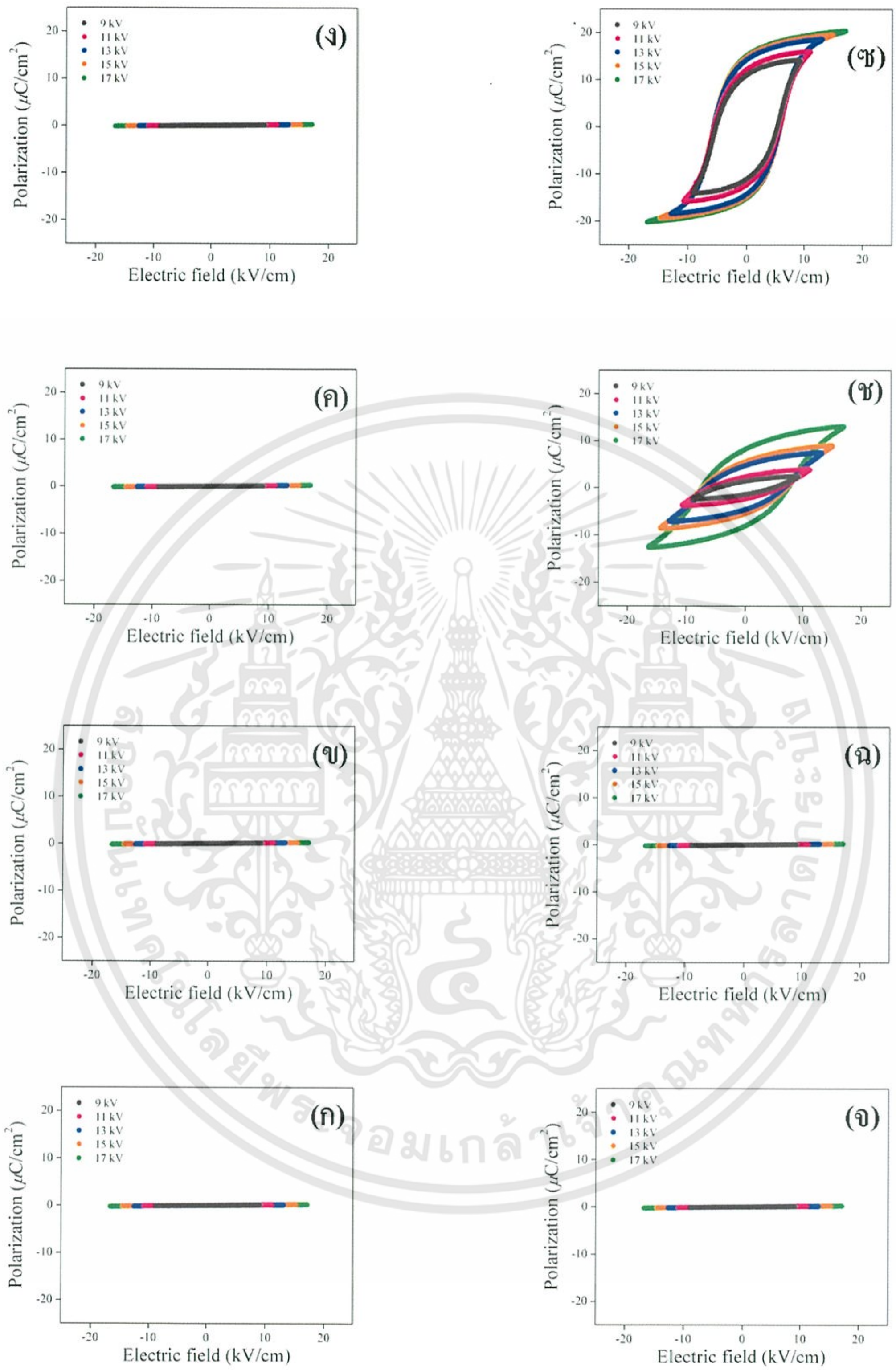
สัดส่วนองค์ประกอบ	อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (°C) ช่วงที่ 1	ช่วงที่ 2	ε_r at T_{max}	tan δ at T_{max}	C × 10^{-6} (°C)	ΔT_m (°C)
x = 0.00	-	238.0	2,730	0.0156	6.14	1.50
x = 0.02	204.2	218.0	3,990	0.0388	6.70	1.25
x = 0.04	200.6	219.0	4,940	0.0378	5.90	1.30
x = 0.06	187.9	213.9	4,010	0.0258	8.84	2.05
x =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

บังคับ (E_C) โดยวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิกที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.20$ และ 0.30 จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น เนื่องจากค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัวและค่าโพลาไรเซชันคงเหลือเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้สูงขึ้นการเหนี่ยวนำให้เกิดโพลาไรเซชันจะมากขึ้นจนถึงศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสจะเริ่มคงที่ เนื่องจากผลึกถูกเหนี่ยวนำให้เกิดการโพลาไรเซชันจนเกือบทั้งหมด ส่วนค่าสนามไฟฟ้าบังคับนั้นค่อนข้างคงที่ ทั้งเนื่องจากที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำๆ นั้นจะเหนี่ยวนำให้ผลึกเกิดการโพลาไรเซชันได้น้อยจึงทำให้วงวนฮิสเทอรีซิสที่ได้นั้นค่อนข้างเล็ก

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

ส่วนค่าสนามไฟฟ้าบังคับนั้นมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ PZN สูงขึ้น เนื่องจาก PZN นั้นเป็นสารที่มีสมบัติเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกซึ่งค่าสนามไฟฟ้าบังคับของสารกลุ่มนี้ส่วนใหญ่จะมีค่าน้อย ดังนั้นเมื่อมีปริมาณของ PZN สูงขึ้นจึงส่งผลให้ค่าสนามไฟฟ้าบังของเซรามิกในระบบ PZ-PZN ลดลง โดยค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว และค่าสนามไฟฟ้าบังคับของเซรามิกในระบบ PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.20$ และ 0.30 นั้นแสดงในตารางที่ 4.14

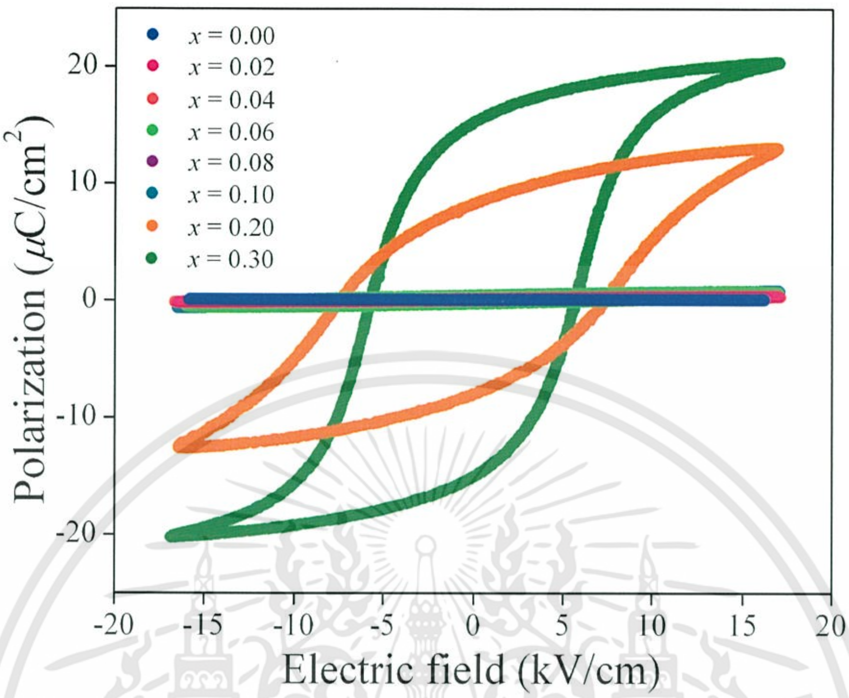
จากผลการวัดวงวนฮิสเทอรีซิสที่ได้นี้สามารถใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงที่พบในพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ได้ ซึ่งทำให้ทราบว่าการเปลี่ยนแปลง 2 ช่วงที่พบในพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์นั้นเป็นการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็น FE และเปลี่ยนไปเป็น PE เมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี เนื่องจากลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสที่วัดที่อุณหภูมิห้องที่สัดส่วนองค์ประกอบ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



รูปที่ 4.22 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZ-PZN ที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ

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

(ช) $x = 0.20$ และ (ซ) $x = 0.30$



รูปที่ 4.23 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

ตารางที่ 4.14 แสดงค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว (P_s) โพลาไรเซชันคงเหลือ (P_r) และสนามไฟฟ้าบังคับ (E_c) ของเซรามิก PZ-PZN ที่สนามไฟฟ้า 17 kV

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

4.2.6 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของเซรามิก PZ-PZN

4.2.6.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC

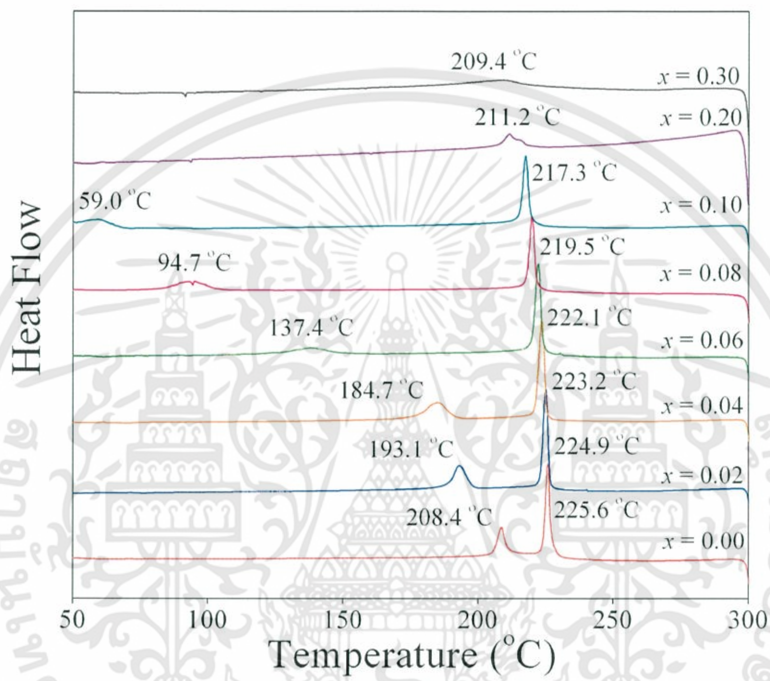
เมื่อนำเซรามิก PZ-PZN มาตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นสองช่วงเช่นเดียวกับการวัดสมบัติทางไดอิเล็กทริก โดยเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \le x \le 0.10$ นั้นมีการเปลี่ยนเฟส จาก AFE⟶FE และ FE⟶PE เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ และเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสจะลดลงและพีคที่พบนั้นจะมีพื้นที่ใต้พีคลดลงเช่นกัน เนื่องจาก PZN นั้นเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากอุณหภูมิแบบทีละน้อย ดังนั้นเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นพื้นที่ใต้พีคจึงลดลง ซึ่งพื้นที่ใต้พีคนั้นจะบอกถึงพลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟส โดยอุณหภูมิและพลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสนั้นแสดงในตารางที่ 4.15

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

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

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

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

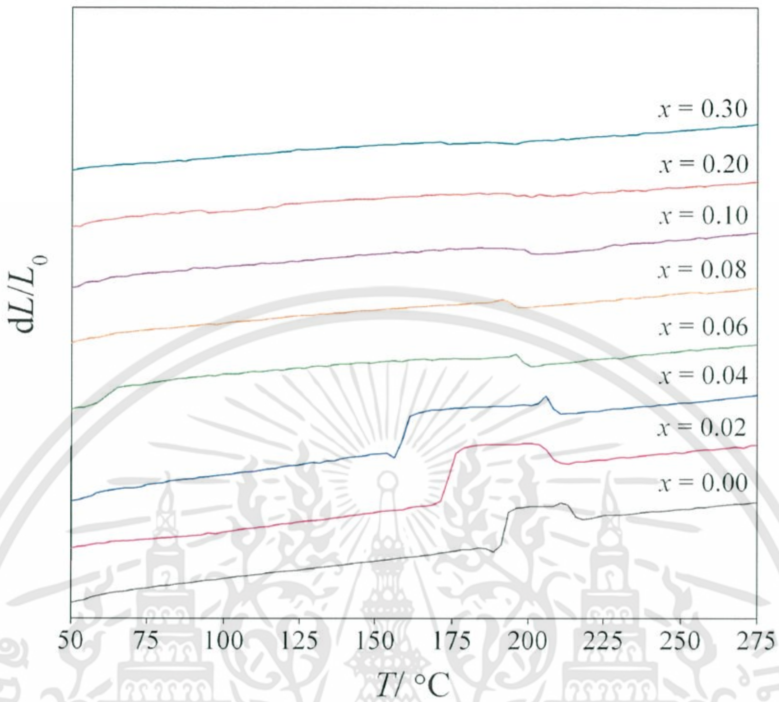


รูปที่ 4.24 แสดงผลวิเคราะห์ด้วยเทคนนิค DSC ของเซรามิก PZ-PZN

4.2.6.2 ผลการตรวจสอบการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของเซรามิก PZ-PZN

การตรวจสอบการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของเซรามิก PZ-PZN ด้วยเครื่องไดลาโตมิเตอร์นั้น พบว่าเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ จะมีการเปลี่ยนแปลงดังรูปที่ 4.25 จากรูปพบว่า ที่ช่วงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสนั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น ซึ่งเซรามิกเกิดการขยายและหดตัวเนื่องจากอุณหภูมิ สังเกตได้จากลักษณะของพีคที่สูงขึ้นและต่ำลง โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่าพีคจะสูงขึ้นเนื่องจากมีการขยายตัวของเซรามิกซึ่งเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก AFE→FE ส่วนพีคที่ลดต่ำลงที่อุณหภูมิสูงกว่านั้นเนื่องจากการหดตัวของเซรามิกที่เกิดการเปลี่ยนเฟสจาก FE→PE โดยช่วงอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงนี้จะกว้างขึ้นและมีความสูงของพีคลดลงเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งจะเห็นการเปลี่ยนแปลงนี้ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.0 \le x \le 0.08$ นอกจากนี้พีคที่แสดงการ

เปลี่ยนเฟสนี้จะเลื่อนไปทางอุณหภูมิที่ต่ำลงเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จาก DSC สำหรับอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงนั้นแสดงในตารางที่ 4.16

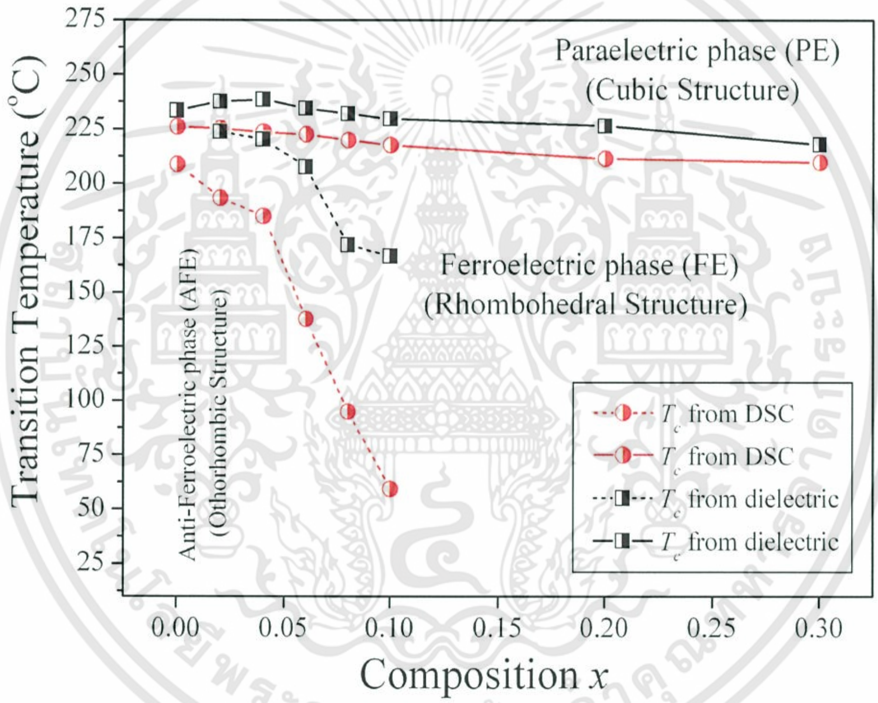


รูปที่ 4.25 แสดงผลวิเคราะห์ด้วยเครื่องไดลาโตมิเตอร์ของเซรามิก PZ-PZN

ตารางที่ 4.16 แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(1-x)$PZ-xPZN ในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบที่ทดสอบด้วยเครื่องไดลาโตมิเตอร์

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

จากข้อมูลที่ได้จาก XRD ไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และ DSC นี้สามารถสร้างแผนภาพเฟสของเซรามิกระบบ PZ-PZN ได้ ดังรูปที่ 4.26 จากรูปจะเห็นว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสลดลงเกือบเป็นเส้นตรงเมื่อ x เพิ่มขึ้น แต่ช่วงการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมินั้นจะแคบกว่าเซรามิกในระบบ PZ-PCoN ทั้งนี้เนื่องจากช่วงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของ PZ-PZN นั้นแคบกว่า PZ-PCoN มาก จึงทำให้ช่วงอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนเฟสที่แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบนั้นใกล้กันมาก โดยแผนภาพเฟสนี้จะประกอบด้วยสามเฟสของผลึกในระบบนี้ คือ พาราอิเล็กทริกที่มีระบบผลึกเป็นลูกบาศก์เฟอร์โรอิเล็กทริกมีระบบผลึกเป็นรอมโบฮีดรอล และแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีระบบผลึกเป็นออร์โทรอมบิก จากแผนภาพเฟสที่ได้สามารถกล่าวได้ว่าที่ปริมาณ PZN ต่ำๆ คือ $x \leq 0.10$ นั้นมีระบบผลึกเป็นออร์โทรอมบิก และเปลี่ยนเป็นรอมโบฮีดรอลที่ x เข้าใกล้ 0.20



รูปที่ 4.26 แผนภาพแสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของ $(1-x)$PZ-xPZN เมื่อ x = 0.00-0.30

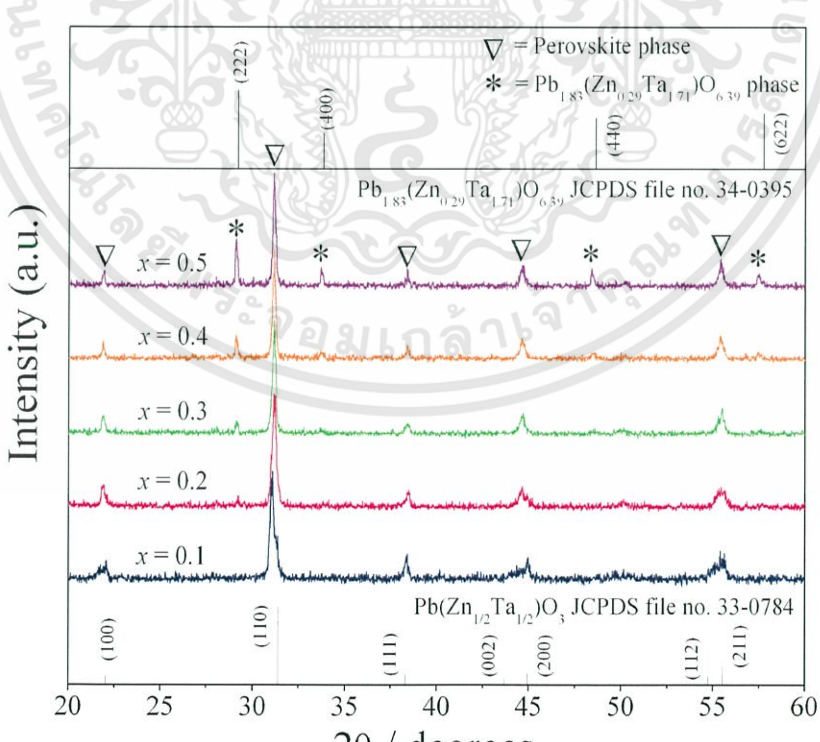
4.3 เลดเซอร์โคเนตไททาเนต-เลดซิงค์แทนทาเลต (PZT – PZnTa)

4.3.1 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผง PZT-PZnTa

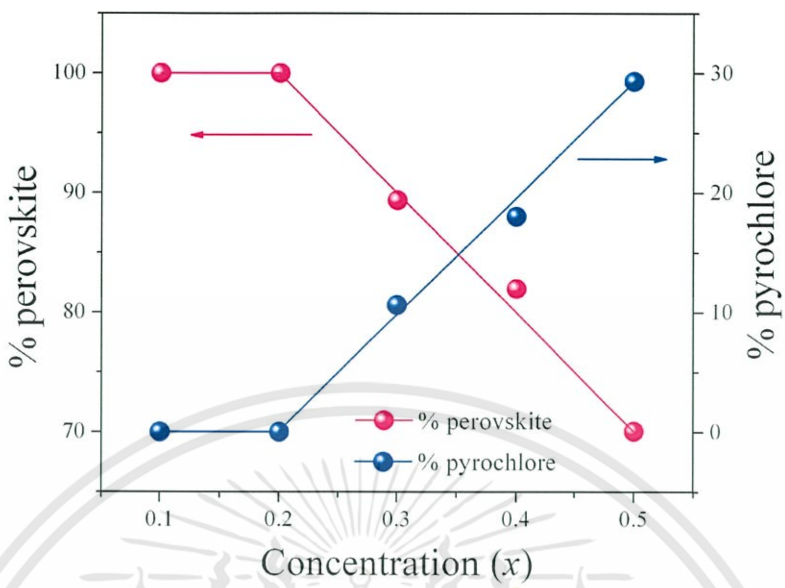
หลังจากที่ทำการเผาแคลไซน์ผงในระบบ $(1-x)$PZT-xPZnTa เมื่อ x = 0.1-0.5 ตามเงื่อนไขที่กำหนด (เผาแคลไซน์ที่ช่วงอุณหภูมิ 850 ถึง 950 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 20 °C/นาที) แล้วจึงนำสารตัวอย่างมาทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้น องค์ประกอบ

ของสารตัวอย่าง ลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ดังแสดงในรูปที่ 4.27 พบว่าลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.1 และ 0.2 นั้นแสดงเฟสเดี่ยวของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ และเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ x เพิ่มขึ้นพบว่ามีพีคของไพโรคลอร์เกิดขึ้น เมื่อตรวจสอบกับข้อมูลในแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 34-395 พบว่าเป็นพีคของ $Pb_{1.83}(Zn_{0.29}Ta_{1.71})O_{6.39}$ ที่มีโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์ ซึ่งแสดงเป็นสัญลักษณ์รูป "*" แต่ไม่พบเฟสของ $Pb_{1.49}Ta_2O_{6.28}$ (JCPDS เลขที่ 84-1732)

เมื่อพิจารณากราฟในรูปที่ 4.27 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเกิดเฟสของ PZT-PZnTa กับปริมาณของ PZnTa ที่ใช้ พบว่าปริมาณของ PZnTa นั้นมีผลต่อการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ของสารในระบบ (1-x)PZT-xPZnTa คือ เมื่อปริมาณของ PZnTa (ค่า x) เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้ความเสถียรของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของ PZT นั้นลดลง โดยเป็นผลจากค่าโทเลอแรนซ์แฟกเตอร์ (Tolerance factor หรือ t) และอิเล็กโทรเนกติวิตี้ (Electronegativity) ของ PZnTa นั่นเอง [12] เมื่อทำการพลอต กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบของ PZnTa กับปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ และไพโรคลอร์ พบว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ x = 0.1 และ 0.2 นั้นปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอรอฟสไกต์เท่ากับ 100 และเมื่อปริมาณของ PZnTa เพิ่มมากขึ้นปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอรอฟสไกต์จะค่อยๆ ลดลง และมีปริมาณของไพโรคลอร์เพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.28



รูปที่ 4.27 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง (1-x) PZT-xPZnTa



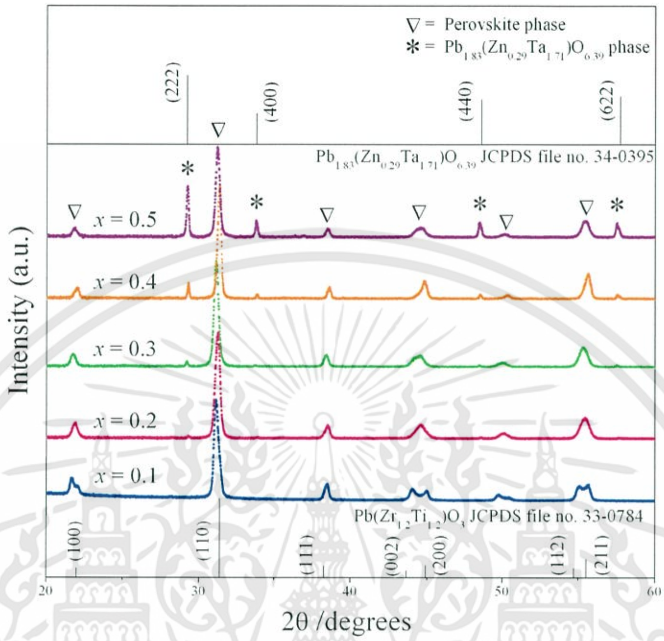
รูปที่ 4.28 กราฟแสดงค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอรอฟสไกต์และไพโรคลอร์

4.3.2 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก PZT-PZnTa

เมื่อนำเซรามิก (1-x)PZT-xPZnTa เมื่อ x = 0.1-0.5 ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ตามเงื่อนไข (เผาซินเตอร์ที่ช่วงอุณหภูมิ 1,250 $^{\circ}$C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 5 $^{\circ}$C/นาที) มาตรวจสอบโครงผลึกที่เกิดขึ้นด้วย XRD ดังรูปที่ 4.29 พบว่าลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.1 และ 0.2 นั้นแสดงเฟสเดี่ยวของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ และเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ x เพิ่มขึ้นเป็น 0.3-0.5 พบว่ามีพีคของไพโรคลอร์เกิดขึ้น ซึ่งเป็นพีคของ $Pb_{1.83}(Zn_{0.29}Ta_{1.71})O_{6.39}$ ที่มีโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์ ดังแสดงเป็นสัญลักษณ์รูป "*" และไม่พบเฟสของ $Pb_{1.49}Ta_2O_{6.28}$ (JCPDS เลขที่ 84-1732) เช่นเดียวกับผงของ PZT-PZnTa

เมื่อพิจารณาระบบ (1-x)PZT-xPZnTa พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x \leq 0.2$ จะมีเฟสเพอรอฟสไกต์เพียงเฟสเดียว เมื่อเปรียบเทียบกับสารในระบบ (1-x)PZT-xPZnTa พบว่าเราสามารถพบเฟสเพอรอฟ สไกต์ได้เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ $x \leq 0.5$ [3] จากผลดังกล่าวนี้ชี้ให้เห็นว่าการเตรียมเฟสเพอรอฟสไกต์ในระบบแทนทาเลตนั้นยากกว่าการเตรียมในระบบไนโอเบต แม้ว่าในตารางธาตุนั้น Nb และ Ta จะอยู่หมู่เดียวกัน แต่ Ta^{5+} ([Xe] $4f^{14}$. $5d^3$. $6s^2$) นั้นมีอิเล็กตรอนวงนอกมากกว่า Ni^{5+} ([Kr] $4d^4$. $5s^1$) หนึ่งวงทำให้ Ta^{5+} นั้นมีสมบัติความเป็นโคเวเลนต์สูงจึงส่งผลให้ในระบบแทนทาเลตนั้นเตรียมได้ยากกว่า เพราะเมื่อความยาวพันธะโคเวเลนต์เพิ่มขึ้นความเสถียรของโครงสร้าง

เพอรอฟสไกต์จะลดลง จากงานวิจัยที่ศึกษาความเสถียรของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของ PZnTa และ PZnTa โดยการเติม BT PMN และ PMT พบว่าโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ใน PZN นั้นจะทำให้เสถียรได้ง่ายกว่าเนื่องจากมีความยาวพันธะไอออนิกของ Nb – O สูงกว่า [78]

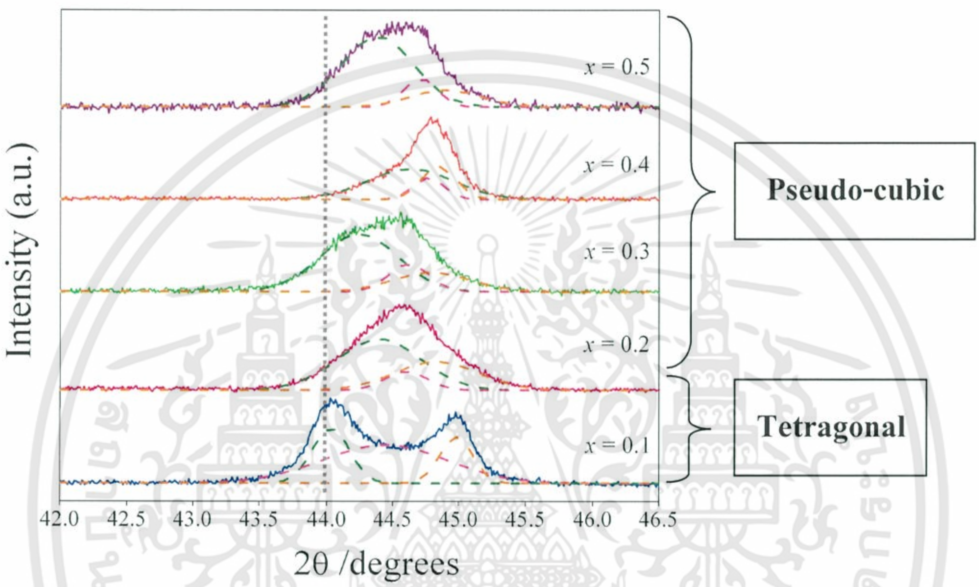


รูปที่ 4.29 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก (1-*x*) PZT-*x*PZnTa

จากแผนภาพเฟสของ $PbZrO_3$-$PbTiO_3$ คาดได้ว่าที่อุณหภูมิห้องนั้น PZT จะมีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอลที่บริเวณใกล้กับ MPB และสมมาตรของผลึกเพอรอฟสไกต์ที่มี PZnTa เป็นองค์ประกอบหลักนั้นจะเป็นแบบลูกบาศก์ที่อุณหภูมิห้อง และเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสโครงสร้างจะเปลี่ยนเป็นรอมโบฮีดรอล เนื่องจาก PZnTa มีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสต่ำ ดังนั้นเมื่อปริมาณ PZnTa เพิ่มขึ้นจึงส่งผลให้อุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสลดลงสมมาตรผลึกจึงเกิดการเปลี่ยนแปลง และเป็นที่ทราบกันดีว่าระนาบที่อยู่ในกลุ่ม {200} ของโครงสร้างแบบลูกบาศก์เสมือน (Pseudo-cubic) นั้นจะแสดงพีคเดี่ยว เนื่องจากทุกระนาบของ {200} จะเกิดพีคที่ตำแหน่งเดียวกันเพราะมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากัน ในขณะที่กลุ่มระนาบ {200} ของโครงสร้างแบบเตตระโกนอลนั้นจะแยกออกเป็นสองพีค โดยที่ระนาบ (002) นั้นจะมีความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของ {200} เพราะที่กลุ่มระนาบ {200} นั้นมีระนาบของ (200) และ (020) อยู่ด้วยกันเนื่องจากมีแลตทิซพารามิเตอร์ (a และ b)เท่ากัน

รูปที่ 4.30 แสดงรูปแบบของ XRD ที่ระนาบ (200) ที่เป็นฟังก์ชันกับสัดส่วนองค์ประกอบ โดยรูปแบบ XRD ที่สัดส่วนองค์ประกอบของ PZnTa ต่ำๆ นั้นจะแสดงพีคที่แยกออกเป็นสองพีค อย่างชัดเจน ซึ่งชี้ให้เห็นว่ามีระบบผลึกเป็นเตตระโกนอล และเมื่อปริมาณของ PZnTa เพิ่มขึ้น พีคที่

ระนาบ (200) นั้นจะรวมกันกลายเป็นพีคเดี่ยวซึ่งเป็นลักษณะของลูกบาศก์เสมือน และคาดว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.1 นั้นน่าจะเป็นบริเวณ MPB ของระบบ (1-x)PZT-xPZnTa เนื่องจากโครงสร้างของ PZT-PZnTa นั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงที่ละน้อยจากเตตระโกนอลไปเป็นลูกบาศก์เสมือน และจากข้อมูลค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่จะแสดงภายหลังนี้จะช่วยยืนยันสมมุติฐานข้างต้น และการเปลี่ยนเฟสของ PZT จากเตตระโกนอลไปเป็นลูกบาศก์เสมือนเมื่อ PZnTa เพิ่มขึ้นนั้นคล้ายกับระบบ PZT-PNN PZT-PCoN และ PZT-PZN [1, 3, 59]



รูปที่ 4.30 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของพีค (200) ของเซรามิก (1-x)PZT-xPZnTa

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.30 พบว่าพีคมีการเลื่อนจากตำแหน่งที่มีค่า 2θ น้อยไปยังตำแหน่งที่มีค่า 2θ มากเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PZnTa เพิ่มขึ้นจาก 0.1 ไปเป็น 0.2 เนื่องจากในระบบของเซรามิก PZT-PZnTa นั้นเป็นสารประกอบเพอร์รอฟสไกต์ที่มีโครงสร้างเป็น ABO_3 โดยที่ตำแหน่ง A (A-site) นั้นเป็นไอออนของตะกั่ว (Pb^{2+} = 1.630Å) และที่ตำแหน่ง B (B-site) เป็นไอออนของเซอร์โคเนียม (Zr^{4+}) ไทเทเนียม (Ti^{4+}) ซิงค์ (Zn^{2+}) และแทนทาลัม (Ta^{5+}) โดยรัศมีไอออนเฉลี่ยของตำแหน่ง B ของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ในระบบ (1-x)$Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$-$x$$Pb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ทุกสัดส่วนองค์ประกอบนั้น สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.1 โดยรัศมีไอออนของเซอร์โคเนียมไอออน (Zr^{4+}) ไทเทเนียมไอออน (Ti^{4+}) ซิงค์ไอออน (Zn^{2+}) และแทนทาลัมไอออน (Ta^{5+}) คือ 0.860 0.745 0.880 และ 0.780 ตามลำดับ ผลการคำนวณรัศมีไอออนเฉลี่ยที่ตำแหน่ง B แสดงในตางรางที่ 4.17

$$r_{B-site} = (1-x)\left[\tfrac{1}{2} r_{Zr^{4+}} + \tfrac{1}{2} r_{Ti^{4+}}\right] + x\left[\tfrac{1}{3} r_{Zn^{2+}} + \tfrac{2}{3} r_{Ta^{5+}}\right] \tag{4.5}$$

จากสมการที่ 4.5 ทำให้ทราบว่าการเติมเลดซิงค์แทนทาเลตลงไปในระบบของเลดเซอร์โคเนตนั้นส่งผลให้ขนาดรัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง B ใหญ่ขึ้น เนื่องมาจากไอออนของซิงค์แทนทาเลต $(Zn_{1/3}Ta_{2/3})^{4+}$ (r = 0.813 Å) ที่มีขนาดใหญ่กว่านั้น เข้าไปแทนที่ไอออนเซอร์โคเนียมไททาเนต $(Zr_{1/2}Tt_{1/2})^{4+}$ (r = 0.803 Å) แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของเลดซิงค์แทนทาเลตให้มากขึ้นจาก $x = 0.1$ ไปเป็น $x = 0.2$ พบว่าพีคมีการเลื่อนจากตำแหน่งที่มีค่า 2θ น้อยไปยังตำแหน่งที่มีค่า 2θ มากขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากว่ารัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง B นั้นมีอิทธิพลต่อค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ถ้ารัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง B เล็กลง จะส่งผลให้ปริมาตรของหน่วยเซลล์ลดลงเช่นกัน และเมื่อปริมาตรของหน่วยเซลล์ลดลงจะส่งผลให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ลดลงตามลำดับ แต่เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ PZnTa มากกว่า 0.2 พบว่าการเลื่อนของพีคไม่เป็นไปในแนวทางเดียวกัน ทั้งนี้เนื่องมากจากที่ตำแหน่ง B ของสัดส่วนองค์ประกอบเหล่านี้ไม่ได้มีการแทนที่ไอออนเซอร์โคเนียมไททาเนต $(Zr_{1/2}Ti_{1/2})^{4+}$ ด้วยไอออนซิงค์แทนทาเลต $(Zn_{1/3}Ta_{2/3})^{4+}$ ตามสัดส่วนที่ต้องการ เนื่องจากมีเฟสไพโรคลอร์เกิดขึ้น ดังนั้นปริมาตรของหน่วยเซลล์ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.3$-0.5 จึงมีผลของเฟสไพโรคลอร์เข้ามาเกี่ยวข้องด้วย

จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับค่ามุม 2θ ในสมการที่ 4.2 สามารถหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ในระบบ (1-x)PZT-xPZnTa ส่วนค่า t ซึ่งเป็นค่าที่บอกความสามารถในการจัดเรียงอะตอมเพื่อประกอบเป็นโครงผลึกเพอรอฟสไกต์นั้นสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.3 ซึ่งผลการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และค่า t นั้นแสดงในตารางที่ 4.17

ตารางที่ 4.17 แสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ในระบบ (1-x)PZT-xPZnTa

สัดส่วนองค์ประกอบ	รัศมีไอออนเฉลี่ยที่ตำแหน่ง B (Å)	t	แลตทิซพารามิเตอร์ (Å) a	b	c	ปริมาตรของหน่วยเซลล์ (Å)
$x = 0.1$	0.804	0.972	4.062±0.014	4.062±0.014	4.006±0.014	66.10
$x = 0.2$	0.805	0.972	4.065±0.015	-	-	67.17
$x = 0.3$	0.806	0.972	4.064±0.018	-	-	67.12
$x = 0.4$	0.807	0.972	4.045±0.008	-	-	66.18
$x = 0.5$	0.808	0.971	4.070±0.012	-	-	67.42

จากการพิจารณาผลการคำนวณค่า t ในตารางที่ 4.17 พบว่าค่า t ลดลงเมื่อปริมาณของ PZnTa เพิ่มสูงขึ้น ในการคำนวณค่า t สำหรับโครงผลึกเพอรอฟสไกต์นั้นเราต้องการค่า t ที่มีค่าเข้าใกล้ 1 มากที่สุด เนื่องจากการจัดเรียงอะตอมในอุดมคตินั้นจะมีค่า t เท่ากับ 1 หากค่า t น้อยจะส่งผลให้

ปริมาตรของหน่วยเซลล์ลดลงด้วยเช่นกัน พิจารณาจากความสัมพันธ์ในสมการที่ 4.3 เมื่อรัศมีไอออนที่ตำแหน่ง B มีค่ามากขึ้นค่า t จะน้อยลง ส่งผลให้การจัดเรียงอะตอมภายในโครงสร้างผลึกเพอรอฟสไกต์ไม่แข็งแรง เนื่องจากไอออนที่ตำแหน่ง B มีขนาดใหญ่ทำให้เกิดแรงผลักภายในโครงผลึกเพอรอฟสไกต์ และหากรัศมีไอออนที่ตำแหน่ง B มีค่าน้อยลงจะส่งผลให้ค่า t มีค่ามากกว่า 1 ซึ่งทำให้การจัดเรียงอะตอมภายในโครงผลึกเพอรอฟสไกต์ไม่แข็งแรงเช่นกัน เนื่องจากไอออนมีขนาดเล็กแรงในการยึดเหนี่ยวภายในโครงผลึกเพอรอฟสไกต์จึงน้อย

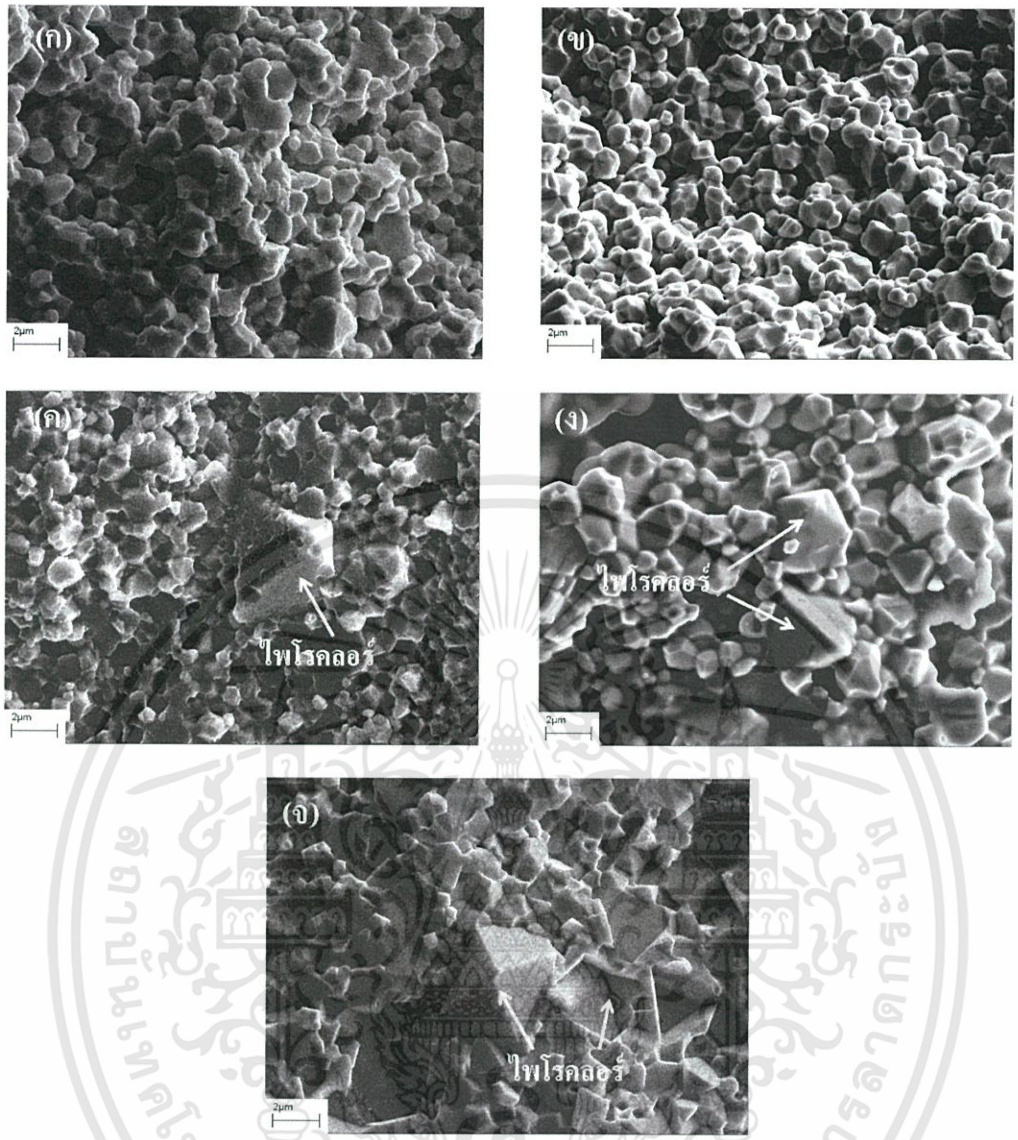
4.3.3 ผลการตรวจสอบทางกายภาพของเซรามิก PZT-PZnTa

4.1.3.1 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของเซรามิก PZT-PZnTa

นำเซรามิก PZT-PZnTa ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ มาตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงดังรูปที่ 4.31 ซึ่งเป็นภาพตัดขวางของเซรามิก พบว่าการหักส่วนใหญ่เกิดขึ้นที่บริเวณขอบเกรนแสดงให้เห็นว่าที่บริเวณขอบเกรนนั้นมีความแข็งแรงน้อยกว่าเกรน โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.1$ และ 0.2 นั้นไม่พบเฟสไพโรคลอร์ แต่ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.3$-0.5 นั้นพบเกรนที่มีลักษณะเป็นรู)พีระมิด และรูปทรงสามเหลี่ยมซึ่งเป็นเกรนของเฟสไพโรคลอร์ปนอยู่และปริมาณของเฟสไพโรคลอร์ที่พบนั้นจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ PZnTa ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาขนาดเกรนของเซรามิก PZT-PZnTa ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.1$ และ 0.2 พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยนั้นจะเล็กลง ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จาก XRD ที่พีคมีการเลื่อนไปทางมุมที่สูงขึ้น สำหรับขนาดเกรนเฉลี่ยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.3$-0.5 นั้นไม่สัมพันธ์กับข้อมูลที่ได้จาก XRD ทั้งนี้เนื่องจากมีผลของเฟสไพโรคลอร์ที่เกิดขึ้นเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย สำหรับขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกในระบบ PZT-PZnTa นั้นอยู่ในช่วง 0.84-0.97 ไมโครเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.18

ตารางที่ 4.18 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PZT-PZnTa ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

สัดส่วนองค์ประกอบ	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
$x = 0.1$	0.95 ± 0.13
$x = 0.2$	0.91 ± 0.17
$x = 0.3$	0.84 ± 0.21
$x = 0.4$	0.95 ± 0.23
$x = 0.5$	0.97 ± 0.27



รูปที่ 4.31 แสดงลักษณะของเกรนที่ตัดตามขวางของเซรามิก PZT-PZnTa ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ (ก) $x = 0.1$ (ข) $x = 0.2$ (ค) $x = 0.3$ (ง) $x = 0.4$ และ (จ) $x = 0.5$

4.3.3.2 ผลการตรวจสอบความหนาแน่นของเซรามิก PZT-PZnTa

เมื่อ นำเซรามิก PZT-PZnTa ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ตามเงื่อนไขที่กำหนด คือ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1,250 ºC มาตรวจสอบหาค่าความหนาแน่นด้วยหลักการแทนที่น้ำ และเปรียบเทียบกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎี โดยเป็นร้อยละความหนาแน่นของเซรามิก PZT-PZnTa แสดงดังตารางที่ 4.19 จากผลการคำนวณที่ได้แนวโน้มของค่าความหนาแน่นของเซรามิกนั้นไม่สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของ PZnTa ซึ่งร้อยละความหนาแน่นของเซรามิกนั้นอยู่ในช่วง 92.1-93.4 ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ธรรมชาติของสารแต่ละชนิด และการสูญเสียองค์ประกอบของตะกั่วในเซรามิกระหว่างการเผาซินเตอร์ เป็นต้น

ตารางที่ 4.19 แสดงค่าร้อยละความหนาแน่นของเซรามิก PZT-PZnTa ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

สัดส่วนองค์ประกอบ	ร้อยละความหนาแน่นของเซรามิก
$x = 0.1$	92.7 ± 0.15
$x = 0.2$	92.1 ± 0.12
$x = 0.3$	93.3 ± 0.16
$x = 0.4$	92.2 ± 0.11
$x = 0.5$	93.4 ± 0.17

4.3.3.3 ผลการตรวจสอบค่าการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์ของเซรามิก PZT-PZnTa

นำเซรามิก PZT-PZnTa ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ตามเงื่อนไขที่กำหนด คือ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1,250 ºC มาตรวจสอบค่าร้อยละการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์โดยการวัดปริมาตรของเซรามิกก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ โดยร้อยละการหดตัวนั้นแสดงในตารางที่ 4.20 จากการทดลองพบว่าแนวโน้มของค่าการหดตัวที่ได้นั้นไม่สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบของ PZN ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ธรรมชาติของสารแต่ละชนิด และการสูญเสียองค์ประกอบของตะกั่วในเซรามิกระหว่างการเผาซินเตอร์ เป็นต้น ซึ่งร้อยละการหดตัวของเซรามิกนั้นอยู่ในช่วง 3.70-12.27

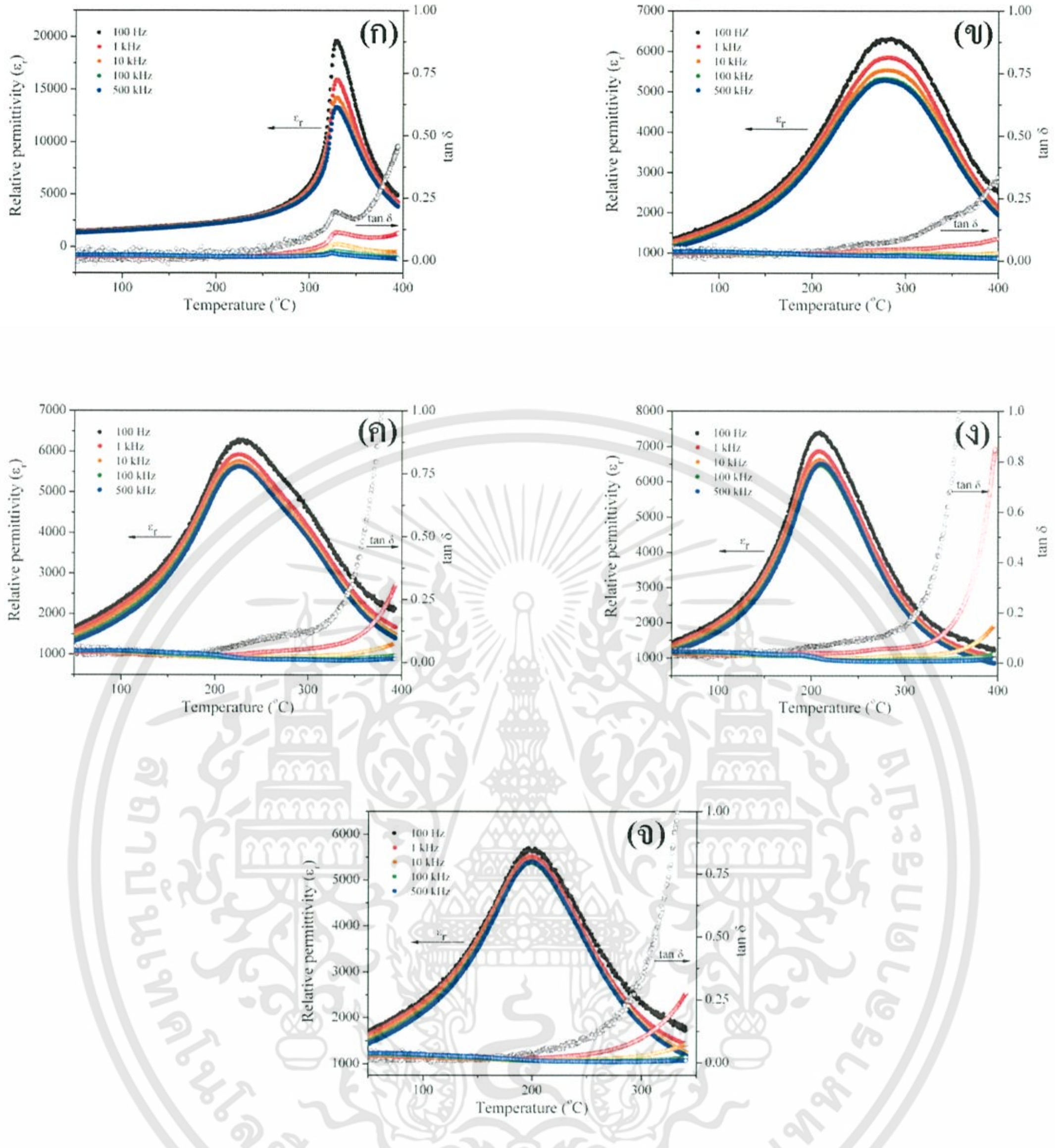
ตารางที่ 4.20 แสดงค่าร้อยละการหดตัวของเซรามิก PZT-PZnTa ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

สัดส่วนองค์ประกอบ	ร้อยละการหดตัวของเซรามิก
$x = 0.1$	7.24 ± 0.05
$x = 0.2$	9.24 ± 0.03
$x = 0.3$	9.32 ± 0.04
$x = 0.4$	3.70 ± 0.07
$x = 0.5$	12.27 ± 0.06

4.3.4 ผลการตรวจสอบทางไดอิเล็กทริก

เมื่อเตรียมเซรามิก PZT-PZnTa ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ได้แล้ว นำมาตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก ได้ผลดังรูปที่ 4.32 จากรูปเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ และค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่ความถี่ต่างๆ กับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป จากผลการตรวจสอบนี้บอกถึงค่าอุณหภูมิและความถี่มีผลต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ดังนี้ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.1$ พีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะแหลมและเข้าใกล้ค่า 19,600 ที่อุณหภูมิประมาณ 330 °C และสมบัติไดอิเล็กทริกนี้จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ แต่เกือบจะไม่เปลี่ยนแปลง

ตามความถี่ ยกเว้นบริเวณที่ใกล้กับอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส [76, 77] เป็นที่ทราบกันดีว่า PZT นั้นแสดงพฤติกรรมเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติมีโครงสร้างที่เรียงกันอย่างเป็นระเบียบในช่วงยาว ส่วน PZnTa นั้นแสดงพฤติกรรมเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกและมีโครงสร้างที่เรียงกันอย่างมีระเบียบในช่วงสั้นๆ (Short-range ordered) ทำให้ในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบมีความแตกต่างกันในระดับนาโนเมตร [79] โดยทั่วไปแล้วเชื่อว่าสามารถควบคุมการโพลาไรซ์ให้เป็นเอกพันธ์ (Homogeneous) ได้ด้วยความเข้มข้นของ PZnTa เมื่อเติม PZnTa ลงในระบบมากขึ้นจะทำให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสลดลง นอกจากนี้พีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่ค่อยๆ กว้างขึ้นนั้นอธิบายได้ว่าจะค่อยๆ เกิดการเปลี่ยนเฟส (Diffused phase transition) จากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก สำหรับที่สัดส่วนองค์ประกอบอื่นนั้นจะมีลักษณะพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ต่างจากกราฟของสัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.1$ โดยพีคที่ได้นั้นจะเป็นพีคที่มีฐานกว้างขึ้นและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และอุณหภูมิที่วัดได้จะมีค่าลดลง โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.2$ นั้นมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดประมาณ 6,310 ที่อุณหภูมิ 285 °C และที่ $x = 0.3$ มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดประมาณ 6,290 ที่อุณหภูมิ 225 °C แต่ที่ $x = 0.4$ นั้นจะมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดเพิ่มขึ้นเป็น 7,410 ที่อุณหภูมิ 210 °C และที่ $x = 0.5$ มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดลดลงเป็น 5,690 ที่อุณหภูมิ 200 °C ส่วนค่าการสูญเสียทางไดเล็กทริกนั้นจะพบว่าจะพบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.1$ จะมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกสูงขึ้น ณ อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส เนื่องจาก ณ อุณหภูมิที่ให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงมักจะมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเกิดขึ้นด้วย และยังพบอีกว่าที่อุณหภูมิเหนืออุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสทุกสัดส่วนองค์ประกอบนั้นจะให้ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่สูงมาก เนื่องจากที่อุณหภูมิเหนืออุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสส่งผลให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมของธาตุนั้นหลุดออกมาเป็นอิเล็กตรอนอิสระมากขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้การโพลาไรเซชันภายในผลึกมีมากขึ้น จึงส่งผลให้โพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นไม่สามารถสลับขั้วตามสนามไฟฟ้ากระแสสลับได้ทันส่งผลให้เกิดความร้อนเพิ่มขึ้น ดังนั้นค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกจึงสูงขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าความถี่นั้นมีผลต่อลักษณะของกราฟสภาพยอมสัมพัทธ์ของแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ โดยที่ทุกสัดส่วนองค์ประกอบจะมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจาก PZnTa เป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งเป็นสารที่มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เปลี่ยนแปลงตามความถี่ที่ได้รับ ดังนั้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PZnTa เพิ่มขึ้นจะทำให้ความถี่มีผลต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์มากขึ้นด้วย



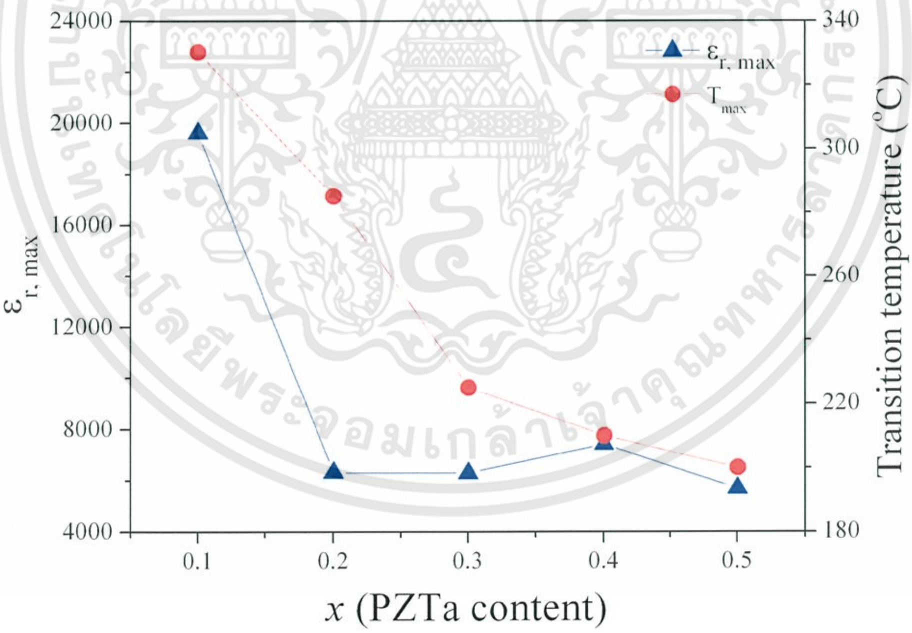
รูปที่ 4.32 แสดงผลของอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZT-PZnTa (ก) $x = 0.1$ (ข) $x = 0.2$ (ค) $x = 0.3$ (ง) $x = 0.4$ (จ) $x = 0.5$

ตารางที่ 4.21 แสดงข้อมูลของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่ความถี่ 100 Hz โดยอุณหภูมิคูรีจะลดลงเมื่อปริมาณของ PZnTa เพิ่มขึ้น ส่วนค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะลดลงเมื่อปริมาณของ PZnTa เพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตามที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.3 \leq x \leq 0.5$ อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์นั้นจะไม่ขึ้นกับปริมาณของ PZnTa โดยเป็นผลเนื่องมาจากเฟสไพโรคลอร์ที่เกิดขึ้นในระบบ PZT-PZnTa

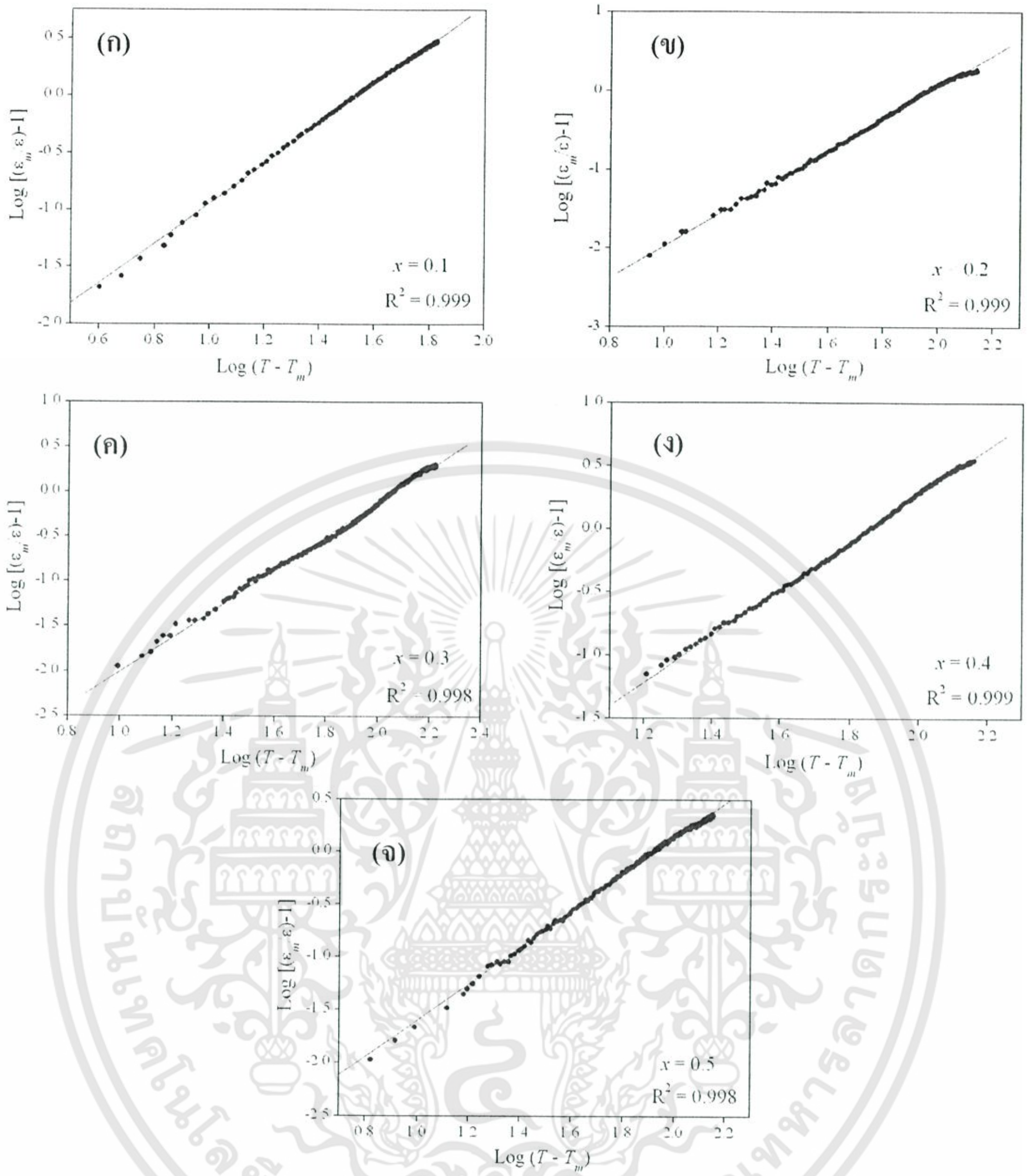
ตารางที่ 4.21 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZT-PZnTa ที่ 100 Hz

สัดส่วนองค์ประกอบ	T_{max} (°C)	ε_r at T_{max}	tan δ at T_{max}	δ_γ (°C)	γ
x = 0.1	330	19,600	0.193	13.51	1.74
x = 0.2	285	6,310	0.081	22.36	1.98
x = 0.3	225	6,290	0.066	21.11	1.89
x = 0.4	210	7,410	0.072	12.57	1.80
x = 0.5	200	5,690	0.039	11.87	1.72

เมื่อนำค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสมาสร้างกราฟเทียบกับสัดส่วนองค์ประกอบ x พบว่าเมื่อปริมาณของ PZnTa เพิ่มสูงขึ้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสมีแนวโน้มลดลง แต่ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.4 นั้นมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นผลเนื่องจากเฟสไพโรคลอร์ที่เกิดขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.33



รูปที่ 4.33 กราฟแสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZT-PZnTa เทียบกับสัดส่วนองค์ประกอบ



รูปที่ 4.34 พลอตค่า $\ln\left[\varepsilon'_m/\varepsilon'(f,T)-1\right]$ เทียบกับ $\left[T-T_m(f)\right]^2$ ของเซรามิก PZT-PZnTa
(ก) $x = 0.1$ (ข) $x = 0.2$ (ค) $x = 0.3$ (ง) $x = 0.4$ (จ) $x = 0.5$

จากกฎ Curie-Weiss ประยุกต์ (Modified Curie-Weis law) สามารถใช้อธิบายพฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกของเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เกิดสารละลายของแข็งกับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ได้ดังสมการ 4.6

$$\frac{\varepsilon'_m}{\varepsilon'(f,T)} = 1 + \frac{(T - T_m(f))^{\gamma}}{2\delta_{\gamma}^{2}} \tag{4.6}$$

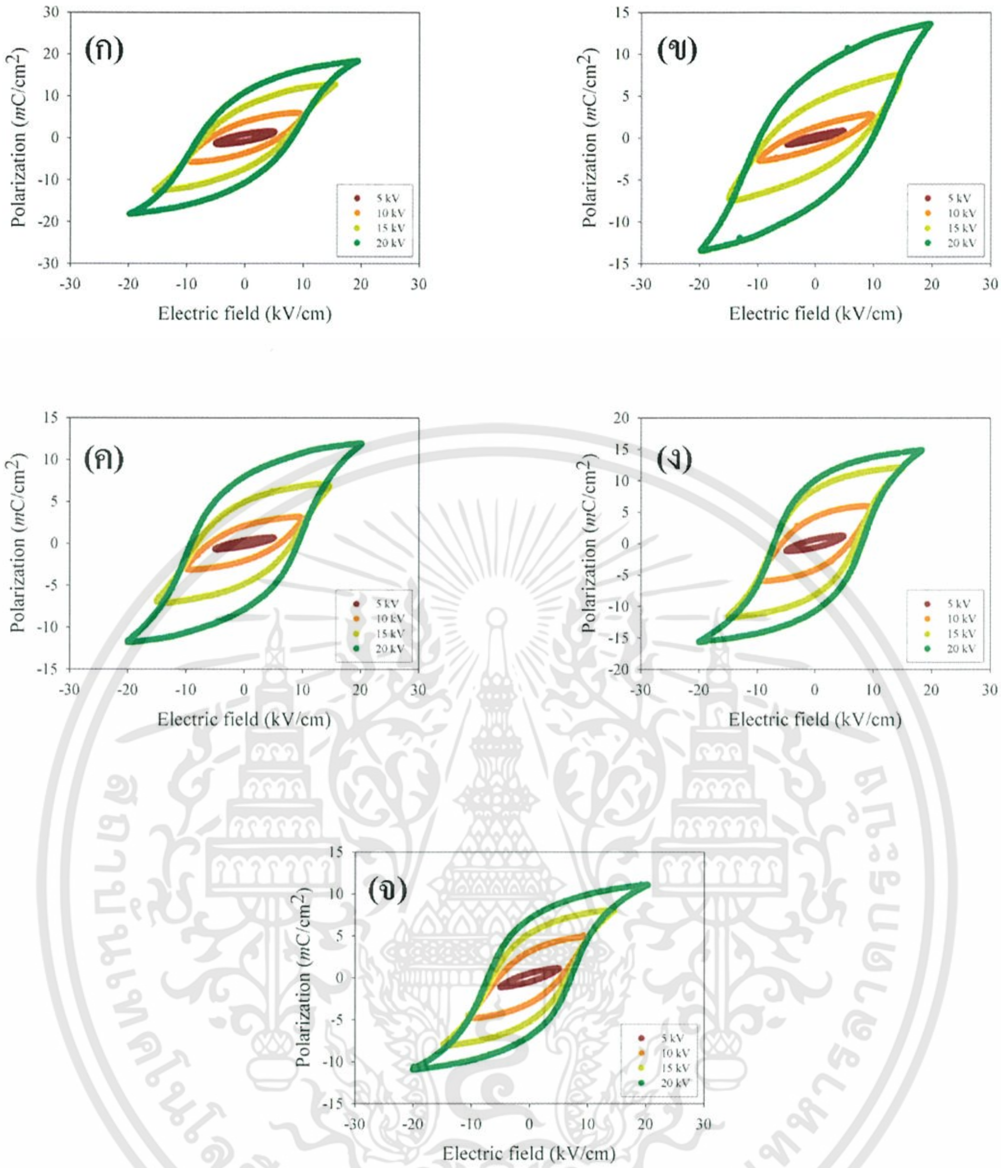
เมื่อ γ เป็นค่าองศาของสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (degree of relaxor ferroelectric properties) โดยจะมีค่า $1 \leq \gamma \leq 2$ ถ้า $\gamma = 1$ สมการนี้จะเป็นไปตามกฎ Curie-Weis (Curie-Weis law) แต่ถ้า $\gamma = 2$ สามารถอธิบายได้ว่าเป็นพฤติกรรมของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกในอุดมคติ ส่วนค่า δ เป็นค่าที่แสดงถึงการกระจายของพีคสภาพยอมสัมพัทธ์ ซึ่งถ้าค่านี้มีมากจะส่งผลให้ลักษณะกราฟนั้นกว้างขึ้นด้วย ส่วนค่า ε'_m และ $\varepsilon'(f,T)$ คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดที่ $T = T_m(f)$ และค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารตัวอย่าง ตามลำดับ เมื่อนำสมการที่ 4.6 มาจัดรูปใหม่จะได้ดังสมการ 4.7

$$\ln\left(\frac{\varepsilon'_m}{\varepsilon'} - 1\right) = \gamma \ln(T - T_m) - (\gamma \ln \delta + \ln 2\varepsilon'_m) \tag{4.7}$$

เมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln[\varepsilon'_m/\varepsilon'(f,T) - 1]$ กับ $\ln[T - T_m(f)]$ แล้ว จะได้ค่า γ และ δ_γ ซึ่งกราฟที่ได้นั้นแสดงในรูปที่ 4.34 โดยค่า γ นั้นจะมีค่าในอยู่ช่วง 1.72-1.98 และ δ_γ มีค่าประมาณ 11.81-22.36 ซึ่งช่วยยืนยันว่าค่อยๆ เกิดการเปลี่ยนเฟสในเซรามิก PZT-PZnTa เมื่อปริมาณของ PZnTa เพิ่มขึ้น แต่เนื่องจากที่สัดส่วนองค์ประกอบ x สูงๆ นั้นมีผลของไพโรคลอร์ที่เกิดขึ้นด้วยจึงส่งผลให้ค่าที่คำนวณได้นั้นไม่เป็นแนวทางเดียวกัน

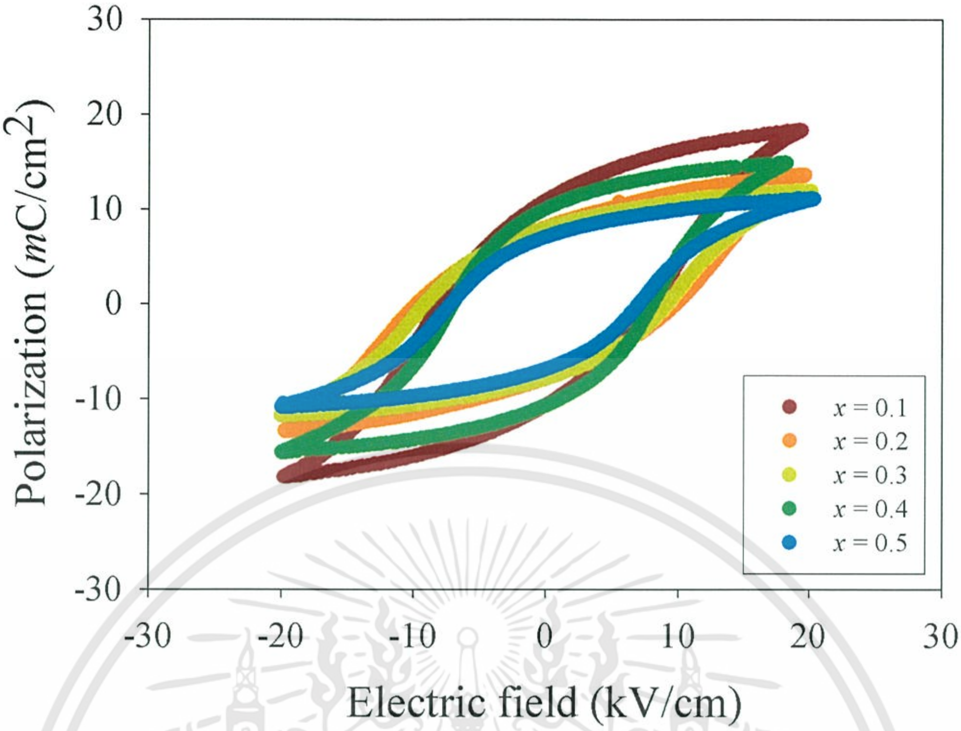
4.3.5 ผลการตรวจสอบทางเฟอร์โรอิเล็กทริก

เมื่อนำเซรามิก PZT-PZnTa มาตรวจสอบทางเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยการวัดวงวนฮิสเทอรีซิส ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก โดยตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ได้รับและค่าโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นมา ดังแสดงในรูปที่ 4.35 ซึ่งผลของศักย์ไฟฟ้าที่มีต่อค่าโพลาไรเซชันนั้นแสดงในลักษณะของวงวนเรียกว่าวงวนฮิสเทอรีซิส ในสัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.1-0.5 จากรูปพบว่าเมื่อศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (P_r) ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว (P_S) และค่าสนามบังคับ (E_C) โดยวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิกแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น เนื่องจากค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัวและค่าโพลาไรเซชันคงเหลือเพิ่มขึ้น ส่วนค่าสนามไฟฟ้าบังคับนั้นค่อนข้างคงที่ ทั้งเนื่องจากที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำๆ นั้นจะเหนี่ยวนำให้ผลึกเกิดการโพลาไรเซชันได้น้อยจึงทำให้วงวนฮิสเทอรีซิสที่ได้นั้นค่อนข้างเล็ก แต่เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้สูงขึ้นการเหนี่ยวนำให้เกิดโพลาไรเซชันจะมากขึ้นจนถึงศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสจะเริ่มคงที่ เนื่องจากผลึกถูกเหนี่ยวนำให้เกิดการโพลาไรเซชันจนเกือบทั้งหมด



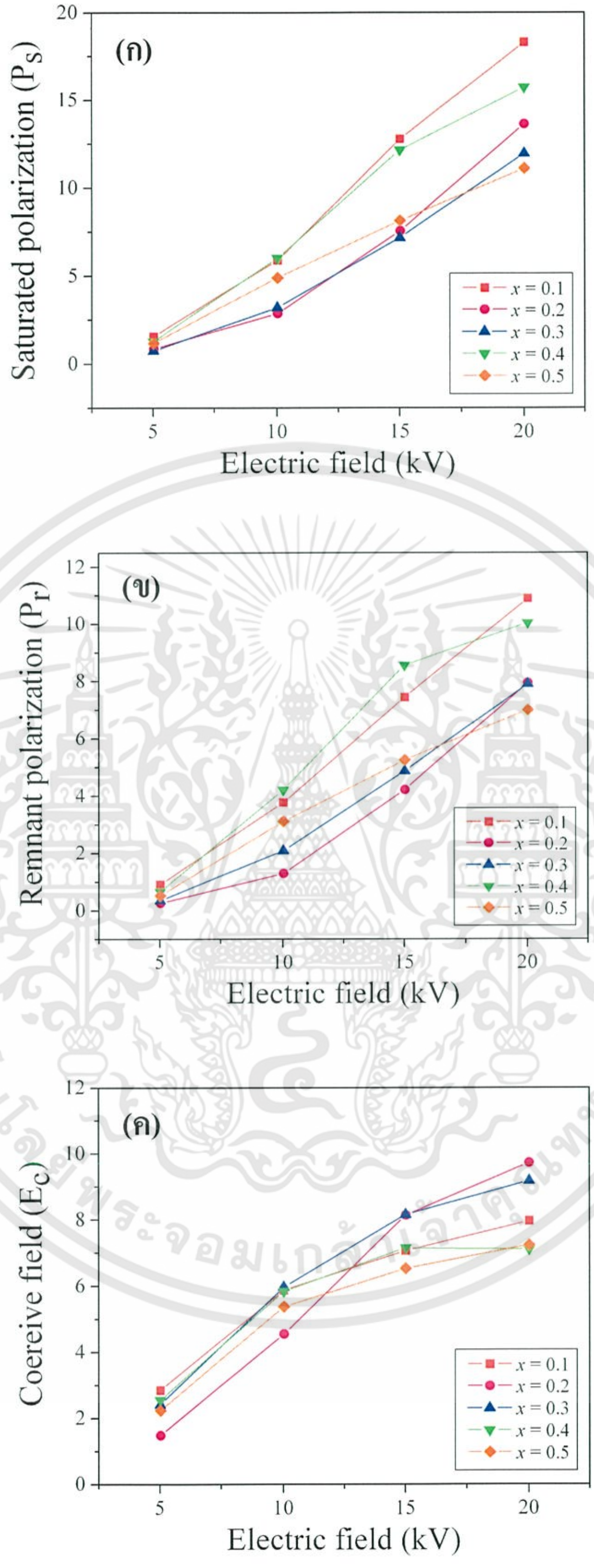
รูปที่ 4.35 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZT-PZnTa ที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ

(ก) x = 0.1 (ข) x = 0.2 (ค) x = 0.3 (ง) x = 0.4 (จ) x = 0.5



รูปที่ 4.36 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZT-PZnTa ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

เมื่อนำค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับของแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบมาสร้างกราฟความสัมพันธ์กับศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปดังรูปที่ 4.37 พบว่าเมื่อศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับนั้นจะเพิ่มขึ้น และเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PZnTa เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว และค่าโพลาไรเซชันคงเหลือมีแนวโน้มลดลงแต่จะเพิ่มสูงขึ้นที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.4$ ส่วนค่าสนามไฟฟ้าบังคับจะเพิ่มขึ้นและมีแนวโน้มลดลงเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ $x > 0.2$ ทั้งนี้ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.3$-0.5 นั้นจะมีผลของเฟสไพโรคลอร์เข้ามาเกี่ยวข้อง จึงส่งผลต่อค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับด้วย



รูปที่ 4.37 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าต่อ (ก) ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว (P_S) (ข) ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (P_r) และ (ค) ค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (E_C) ของเซรามิก PZT-PZnTa ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

บทที่ 5
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 สรุปผลการทดลองของเซรามิกในระบบ PZ-PCoN

1. สามารถเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ (1-x)PZ-xPCoN ที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ได้ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์

2 เมื่อนำเซรามิก PZ-PCoN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ มาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในแต่ละสัดส่วนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ PZ จนมีลักษณะคล้ายรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ PCoN และโครงผลึกจะเปลี่ยนจากออร์โทรอมบิก เป็นรอมโบฮีดรอล เมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มสูงขึ้น

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

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

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

5.1.2 สรุปผลการทดลองของเซรามิกในระบบ PZ-PZN

1. สามารถเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ (1-x)PZ-xPZN ที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ได้ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์

2 เมื่อนำเซรามิก PZ-PZN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ มาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในแต่ละสัดส่วนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ PZ จนมีลักษณะคล้ายรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ PZN และโครงผลึกจะเปลี่ยนจากออร์โทรอมบิก เป็นรอมโบฮีดรอล เมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มสูงขึ้น

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

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

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

5.1.3 สรุปผลการทดลองของเซรามิกในระบบ PZT-PZnTa

1. สามารถเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ (1-x)PZT-xPZnTa ที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.10 และ 0.20 ได้ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์ – วุลแฟรไมต์ จากผลของการเตรียมเซรามิกในระบบ PZT-PZnTa แสดงให้เห็นว่าการเตรียมโครงเพอรอฟสไกต์ของสารในระบบแทนทาเลตนั้นยากกว่าสารในระบบไนโอเบต

2 เมื่อนำเซรามิก PZT-PZnTa ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ มาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าเมื่อปริมาณของ PZnTa เพิ่มสูงขึ้นจนถึงร้อยละ 30 โดยโมลจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ $Pb_{1.83}(Zn_{0.29}Ta_{1.71})O_{6.39}$ เกิดขึ้น และจะมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ PZnTa สูงขึ้น และโครงผลึกจะเปลี่ยนจากเตตระโกนอล เป็นคิวบิกเสมือนเมื่อปริมาณของ PZnTa เพิ่มสูงขึ้น

3 จากข้อมูลทางไดอิเล็กทริก พบว่าเซรามิกในระบบ PZT-PZnTa ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.1 นั้นมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงที่สุดที่อุณหภูมิ 330 °C มีค่าประมาณ 19.600 ที่ความถี่ 100 Hz และแสดงลักษณะของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ ส่วนที่สัดส่วนองค์ประกอบอื่นนั้นจะค่อยๆ เกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากอุณหภูมิ (Diffuse phase transition)

4 จากข้อมูลทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT-PZnTa ที่ได้คาดว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.1 นั้นเป็นบริเวณรอยต่อเฟส (Morphotropic phase boundary หรือ MPB)

5. เมื่อทำการวัดวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZT-PZnTa ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ จะพบว่าเมื่อปริมาณของ PZnTa เพิ่มสูงขึ้นค่าโพราไลเซชันมีแนวโน้มลดลง

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรเพิ่มช่วงของสัดส่วนองค์ประกอบของสารในระบบ PZ-PCoN PZ-PZN และ PZT-PZnTa ให้กว้างและละเอียดมายิ่งขึ้นเพื่อให้ได้ผลที่ชัดเจนยิ่งขึ้น

2. ควรทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่มีต่อสารในระบบ PZ-PCoN PZ-PZN และ PZT-PZnTa ว่าอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์นั้นมีผลต่อสมบัติของเซรามิกอย่างไร

3. ควรทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพของเซรามิกในระบบ PZ-PCoN PZ-PZN และ PZT-PZnTa ว่ามีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าอย่างไร เพื่อให้ได้ผลที่สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

4. ควรทำการศึกษาผลของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดอื่นๆ เพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่ให้มากยิ่งขึ้น

เอกสารอ้างอิง

[1] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, H. He, M. A. Marquardt and D. P. Cann. 2006. "Dielectric Properties and Morphotropic Phase Boundaries in the xPb($Zn_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3-(1-x) Pb($Zr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ Pseudo-binary System". **J. Electroceram**. Volume 16, 141-149.

[2] J. Yoo, C. Lee, K. Chung, D. Paik and Y. Jeong. 2006 "Microstructural and Piezoelectric Properties of PZN Substituted PMN-PZT Ceramics for Multilayer Piezoelectric Transformer". **J. Electroceram**. Volume17, 519-524.

[3] N. Vittayakorn and T. Tunkasiri. 2007. "Dielectric properties and phase transition of polycrystalline lead zirconate titanate–lead cobalt niobate". **Phys. Scr. T129**. 199–204.

[4] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M. A. Marquardt and D. P. Cann. 2004. "The Morphotropic Phase Boundary and Dielectric Properties of the xPb($Zr_{1/2}Ti_{1/2}$)O_3-(1-x) Pb($Ni_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3 Perovskite Solid Solution". **J. Appl. Phys**. Volume 96, 5103-5109.

[5] T. R. Shrout and P. Seung-Eek. 1997. "Characteristics of Relaxor-based Piezoelectric Single Crystals Forultrasonic Transducers". **IEEE**. Volume 44, 1140-1147.

[6] K. Muramata, T. Takenaka and T. Fujii. 1992. "Piezoelectric Properties of Pb($Zn_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3-$PbTiO_3$ Prepared by HIP". **Ferroelectrics**. Volume 134, 133-138.

[7] B. Jadidian, I. A. Cornejo, E. K. Akdogan and A. Safari. 1998. "Dielectric and Electromechanical Properties of $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$ System: a Processing-Property Study". **IEEE ISAF'98**. 337-340.

[8] G. Shirane, E. Sawaguchi and S. Hoshino. 1951. "Antiferroelectric Structure of Lead Zirconate". **Phys. Rev.**. Volume 83, 1078-1078.

[9] G. Shirane, F. Jona, F. Mazzi and R. Pepinsky. 1957. "X-Ray and Neutron Diffraction Study of Antiferroelectric Lead Zirconate, $PbZrO_3$". **Phys. Rev.**. Volume 105, 849-856.

[10] G. H. Heartling. 1999. "Ferroelectric Ceramics: History and Technology". **J. Am. Ceram. Soc.**. Volume 82, 797-818.

[11] M. Unruan, N. Vittayakorn, R. Wongmaneeruang, A. Prasatkhetragarn, S. Ananta and R. Yimnirun. 2008. "Synthesis and Properties of Pb($Co_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3 Ceramics". **J. Alloys Compd**.. Volume 466, 264-267.

[12] G. A. Smolenskii and A. L. Agranovskaya. 1958. "Dielectric Polarization of and Lossed of some Complex Compounds". **Sov. Phys.-Tech. Phys.**. 1380-1380.

[13] Y. Xu. 1991. **Ferroelectric Materials and Their Appkication**. Elsevier Science Publishers B. V.

[14] B. Jaffe and W. R. Cook. 1971. **Piezoelectric ceramic**. R.A.N. Publishers.

[15] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul and D. P. Cann. 2007. "Investigation of the Influence of Thermal Treatment on the Morphologies, Dielectric and Ferroelectric Properties of PZT-based cCeramics". **J. Alloys. Compd.**. Volume 440, 259-264.

[16] Y. Yokomizo, T. Takahashi and S. Nomura. 1970. "Ferroelectric Properties of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$". **J. Phys. Soc. Jpn.**. Volume 28, 1278-1284.

[17] M. Villegas, A. C. Caballero, C. Moure and R. E. Newham. 2000. "Influence of Processing Parameters on the Sintering and Electrical Properties of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-Based Ceramics". **J. Am. Ceram. Soc.**. Volume 83, 141-146.

[18] G. Rujijanagul, N. Vittayakorn, T. Tunkasiri, X. Tan and D. P. Cann. 2004." Influence of Processing Conditions on the Phase Transition and Ferroelectric Properties of Pb(Zn1/3Nb2/3)O3-Pb(Zr1/2Ti1/2)O3 Ceramics". **Mat. Sci. Eng. B108**. 258-265.

[19] T. R. Shrout and A. Halliyal. 1987. "Preparation of Lead-based Ferroelectric Relaxors for Capacitors". **Am. Ceram. Soc. Bull.**. Volume 66, 704-711.

[20] N. K. Kim and J. A. Lee. 2005. "Development of Perovskite in Fe-substituted $Pb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ and Dielectric Characteristics". **Mater. Res. Bull.**. Volume 40, 1839-1846.

[21] A.S. Bhalla, R. Guo and R. Roy. 2000. "The Perovskite Structure - A Review of Its Role in Ceramic Science and Technology". **Mat. Res. Innovat.**. Volume 4, 3-26.

[22] A. J. Moulson and J. M. Herbert. 2003. **Electroceramics**. 2nd ed. London : Johnwiley and Sons.

[23] J. Valasek. 1921. "Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt". **Phys. Rev.**. Volume 17, 475-481.

[24] A. Safari, R. K. Panda and V. F. Janas. 1996. "Ferroelectricity: Materials, Characteristics & Applications". **Key Eng. Mat.**. Volume 122-124, 35-70.

[25] **Domain**. [online]. Available ; http://www.phy.cam.ac.uk/research/emsuite/Pictures/BT%20below%20PT.jpg

[26] T. Bongkarn, G. Rujijanagul and S. J. Milne. 2005. "Effect of Excess PbO on Phase Formation and Properties of $(Pb_{0.90}Ba_{0.10})ZrO_3$ Ceramics" **Mater. Lett.**. Volume 59, 1200-1205.

[27] Z. Xu, D. Viehland and D. A. Payne. 1995. "An Incommensurate-Commensurate Phase Transformation in Antiferroelectric Tin-modified Lead Zirconate Titanate". **J. Mater. Res.**. Volume 10, 453-460.

[28] X. Dai, J. F. Li and D. Veihland. 1995. "Weak Ferroelectricity in Antiferroelectric Lead Zirconate". **Phys. Rev. B**. Volume 51, 2651-2655.

[29] G. Shirane, E. Sawaguchi and Y. Takagi. 1951. "Dielectric Properties of Lead Zirconate" **Phys. Rev.**. Volume 84, 476-481.

[30] J. Handerek, M. Pawelczyk and Z. Ujma. 1981. "The Influence of an Electric Field and Hydrostatic Pressure on Dielectric Properties and Phase Transitions in $PbZrO_3$". **J. Phys. C: Solid State Phys.**. Volume 14, 2007-2016.

[31] B. A. Scott and G. Burns. 1972. "Crystal Growth and Observation of the Ferroelectric Phase of $PbZrO_3$". **J. Am. Ceram. Soc.**. Volume 55, 331-333.

[32] L. E. Cross. 1967. "Antiferroelectric-Ferroelectric Switching in a Simple "Kittel" Antiferroelectric". **J. Phys. Soc. Jpn.**. Volume 23, 77-82.

[33] M. E. Lines and A. M. Glass. 1977. **Pinciples and applications of ferroelectrics and related materials**. Oxford University, New York.

[34] W. N. Lawless. 1984. "Glasslike Thermal Properties of Antiferroelectric $PbZrO_3$ at Low Temperatures". **Phys. Rev. B**. Volume 30, 6555-6559.

[35] E. E. Oren, E. Taspinar and A. C. Tas. 1997. "Preparation of Lead Zirconate by Homogeneous Precipitation and Calcination". **J. Am. Ceram. Soc.**. Volume 80, 2714-2716.

[36] Y. S. Rao and C. S. Sunandana. 1992. "Low-Temperature Synthesis of Lead Zirconate". **J. Mater. Sci. Lett.**. Volume 11, 595-597.

[37] D. M. Ibrahim and H. W. Hennicke. 1981. "Preparation of Lead Zirconate by a Sol Gel Method". **Trans. J. Br. Ceram. Soc.**. Volume 80, 18-22.

[38] J. Fang, J. Wang, S. C. Ng, L. M. Gan, C. H. Que and C. H. Chew. 1998. "Synthesis of Lead Zirconate Powders via a Polyaniline-mediated Microemulsion Processing Route". **Mater. Lett.**. Volume 36, 179-185.

[39] A. C. Tas. 1999. "Preparation of Lead Zirconate Titanate ($Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$) by Homogeneous Precipitation and Calcination". **J. Am. Ceram. Soc.**. Volume 82, 1582-1584.

[40] Y. Yamashita. 1994. "PZN-Based Relaxors for MLCCs". **Amer. Ceram. Soc. Bull.**. Volume 73, 74-80.

[41] J. Wang, W. Dongmei, X. Junmin and N. W. Beng. 1999. "Synthesizing Nanocrystalline $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Powders from Mixed Oxides". **J. Am. Ceram. Soc.**. Volume 82, 477-479.

[42] V. A. Isupov. 1958. "Causes of Phase-Transition Broadening and the Nature of Dielectric Polarization Relaxation in some Ferroelectric". **Sov. Phys.-Solid state**. Volume 5, 136-136.

[43] ค. จิระภัทรศิลปะ. 2547. **Engineering metallurgy**. คณะครุศาสตร์อุตสาหกรรม สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, กรุงเทพฯ.

[44] ส. อนันตา. 2543. **กระบวนการประดิษฐ์เซรามิกชั้นสูง**. ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

[45] B. P. Pokharel, M. K. Datta and D. Pandey. 1999. "Influence of Calcinations and Sintering Temperatures on the Structure of $(Pb_{1-x}Ba_x)ZrO_3$". **J. Mater. Sci.**. Volume 34, 691-700.

[46] B. P. Pokharel and D. Pandey. 1999. "Irreversibility of the Antiferroelectric to Ferroelectric Phase Transition in $(Pb_{0.90}Ba_{0.10})ZrO_3$ Ceramics". **J. Appl. Phys.**. Volume 86, 3327-3332.

[47] B. P. Pokharel and D. Pandey. 2000. "Dielectric Studies of Phase Transitions in $(Pb_{1-x}Ba_x)ZrO_3$" **J. Appl. Phys.**. Volume 88, 5364-5373.

[48] G. Rujijanagul, N. Vittayakorn and T. Bongkarn. 2007. "Effect of Barium Substitution on Phase Transitions of Lead Barium Zirconate Ceramics Prepared by Solid State Reaction Method". **Ferroelectrics**. Volume 355, 84-89.

[49] N. Vittayakorn, T. Bongkarn and G. Rujijanagul. 2007. "Phase Transition, Mechanical, Dielectric and Piezoelectric Properties of Perovskite $(Pb_{1-x}Ba_x)ZrO_3$ Ceramics". **Physica B**. Volume 387, 415-420.

[50] T. Bongkarn and G. Rujijanagul. 2007. "Effect of Excess Lead Oxide on Phase Transitions and Physical Properties of Provskite Lead Barium Zirconate Ceramics". **Ferroelectrics**. Volume 358, 67-73.

[51] N. Vittayakorn and S. Wirunchit. 2007. “Perovskite Formation, Dielectric and Ferroelectric Properties of $PbZrO_3$–$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics via a Columbite Precursor Synthetic Route”. **Smart Mater. Struct.**. Volume 16, 851-857.

[52] N. Vittayakorn, S. Wirunchit, S. Trisak, R. Muanghlua and S. Niemcharoem. 2007. “Perovskite Phase Formation, Phase Transformations and Electrical Properties of Lead Nickel Niobate-Lead Zirconate Ceramics”. **Ferroelectrics**. Volume 358, 42-48.

[53] S. Wirunchit and N. Vittayakorn. 2008. “Structural Transformation in Antiferroelectric $PbZrO_3$-Relaxor Ferroelectric $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Solid Solution System”. **J. Appl. Phys.**. Volume 104, 1-6.

[54] M. H. Lee, K. H. Kim and C. K. Yang. 1986. “Piezoelectric Properties and Microstructural Analysis of the Pseudo-Quaternary Solid Solutions $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$”. **IEEE**. Volume 86, 422-425.

[55] G. Xu, Z. Duan, X. Wang, D. Yang and K. Chen. 2005. “Growth and some Electrical Properties of $Pb(Co_{1/3}\,Nb_{2/3})\,O_3$-$PbTiO_3$ Crystals Prepared by a Bridgman Method”. **J. Cryst. Grow.**. Volume 281, 543-548.

[56] W. Z. Zhu, P. Q. Mantas and J. L. Baptista. 2000. “Polarization Response of PZN-based Relaxor Ferroelectrics”. **J. Mater. Sci. Lett.**. Volume 19, 491-493.

[57] B. K. Gan, K. Yao and X. He. 2007. “Complex Oxide Ferroelectric Ceramics $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$PbZrO_3$–$PbTiO_3$ with a Low Sintering”. **J. Am. Ceram. Soc.**. Volume 90, 1186-1192.

[58] X. Zeng, A.-L. Ding, T. Liu, G.-C. Deng, X.-S. Zheng and W.-X. Cheng. 2006. “Excess ZnO Addition in Pure and La-Doped PZN–PZT Ceramics”. **J. Am. Ceram. Soc.**. Volume 89, 728-730.

[59] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul and D. P. Cann. 2007. “The Improvement in Dielectric and Ferroelectric Performance of PZT-PZN Ceramics by Thermal Treatment”. **Curr. Appl. Phys.**. Volume 7, 582-585.

[60] J.-S. Kim, N.-K. Kim and H. Kim. 2003. “Perovskite Formation and Dielectric Characteristics of $Pb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ with $PbTiO_3$ Substitution”. **J. Am. Ceram. Soc.**. Volume 86, 929-933.

[61] J.-A. Lee and N.-K. Kim. 2005. “Perovskite Formation and Dielectric Properties of $Pb[(Zn_{1/3}Ta_{2/3}),(Fe_{1/2}Nb_{1/2})]O_3$”. **Mater. Lett.**. Volume 59, 32-35.

[62] J.-S. Kim and N.-K. Kim. 2006. "Perovskite Stabilization and Dielectric Properties of $Mg_{1/3}Nb_{2/3}$-Substituted $Pb[(Zn_{1/3}Ta_{2/3}),Ti]O_3$". **Ceramics International**. Volume 32, 539-543.

[63] น. ตังคณานุรักษ์ และ ค. ตังคณานุรักษ์. 2547. **สเปกโทรสโกปีด้านการวิเคราะห์**. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.

[64] I. N. Levine 2003. **Physical Chemistry**. Fifth edition. McGraw-Hill.

[65] **Equation**. [online]. Available ; http://www.mtec.or.th/th/research/ceraparts/mea_phisical.html

[66] C. B. Sawyer and C. H. Tower. 1930. "Rochelle Salt as a Dielectric" **Phys. Rev.**. Volume 35, 269-275.

[67] A. M. Glazer. 1975. "Simple Ways of Determining Perovskite Structures". **Acta Cryst. A31**. 756-762.

[68] R. D. Shannon. 1976. "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides". **Acta Cryst A32**. 751-767.

[69] A R Denton and N W Ashcroft. 1991. "Vegard's Law". **Phys. Rev. A**. Volume 43, 3161-3164.

[70] S.S.N. Bharadwaja, S. Saha, S. Bhattacharyya and S.B. Krupanidhi. 2002. "Dielectric Properties of La-modified Antiferroelectric $PbZrO_3$ Thin Films". **Mater. Sci. Eng. B**. Volume 88, 22-25.

[71] E. Husson, L. Abello and A. Morell. 1990. "Short-Range Order in $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ Ceramics by Raman Spectroscopy". **Mater. Res. Bull.**. Volume 25, 539-545.

[72] X. Zeng, A. Ding, T. Liu, G. Deng, X. Zheng and W. Cheng. 2006. "Excess ZnO Addition in Pure and La-Doped PZN–PZT Ceramics". **J. Am. Ceram. Soc.**. Volume 89, 728-730.

[73] A.E. Pasto and R.E. Condrate. 1973. "Raman Spectrum of $PbZrO_3$". **J. Am. Ceram. Soc.**. Volume 56, 436-438.

[74] E.R. Camargo, M. Popa, J. Frantti and M. Kakihana. 2001. "Wet-chemical Route for the Preparation of Lead Zirconate : an Amorphous Carbon- and Halide-Free Precursor Synthesized by the Hydrogen Peroxide Based Route". **Chem. Mater.**. Volume 13, 3943-3948.

[75] K. W. Kim, W. Jo, H. R. Jin, N. M. Hwang and D. Y. Kim. 2006. "Abnormal Grain Growth of Lead Zirconium Titanate (PZT) Ceramics Induced by the Penetration Twin". **J. Am. Ceram. Soc.**. Volume 89, 1530-1533.

[76] C. Alemany. V. Koval, J. Brianin and H. Bruncková. 2004. "Dielectric Properties and Phase Transition Behavior of *x*PMN-(1-*x*)PZT Ceramic Systems" **J. Electroceram.**. Volume 10, 19-29.

[77] S. Ananta, R. Yimnirun and P. Laoratanakul. 2005. "Dielectric and Ferroelectric Properties of Lead Magnesium Niobate-Lead Zirconate Titanate Ceramics Prepared by Mixed-oxide Method". **J. Eur. Ceram. Soc.**. Volume 25, 3235-3242.

[78] J. Kuwata, K. Uchino and S. Nomura. 1982. "Dielectric and Piezoelectric Properties of $0.91Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.09PbTiO_3$ Single Crystals". **Jpn. J. Appl. Phys**.. Volume 21, 1298-1302.

[79] A. S. Bhalla, C. A. Randall, T. R. Shrout and L. E. Cross. 1990. "Relationship between B-site Order and Properties in $Pb(B'B'')O_3$ Perovskites". **Ferroelectrics**. Volume 11, 103-106.

ภาคผนวก

J Mater Sci
DOI 10.1007/s10853-008-2610-5

Dielectric properties of $Pb[(1-x)(Zr_{1/2}Ti_{1/2})-x(Zn_{1/3}Ta_{2/3})]O_3$ ceramics prepared by columbite and wolframite methods

Wanwimon Banlue · Naratip Vittayakorn · Chien-Chih Huang · David P. Cann

Received: 15 January 2008 / Accepted: 24 March 2008

Abstract Polycrystalline samples of $Pb[(1-x)(Zr_{1/2}Ti_{1/2}) - x(Zn_{1/3}Ta_{2/3})]O_3$, where $x = 0.1$–0.5 were prepared by the columbite and wolframite methods. The crystal structure, microstructure, and dielectric properties of the sintered ceramics were investigated as a function of composition via X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and dielectric spectroscopy. The results indicated that the presence of $Pb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (PZnTa) in the solid solution decreased the structural stability of overall perovskite phase. A transition from tetragonal to pseudo-cubic symmetry was observed as the PZnTa content increased and a co-existence of tetragonal and pseudo-cubic phases was observed at a composition close to $x = 0.1$. Examination of the dielectric spectra indicated that PZT–PZnTa exhibited an extremely high relative permittivity at the MPB composition. The permittivity showed a ferroelectric to paraelectric phase transition at 330 °C with a maximum value of 19,600 at 100 Hz at the MPB composition.

Introduction

Lead zirconate titanate $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ perovskite solid solutions (PZT) are normal ferroelectric ceramic materials with many important practical applications including piezoelectric devices, ferroelectric memories, high ε capacitors, and infrared pyroelectric detectors, by utilizing their excellent piezoelectric, ferroelectric, and pyroelectric properties [1, 2]. The anomalous piezoelectric properties of PZT ceramics near the morphotropic phase boundary (MPB) separating two ferroelectric phases, namely, rhombohedral and tetragonal phases at low and high Ti contents, respectively [3]. Recently, the new free energy formulation automatically predicts equilibrium PZT phase diagram with two-phase region replacing the linear MPB and satisfying the Gibbs phase rule [4]. Identifying the MPB in the phase equilibria in ferroelectric systems is very important in order to obtain the optimum electrical properties. Therefore, most commercial ferroelectric ceramics are designed in the vicinity of the MPB with various doping schemes in order to take advantage of the superior dielectric and piezoelectric properties [5, 6].

Recently, many piezoelectric ceramic materials have been developed from binary systems containing a combination of normal ferroelectrics with tetragonal symmetry and relaxor ferroelectrics with rhombohedral symmetry near the MPB. These systems can yield high dielectric permittivities such as in PMN–PT [7] and PZN–PT [8], excellent piezoelectric coefficients such as in PZN–PZT [9] and PSN–PT [10], and high pyroeletric coefficients such as in PNN–PT–PZ [11]. The low phase-transition temperature of some members of the lead-based tantalate family $Pb(B_{1-x}Ta_x)O_3$, in which B is Zn^{2+}, Mg^{2+} and Ni^{2+}, make them important candidates for utilization in devices such as low-temperature capacitors and actuators for space applications [12]. Lead zinc tantalate $Pb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ solid solutions (PZnTa) possess the perovskite structure and exhibit relaxor ferroelectric behavior. Nevertheless, synthesis of perovskite lead zinc tantalate $Pb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$

W. Banlue · N. Vittayakorn (✉)
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

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

(PZnTa) has been unsuccessful until now [13]. It is well-known that during the phase-formation process of lead-based perovskite materials a pyrochlore-type phase ($A_2B_2O_{7-\delta}$) with low dielectric permittivity precedes the formation of the perovskite phase. The failure can be attributed to the higher covalency of Zn^{2+} and Ta^{5+} as well as to the somewhat larger ionic size of Zn^{2+} as compared to the sixfold lattice sites formed by the oxygen octrahedra. A columbite–wolframite process was then introduced to promote the development of the perovskite phase and to suppress the formation of the pyrochlore phase [13–15].

Since both PZT and PZnTa have the perovskite structure, it is suggested that PZnTa can be alloyed with PZT in order to stabilize and optimize the PZnTa ceramics. Recently our previous work [9, 16] has shown promise in producing phase-pure perovskite solid solutions based on $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$–$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZT–PZN) via the columbite method. The binary system of $(1-x)$PZT $-$ xPZN exhibited two MPBs at the compositions $x = 0.5$ and $x \sim 0.2$–0.3. The maximum value of d_{33} (>600 pC/N) and the highest k_p (~ 0.7) were recorded for the composition $x = 0.3$. In addition, Nb and Ta belong to the same group in the periodic table and the have the same ionic radii. It is expected that excellent properties can be obtained from ceramics in PZT–PZnTa system. So far, there have been no systematic studies on the structural and dielectric properties over the entire range of PZT–PZnTa solid solutions. In the present study, PZT and PZnTa were chosen as end components to prepare solid solutions via a columbite–wolframite precursor method. Crystal structure and microstructure were investigated by XRD and SEM analysis, respectively. Finally, the dielectric properties of PZT–PZnTa ceramics were determined as a function of temperature and frequency to establish structure–property relationships.

Experimental

The perovskite-phase powders were synthesized using a columbite–wolframite precursor method in order to avoid the formation of a pyrochlore phase. Powders of ZnO (99.9%), Ta_2O_5 (99.9%), PbO (Fluka, >99% purity), TiO_2 (99.8%), and ZrO_2 (99%) were used as the starting materials. The following reaction sequences are proposed for the formation of PZT–PZnTa:

$$ZnO_{(s)} + Ta_2O_{5(s)} \rightarrow ZnTa_2O_{6(s)} \quad (1)$$

$$ZrO_{2(s)} + TiO_{2(s)} \rightarrow ZrTiO_{4(s)} \quad (2)$$

$$PbO_{(s)} + (1-x)/2\, ZrTiO_{4(s)} + x/3\, ZnTa_2O_{6(s)} \rightarrow Pb\left[(1-x)\left(Zr_{1/2}Ti_{1/2}\right) - x\left(Zn_{1/3}Ta_{2/3}\right)\right]O_{3(s)} \quad (3)$$

The columbite precursor $ZnTa_2O_6$ was prepared from the reaction between ZnO and Ta_2O_5 at 1,100 °C for 4 h and then ZrO_2 was reacted with TiO_2 at 1,400 °C for 4 h to form $ZrTiO_4$. The precursors $ZnTa_2O_6$, $ZrTiO_4$ and PbO (with 2 mol% excess PbO) were weighed according to the compositions of $Pb[(1-x)(Zr_{1/2}Ti_{1/2}) - x(Zn_{1/3}Ta_{2/3})]O_3$ with $x = 0.1$–0.5. Each mixture of the starting powders was milled and mixed in a ball mill, as well as wet-homogenized with ethanol using nylon-coated YTZ zirconia milling as media for 18 h. After drying, the mixtures were calcined at 700–950 °C for 4 h in an alumina crucible and configured with a heating rate of 20 °C/min. The calcined powders were milled for 3 h in order to reduce the particle size. After grinding and sieving, the calcined powders were mixed with 5 wt% polyvinyl alcohol binder and uniaxially pressed into pellets. Binder burnout occurred by slowly heating to 500 °C and holding for 2 h. Sintering occurred between 1,100 and 1,250 °C with a dwell time of 4 h. To mitigate the effects of lead loss during sintering, the pellets were sintered in a closed alumina crucible containing $PbZrO_3$ powder. PZT–PZnTa ceramics were subsequently examined by room temperature X-ray diffraction (XRD; Philips PW 1729 diffractometer), using Ni-filtered CuK_α radiation to identify the perovskite structure. The relative amounts of perovskite and pyrochlore phase were then determined by measuring the primary X-ray peak intensities of the perovskite and pyrochlore phase. The density of the sintered PZT–PZnTa pellets was measured by the water immersion method (Archimedes method). The relative density of all the sintered pellets in this study was approximately 94–96% of the theoretical density. To determine the dielectric properties, the maximum density sample for each composition samples was ground on both surfaces and silver electrodes were applied using a low-temperature silver paste by firing at 500 °C for 30 min. The capacitance was measured with a HP4284A LCR meter in connection with a sample holder (Norwegian Electroceramics) capable of high temperature measurement. The relative permittivity (ε_r) was calculated using the geometric area and thickness of the discs.

Result and discussion

The XRD patterns of $(1-x)$PZT $-$ xPZnTa ceramics with various x values are shown in Fig. 1. The patterns show a single-phase perovskite for the compositions $x = 0.1$ and 0.2. A cubic pyrochlore phase $Pb_{1.83}(Zn_{0.29}Ta_{1.71})O_{6.39}$ (Powder diffraction Files No. 34-395), identified with "*", began to develop at $x = 0.3$ and increased in intensity with increasing PZnTa concentration. No evidence of a cubic phase of $Pb_{1.49}Ta_2O_{6.28}$ (Powder diffraction Files No. 84-1732) was found. These results indicate that the presence of PZnTa in the solid solution decreased the structural stability of the PZT perovskite phase due to its tolerance factor and electronegativity [13]. It is interesting to note that the pure

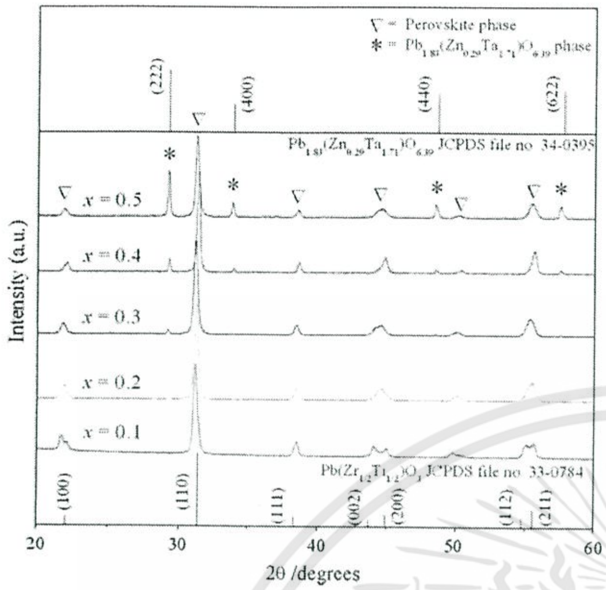


Fig. 1 XRD patterns of $(1-x)$PZT $-$ xPZnTa ceramics prepared by columbite–wolframite method as a function of composition

perovskite phase in $(1-x)$PZT $-$ xPZnTa can only be obtained for $x \leq 0.2$. This is a significant contrast to the $(1-x)$PZT $-$ xPb$(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ system in which the perovskite phase can be obtained up to $x \leq 0.5$. The results indicate that it is more difficult to obtain a pure perovskite phase in tantalate systems than in niobates.

Although Nb and Ta belong to the same periodic group, Ta^{5+} has stronger covalent properties [17]. It is well known that an increase in covalent bond strength decreases the thermodynamic stability of the perovskite structure [13]. This is likely the main reason it is difficult to obtain the perovskite phase in the tantalate system. Studies on the stabilization of the perovskite phase in solid solutions of PZN and PZnTa with BT, PMN and PMT also showed an easier stabilization of the perovskite structure in PZN, due to the higher ionic strength of Nb–O bonds [18].

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

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 PZnTa-based perovskite is cubic at room temperature. Below the phase transition temperature the symmetry changes to rhombohedral. Since PZnTa has a low phase

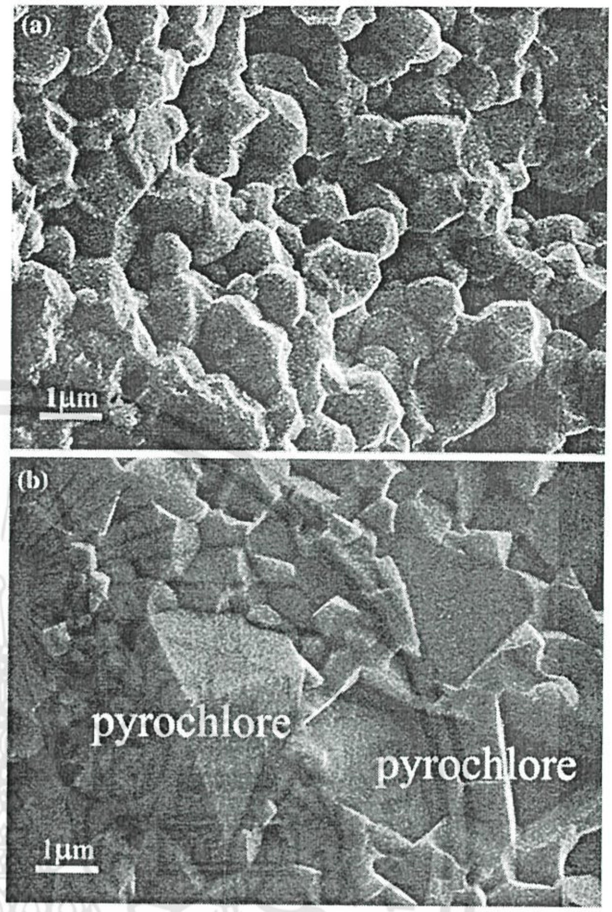


Fig. 2 SEM images of the grain morphology in $(1-x)$PZT $-$ xPZnTa ceramics for (a) $x = 0.1$ and (b) $x = 0.5$

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

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

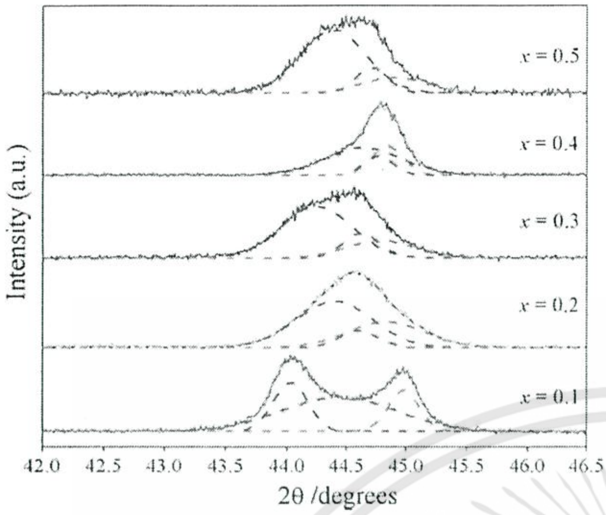


Fig. 3 XRD pattern of the (200) peak of $(1-x)$PZT $-$ xPZnTa ceramics, for $x = 0.0$–0.5

assumption. It is interesting to note that the influence of the addition of PZnTa on the phase transition of $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ is similar to that of the $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$–$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$–$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, and $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$–$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ systems [9, 19–21].

The characteristic temperature dependence of the dielectric constant at 100 Hz for $(1-x)$PZT $-$ xPZnTa, where $x = 0.1$–0.5, is shown in Fig. 4. The transition temperatures and maximum dielectric constants of the 0.9PZT–0.1PZnTa ceramics in this work were 330 °C and 19,600, respectively. The frequency dependence of dielectric properties for $x = 0.1$ and 0.5 ceramics are shown in Fig. 5a and b. For 0.9PZT–0.1PZnTa (Fig. 5a), the dielectric constants peak is sharp and approaches19,600. The dielectric properties of 0.9PZT–0.1PZnTa ceramic change significantly with

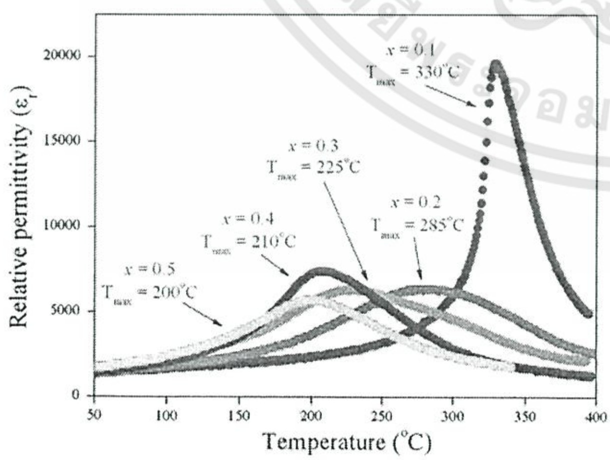


Fig. 4 Variation of the dielectric constant with temperature for $(1-x)$ PZT $-$ xPZnTa ceramics at 100 Hz

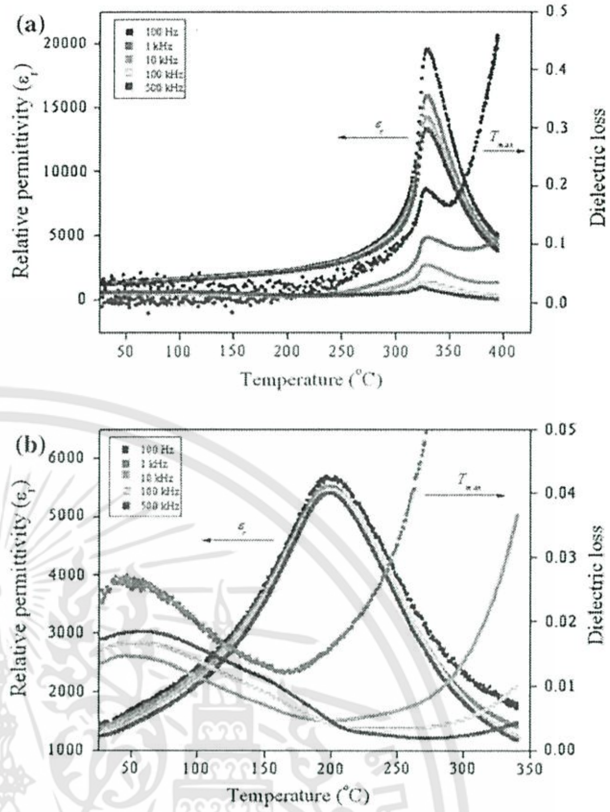


Fig. 5 Temperature and frequency dependence of the dielectric properties for: (**a**) $x = 0.1$ and (**b**) $x = 0.5$ ceramics

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

A modified Curie–Weiss law can be used to model the dielectric behavior of a normal ferroelectric in solid solution with a relaxor ferroelectric with a diffuse phase transition. The formulation is as follows:

$$\frac{\varepsilon'_{\mathrm{m}}}{\varepsilon'(f,\ T)} = 1 + \frac{(T - T_{\mathrm{m}}(f))^{\gamma}}{2\delta_{\gamma}^{2}} \tag{4}$$

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

Table 1 Dielectric properties of $(1 - x)$PZT $- x$PZnTa ceramics at 100 Hz

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

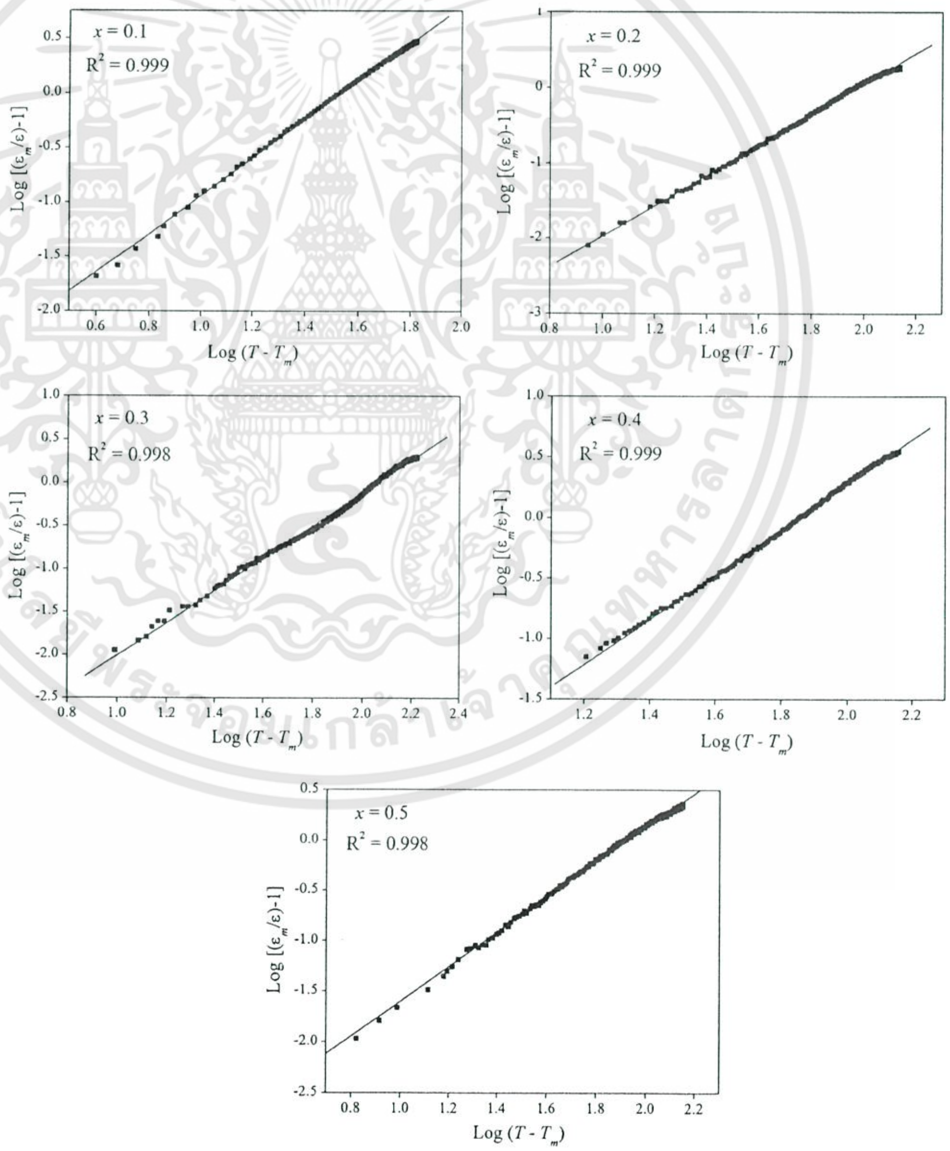


Fig. 6 Plots of $\log[(\varepsilon_{\mathrm{m}}/\varepsilon) - 1)]$ vs. $\log(T - T_{\mathrm{m}})$ for $(1 - x)$PZT $- x$PZnTa ceramics. The solid lines are fits to Eq. 5. γ, δ and R^2 indicate fitting parameters (γ and δ) and correlation of the fit (R^2)

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

Conclusions

Ceramic solid solutions based on $(1 - x)$ $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3 - (x)Pb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (where $x = 0.1$, 0.2, 0.3, 0.4, and 0.5) were prepared via a columbite–wolframite method. The PZT–PZnTa solid solutions exhibit a single-phase perovskite structure for $x \leq 0.2$. As the content of PZnTa increases (i.e., $x \geq 0.3$), a secondary pyrochlore phase $Pb_{1.83}(Zn_{0.29}Ta_{1.71})O_{6.39}$ was formed. The results indicate that it is more difficult to obtain pure perovskite in tantalate solid solutions than it is in niobates solid solutions. The dielectric response of 0.9PZT–0.1PZnTa is closer to normal ferroelectric behavior, while the other compositions exhibit a diffuse phase transition. Investigations of the structure and properties of the PZT–PZnTa system over the range $x = 0.1$–0.5 have revealed an MPB at $x = 0.1$, separating a tetragonal phase from a pseudo-cubic phase. Examination of the dielectric spectra indicates that PZT–PZnTa exhibits a high relative permittivity at the MPB composition. The permittivity shows a ferroelectric to paraelectric phase transition at 330 °C with a maximum value of 19,600 at 100 Hz at the MPB composition.

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

References

1. Uchino K (2000) Ferroelectric devices. Marcel Dekker, Inc., New York
2. Bhalla AS, Guo R, Roy R (2000) Mat Res Innovat 4:3. doi:10.1007/s100190000062
3. Jaffe B, Cook WR (1971) Piezoelectric ceramic. R.A.N. Publishers
4. George A Rossetti J, Zhang W, Khachaturyan AG (2006) Appl Phys Lett 88:072912. doi:10.1063/1.2173721
5. Haertling GH (1999) J Am Ceram Soc 82:797
6. Xu Y (1991) Ferroelectric materials and their application. Elsevier Science Publishers B.V
7. Seung-Eek P, Shrout TR (1997) IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control 44:1140
8. Takenaka T, Muramata K, Fujii T (1992) Ferroelectrics 134:133. doi:10.1080/00150199208015577
9. Vittayakorn N, Puchmark C, Rujijanagul G, Tan X, Cann DP (2006) Curr Appl Phys 6:303
10. Bing Y-H, Ye Z-G (2006) J Cryst Growth 287:326. The 16th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy – ACCGE 16
11. Cornejo IA, Jadidian B, Akdogan EK, Safari A (1998) Dielectric and Electromechanical properties of PNN–PT–PZ system: a processing-property study. In: Proc IEEE ISAF'98
12. Kuwata J, Uchino K, Nomura S (1982) Jpn J Appl Phys 21:1298
13. Shrout TR, Halliyal A (1987) Am Ceram Soc Bull 66:704
14. Vittayakorn N, Wirunchit S (2007) Smart Mater Struct 16:851
15. Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tunkasiri T, Tan X, Cann DP (2003) J Mater Res 18:2882
16. Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tunkasiri T, Tan X, Cann DP (2004) Mater Sci Eng B 108:258
17. Ahn B-Y, Kim N-K (2002) J Mater Sci 37:4697
18. Kim J-S, Kim N-K (2003) J Am Ceram Soc 86:929
19. Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tan X, He H, Marquardt MA, Cann DP (2006) J Electroceram 16:141
20. Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tan X, Marquardt MA, Cann DP (2004) J Appl Phys 96:5103
21. Vittayakorn N, Tunkasiri T (2007) Phys Scr T129:199
22. Koval V, Alemany C, Brianin J, Brunckovà H (2004) J Electroceram 10:19
23. Yimnirun R, Ananta S, Laoratanakul P (2005) J Eur Ceram Soc 25:3235
24. Randall CA, Bhalla AS, Shrout TR, Cross LE (1990) Ferroelectrics 11:103

Advanced Materials Research Vols. 55-57 (2008) pp 121-124
online at http://www.scientific.net

Synthesis, Crystal Structures, Phase Transition Characterization and Thermal Properties of the (*1–x*)$PbZrO_3$-*x*$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Solid Solution System

W. Banlue[1], R. Muanghlua[2], W. C. Vittayakorn[3] and N. Vittayakorn[1,a]

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

[2]Electronics Research Center, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok Thailand 10520

[3] Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand 50200

[a] naratipcmu@yahoo.com

Keyword: Antiferroelectric Materials, Ferroelectric, Lead Zirconate

Abstract The phase transition behavior of the $(1-x)$ $PbZrO_3$-$x$$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZCN) solid solution system ($0 \le x \le 0.30$) has been investigated by X-ray diffraction and DSC. In the solid solution, for $x \le 0.20$, the transition shows a first-order phase transition behavior and its antiferroelectric (AFE) crystal structure is orthorhombic. The transition temperature gradually decreases with increased Co^{2+}/Nb^{5+} concentration. On the composition range $0.20 \le x \le 0.30$, a typical relaxor-like behavior is displayed. The low temperature crystal structure is pseudo-cubic in this composition range. With these data, the ferroelectric phase diagram between PZ and PCoN has been established.

Introduction

Lead zirconate [$PbZrO_3$, abbreviated as PZ] is an antiferroelectric ceramic with a Curie temperature of 230°C [1, 2]. PZ is a parent compound of $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) solid solutions, which are of high scientific and technological interest for their ferroelectricity and piezoelectricity observed over a wide range of compositions [3]. 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 the DC field [4]. This feature of $PbZrO_3$ makes it a candidate material for energy storage applications [3]. Lead cobolt niobate [$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, abbreviated as PCoN] is a relaxor ferroelectric, characterized by frequency-dependent dielectric maxima and a diffuse phase transition [5, 6]. The diffuse phase transition characteristic of the PCoN was first explained by Smolenskii and Agranovskaya on the basis of local compositional fluctuations on a microscopic scale [6, 7]. PCoN-based ceramics are considered to possess low sintering temperatures. Therefore, these materials can be applied for fabricating multilayer capacitors with low-temperature melting inner electrodes [8]. There have been many studies concerning the solid solution of PZ and other perovskite materials such as $PbTiO_3$ [9], $BaZrO_3$, [4, 10] $PbSnO_3$ [11] and $SrZrO_3$ [9]. However, to the best of the authors' knowledge, no work has been done on the solid solution between PZ and PCoN. Therefore, the objective of our present study is to investigate phase transition of $(1-x)PbZrO_3 - xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZ – PCoN) with $x = 0.00 - 0.30$ as a function of composition and temperature.

Experimental

The $(1-x)PbZrO_3 - xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics, where x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.20 and 0.30, were prepared by a columbite precursor. First, a columbite ($CoNb_2O_6$) precursor was prepared using reagent-grade CoO and Nb_2O_5 in stoichiometric proportions. The powders were thoroughly mixed in a ball mill for 18 h, using ethanol as a grinding medium, and the mixed powder was calcined at 1,100°C for 4 h to obtain the columbite precursor. Single-phase formation of the precursor was confirmed by X-ray diffraction. The columbite precursor was mixed with PbO (99% purity), and ZrO_2 (99% purity) in different proportions for making different compositions, and each mix was calcined at 900°C for 4 h to acquire the desired composition of ($1-x$)PZ–xPCoN. Two mol percent of excess PbO was added to all the compositions to compensate for the lead loss during sintering. Single-phase formation was verified by powder XRD. Powders were compacted in disk form with a diameter of 15 mm and thickness of 2–3 mm. These disks were sintered in PbO-rich atmosphere at 1,150°C for 2 h. The densities of the sintered samples were measured to ~ 95% of the theoretical values. The crystal structure of the sintered pellets was determined by X-ray diffraction (XRD). The phase transition temperatures and enthalpy (ΔH) of the phase transitions were determined by DSC. This was operated from room temperature to 250°C with a heating rate of 10°C/min.

Results and Discussion

Figure 1 illustrates the XRD patterns of (1-x)PZ-xPCoN sintered pellets for $0.00 \leq x \leq 0.30$. It can be seen that the sintered pellets are single-phase: all the lines in each XRD pattern could be indexed with a perovskite cell. The diffraction peaks move gradually towards higher angles with increasing PCoN contents, indicating smaller cell parameters.

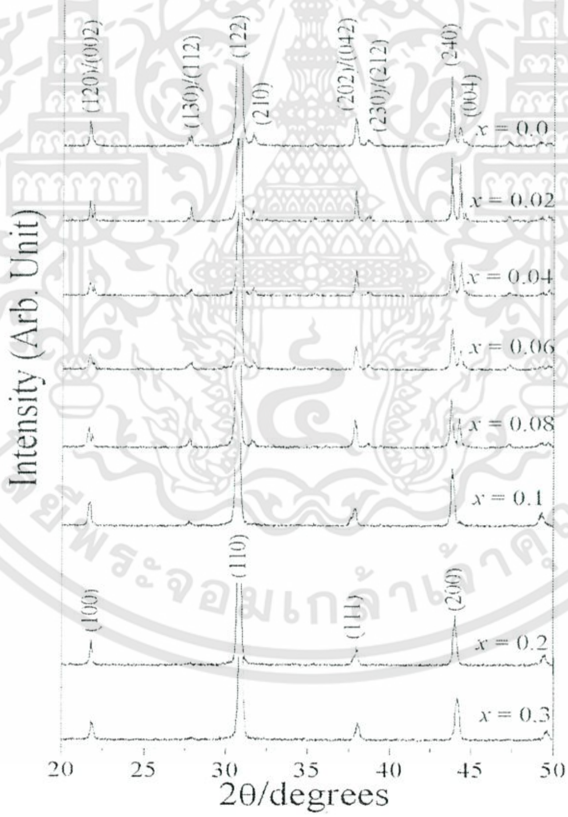


Figure 1 XRD patterns of $(1-x)PbZrO_3 - xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ sintered pellets.

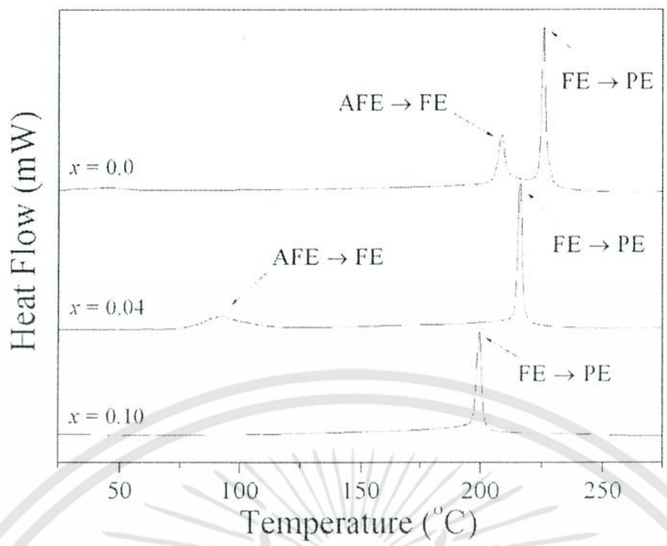


Figure 2 DSC thermographs of PZ-PCoN samples for: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.04$ and (c) $x = 0.10$.

For the composition $0.00 \leq x \leq 0.10$, superstructure lines along with strong peaks are clearly observed, indicating that this composition belongs to the AFE orthorhombic phase. Furthermore, the samples with $x = 0.1$, 0.2 and 0.3 had a split (1 1 1) and (2 2 0) reflection and single (2 0 0) reflection, confirming that the crystal structure of the samples with $x = 0.1$, 0.2 and 0.3 is a rhombohedral perovskite. The DSC technique was used to investigate the phase transition of PZ-PCoN ceramics, with increasing PCoN concentration. A typical result of the DSC of PZ-PCoN for the composition $x = 0$, 0.04 and 0.10 is presented in Figure 2(a)-(c). Two distinct endothermic peaks observed for PZ at about 208.4 and 225.6°C are shown in Figure 2(a). 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. In Figure 2(b), two endothermic peaks are shown at 92.8 and 216.1°C for the composition, $x = 0.04$. The AFE→FE phase transition was found in the compositions of $0.00 \leq x \leq 0.10$. The peaks shift to lower temperatures, with a higher composition of x. This result corresponds to a decreasing AFE phase, with increasing amounts of PCoN content. Table 1 gives the transition temperature, including AFE→FE and FE→PE transitions of different PZ-PCoN compositions observed from DSC. The temperature range width of the FE phase increases progressively with PCoN content. After accumulating all these data, the ferroelectric phase diagram of $(1-x)$PZ–xPCoN has been finally established as a function of temperature and composition, as shown in Figure 3.

Table 1 Phase transitions temperature of $(1-x)$PZ-xPCoN ceramics

Composition	Phase transition temperature (°C)	
x	AFE→FE	FE→PE
0.00	208.4	225.6
0.02	145.2	220.9
0.04	92.8	216.1
0.06	33.3	209.9
0.08	-	204.6
0.10	-	199.4
0.20	-	182.0
0.30	-	158.2

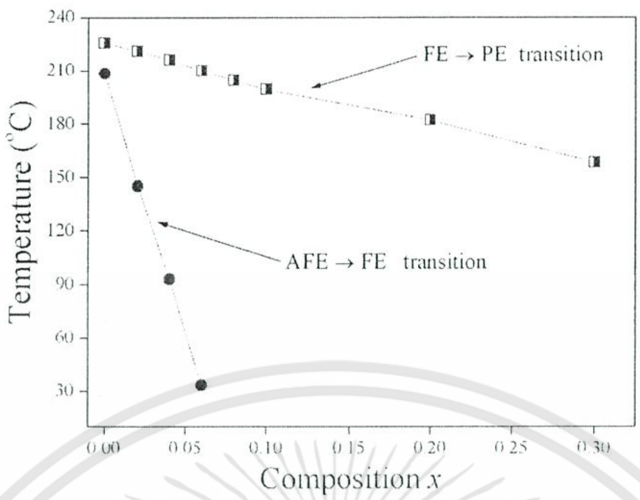


Figure 3 Ferroelectric phase diagram of the $(1\text{-}x)$PZ $-x$PCoN, x = 0.0-0.30 binary system.

The transition temperature decreases linearly with x, from approximately T_c = 235°C for x = 0.0 to 158.2°C for x = 0.3. At room temperature, the phase boundary between the orthorhombic, antiferroelectric and rhombohedral ferroelectric phases was observed near x = 0.08. The phase diagram consists of three distinct crystallographic phases in this system; high temperature paraelectric cubic, rhombohedral, and ferroelectric orthorhombic.

Summary

Relaxor ferroelectric PCoN has been found to strongly influence crystal structure and thermal properties of PZ ceramics. The crystal structure data obtained from XRD indicate that the solid solution $(1\text{-}x)$PZ - xPCoN, where x = 0.0-0.3, successively transforms from orthorhombic to rhombohedral symmetry with increased PCoN concentration. The AFE→FE phase transition is found 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 temperature range width of the FE phase increases with increased PCoN.

Acknowledgment

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

References

[1] E. Sawaguchi, G. Shirane and S. Hoshino: Phys. Rev. Vol. 83 (1951), p. 1078.
[2] F. Jona, G. Shirane, F. Mazzi and R. Pepinsky: Phys. Rev. Vol. 105 (1957), p. 849.
[3] G. H. Haertling: J. Am. Ceram. Soc. Vol. 82 (1999), p. 797.
[4] B. P. Pokharel and D. Pandey: J. Appl. Phys. Vol. 86 (1999), p. 3327.
[5] K. Uchino: Ferroelectrics Vol. 151 (1994), p. 321.
[6] G. A. Smolenskii and Isupov: Sov. Phys. doklady. Vol. 9 (1954), p. 653.
[7] N. Setter and L. E. Cross: J. Appl. Phys. Vol. 51 (1980), p. 4356.
[8] A. Halliyal, U. Kumar, R. E. Newham and L. E. Cross: Am. Ceram. Soc. Bull. Vol. 66 (1987), p. 671.
[9] B. Jaffe and W. R. Cook: *Piezoelectric ceramic* (R.A.N. Publishers, 1971).
[10] B. P. Pokharel and D. Pandey, Phys. Rev. B. Vol. 65 (2002), p. 214108.
[11] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Application* (Elsevier Science Publishers B.V., 1991).

Appl Phys A
DOI 10.1007/s00339-008-4677-x

Applied Physics A
Materials Science & Processing

Ferroelectric phase stabilization, phase transformations and thermal properties in $(1-x)PbZrO_3$–$xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ solid solution

Wanwimon Banlue · Naratip Vittayakorn

Received: 12 February 2008 / Accepted: 15 May 2008

Abstract The solid solution between the antiferroelectric $PbZrO_3$ (PZ) and relaxor ferroelectric $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PCoN) was synthesized by the columbite method. The phase structure and thermal properties of $(1-x)$PZ–xPCoN, where $x = 0.0$–0.3, were investigated. With these data, the ferroelectric phase diagram between PZ and PCoN has been established. The crystal structure data obtained from XRD indicates that the solid solution PZ–PCoN, where $x = 0.0$–0.3, successively transforms from orthorhombic to rhombohedral symmetry with an increase in PCoN concentration. The AFE → FE phase transition was found in the compositions of $0.0 \le x \le 0.10$. The AFE → FE phase transition shift to lower temperatures with higher compositions of x. The width of the temperature range of FE phase was increased with increasing amount of PCoN. It is apparent that the replacement of the Zr^{4+} ion by $(Co_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$ ions would decrease the driving force for antiparallel shift of Pb^{2+} ions, because they interrupt the translational symmetry. This interruption caused the appearance of a rhombohedral ferroelectric phase when the amount of PCoN was more than 10 mol%.

PACS 61.05.cp · 77.80.Bh · 65.40.-b · 77.22.-d · 77.80.-e · 77.84.Dy

W. Banlue · N. Vittayakorn (✉)
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

1 Introduction

A lot of attention has been given to the lead zirconate, ($PbZrO_3$; PZ) and modified-PZ in several recent years as regards theoretical, experimental and industrial applications [1–3]. At room temperature PZ has an antiferroelectric phase (AFE) which has an orthorhombic structure. It undergoes the AFE to a paraelectric phase (PE) and transforms from an orthorhombic structure to a cubic structure at 236 °C [1]. It is reported that there exists a ferroelectric phase (FE) over a very narrow temperature range (230–233 °C). The FE intermediate phase can also be introduced by partial replacement of Pb^{2+} ions with A-site ions such as Ba^{2+} ions [4] or La^{3+} ions [5]. Due to the differences of AFE and FE phases in the unit cell parameters, this phase transition is accompanied by a nonlinear change in physical properties, such as an abrupt jump in polarization and strain, or a large charge release [4]. Lead cobalt niobate $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PCoN) is one of the first known relaxor ferroelectrics (RFE). The sub-micro-scale heterogeneous distribution of the B-cations is believed to be the origin of their relaxor nature, typically having a diffuse and frequency-dependent maximum in the variation of the relative permittivity with temperature [6]. PCoN was first reported by Smolenskii and Agranovskaya in 1958 [6, 7] that PCoN displays typical RFE behavior with a maximum dielectric constant occurring near −90 °C, and at 1 kHz [6].

Since PCoN is a relaxor ferroelectric with a broad dielectric peak near $T_c \approx -90\,^\circ C$ and PZ is an antiferroelectric with a sharp maximum in the permittivity at $T_c \sim 230\,^\circ C$, the Curie temperature in the PZ–PCoN system can be engineered over a wide range of temperature by controlling the amount of PCoN in the system. Although the PZ ceramic has a better dielectric breakdown strength than PCoN, the sintering temperature is also higher [3, 8]. Thus, mixing

PCoN with PZ is expected to decrease the sintering temperature of PZ-based ceramics, a desirable move towards an electrode of lower cost [5]. Moreover, since PZ–PCoN is not a pure-relaxor ferroelectric system, it is easier to prepare single phase ceramics with a lower amount of undesirable pyrochlore phases [9]. Furthermore, no work has been done on the metastable FE phase induced by b-site substitution in perovskite PZ. With their complementary characteristics, it is expected that excellent properties can be obtained from ceramics in the PZ–PCoN system.

In this study, a metastable FE phase induced by b-site substitution was studied as a function of composition and temperature. The columbite precursor method was used to synthesize the $(1-x)PbZrO_3$–$xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZ–PCoN), with $x = 0.00$–0.30. The structural phase, microstructure and thermal properties of the PZ–PCoN ceramics were investigated as a function of composition x. DSC measurements were also used to study the details of AFE to FE and FE to PE phase transformations accompanied with an evaluation of the thermal behavior of the PZ–PCoN samples. The results were discussed.

2 Experimental procedure

The $(1-x)PbZrO_3$–$xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZ–PCoN), $0.00 \leq x \leq 0.30$, ceramics were prepared using a columbite precursor method in order to avoid the formation of a pyrochlore phase. The columbite phase $CoNb_2O_6$ was formed by reacting CoO (99.9%) with Nb_2O_5 (99.9%) at 1100 °C for 4 hours. The raw materials of PbO, ZrO_2 and $CoNb_2O_6$ were weighed and mixed. Each mixture of the starting powders was milled and mixed in a ball mill, as well as wet-homogenized with ethanol for 18 h using YTZ zirconia grinding media. The suspensions were dried and the powders were ground using an agate mortar and sieved into fine powder. All obtained powders were calcined at 850 °C for 2 h. The calcined powders were milled for 3 hours for reduced particle size. After grinding and sieving, the calcined powder was mixed with 5 wt% poly (vinyl alcohol) binder and uniaxially pressed into a pellet. Binder burnout occurred by slowly heating to 500 °C and holding for 2 hours. Sintering occurred between 1100–1250 °C with a dwell time of 4 hours depending on the composition. To mitigate the effects of lead loss during sintering, the pellets were sintered in a closed alumina crucible containing $PbZrO_3$ powder. The density of the sintered PZ–PCoN 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. The phase transition temperatures and enthalpy (ΔH) of the phase transitions were determined by DSC. This was operated from room temperature to 250 °C with a heating rate of 10 °C/min.

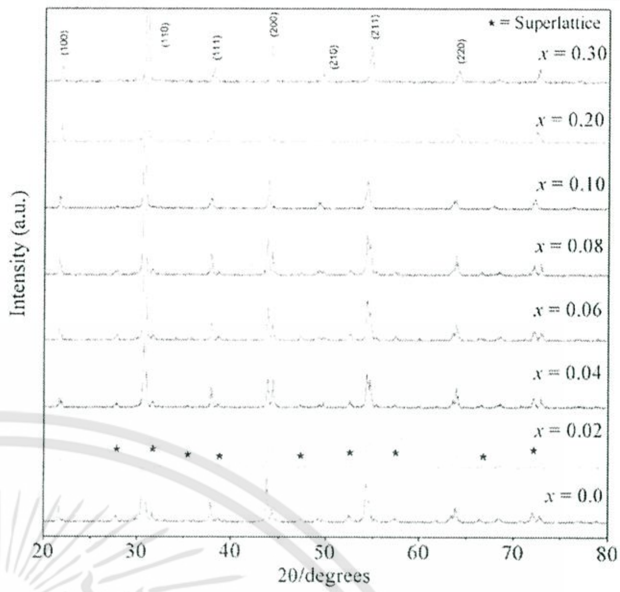


Fig. 1 XRD patterns of $(1-x)$PZ–xPCoN ceramics with $x = 0.0$–0.3 at the optimum sintering conditions

3 Results and discussion

Figure 1 shows XRD patterns of ceramics in the PZ–PCoN system with a well crystallized perovskite structure for all compositions. The pyrochlore phase was not observed in this system at all. Ceramics with $0.02 \leq x < 0.1$ had the same crystal structure with PZ, i.e., an orthorhombic unit cell at room temperature. If the XRD pattern of PZ is indexed on the basic of the pseudo-cubic cell, then $1/4(h\ k\ l)$-type superlattice reflections representing the antiparallel shifts of Pb^{2+} ions will appear. In Fig. 1, all the indices were based on the pseudo-cubic cell, and the XRD patterns of the samples with $0.02 \leq x < 0.1$ showed the presence of $1/4(h\ k\ l)$-type superlattice reflections. According to Glazer [10], these types of reflections represent antiphase tilting of the oxygen octrahedra without distortion. In Fig. 1, PZ–PCoN samples with $0.1 \leq x \leq 0.3$ showed only the fundamental reflections of the pseudo-cubic perovskite cell. The relative intensity of superlattice reflections decreased with increasing PCoN content as shown in Fig. 2. This result demonstrates that the superlattice disappeared with the addition of 10 mol% PCoN. Figure 2 shows the results for $1/4(h\ k\ l)$-type superlattice reflections, (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. This results confirms that the crystal structure of the samples with $x = 0.1$, 0.2 and 0.3 is primitive rhombohedral perovskite. For the pure rhombohedral structure, the 2 0 0 group of reflections should be a singlet. In the PZ–PCoN system, the A-site is occupied by Pb^{2+} (0.1630 nm) ions, and the Co^{2+}, Nb^{5+} and Zr^{4+} ions occupy the B site of

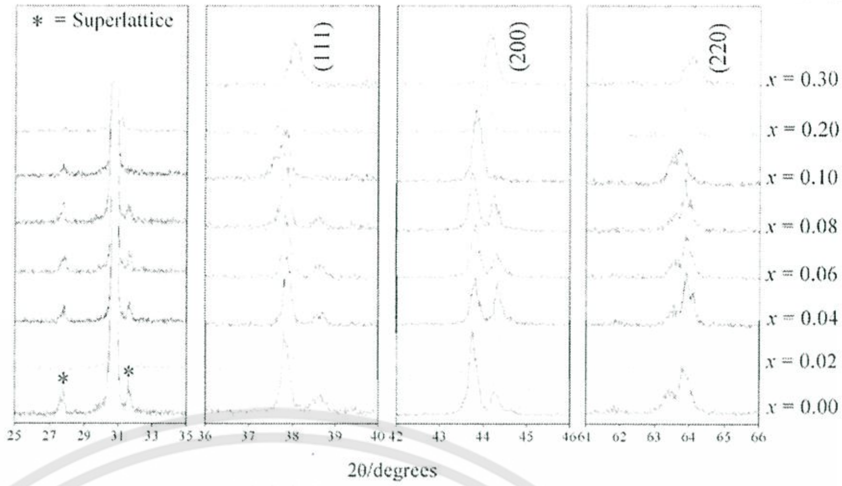


Fig. 2 XRD patterns of the $1/4(h\ k\ l)$-type superlattice reflections, and the (1 1 1), (2 0 0) and (2 2 0) peaks of $(1-x)$PZ–xPCoN ceramics with $x = 0.0$–0.3

the ABO_3 perovskite crystal structure. The average ionic radius of B-site ions in the composition $(1-x)PbZrO_3$–$xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ can be calculated from the following equation:

$$r_{\text{B-site}} = (1-x)\lfloor r_{Zr^{4+}} \rfloor + x\lfloor 1/3 r_{Co^{2+}} + 2/3 r_{Nb^{5+}} \rfloor, \qquad (1)$$

where the ionic radii of Co^{2+}, Nb^{5+} and Zr^{4+} are 0.0790, 0.0780 and 0.0860 nm, respectively [11]. In general, the lattice parameters of the perovskite structure also decreased gradually as x increased, undoubtedly because of the introduction of the smaller cobalt niobium ion ($r = 0.783$ Å) into the zirconium site ($r = 0.86$ Å), resulting in a decreasing of the unit cell according to the Vegard rule. The effective size of the B-site ion increased with increasing mole fraction of PCoN primarily due to the smaller ionic radii of $(Co_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$. This shift in the B-site ionic radius is shown in the XRD data in Fig. 2 as the diffraction peaks are shifted toward higher angles. The influence of the addition of $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ on the phase structure of the $PbZrO_3$–$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ system is similar to that of $(Pb_{1-x}Ba_x)ZrO_3$ [12]. The substitution of smaller $(Co_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$ ions with Zr^{4+} sites, which implies the transition of the PZ–PCoN structure from orthorhombic to rhombohedral as shown in Fig. 2, may facilitate the parallel displacement along the [1 1 1] direction and the associated displacements of three oxygen ions in the PZ–PCoN structure, resulting in an improvement of ferroelectricity. The presence of a polar axis in the [1 1 1] direction has been reported for the ferroelectric rhombohedral structure [13].

The DSC technique was used as the primary tool to investigate the influence of the addition of $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ on phase transitions. Transition temperatures, including paraelectric (PE) transitions, are summarized in Table 1. Figure 3 shows the results of a differential scanning calorimeter (DSC) analysis of the PZ–PCoN samples. As shown in Fig. 3, two distinct endothermic peaks were observed for

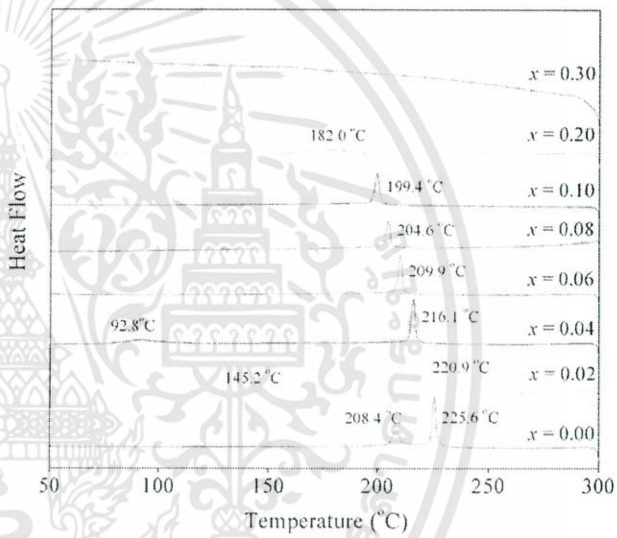


Fig. 3 Typical differential scanning calorimetry (DSC) curves for $(1-x)$PZ–xPCoN ceramics with $x = 0.0$–0.3

PZ–PCoN samples with $0.0 \le x \le 0.10$. 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. It is well known that the good quality ceramic as well as single crystal samples of PZ show two distinct endothermic peaks around 230 °C and 215 °C corresponding to the PE to FE and FE to AFE transitions, respectively, on cooling [14, 15]. The AFE → FE phase transition was found in the compositions of $0.0 \le x \le 0.10$. The peaks shift to lower temperatures with higher compositions of x. From Table 1, the width of the temperature range of FE phase continuously increases with PCoN content. The width of the temperature range of FE phase is around 17.2, 75.7, 123.3 and 176.9 °C for composition $x = 0.00$, 0.02, 0.04 and 0.06, respectively.

Table 1 Characteristics of $(1-x)$PZ–xPCoN ceramics with optimized processing conditions (R, Rhombohedral; O, Orthorhombic)

Composition (x)	Crystal structure	Lattice parameter (Å)			Phase transition temperature (°C)		Enthalpy (J/g)	
		a	b	c	AFE → FE	FE → PE	AFE → FE	FE → PE
0.00	O	7.27	9.92	8.21	208.4	225.6	1.19	2.63
0.02	O	7.25	9.92	8.21	145.2	220.9	1.60	3.44
0.04	O	7.23	9.91	8.21	92.8	216.1	1.71	3.47
0.06	O	7.27	9.92	8.2	33.3	209.9	1.03	2.83
0.08	O	7.25	9.93	8.22	–	204.6	–	2.78
0.10	R		4.11		–	199.4	–	2.40
0.20	R		4.10		–	182.0	–	1.20
0.30	R		4.09		–	158.2	–	0.44

It is of interest to note that the areas under two endothermic peaks in Fig. 3 decreased with increasing amount of PCoN. Since those areas represent the free-energy difference between the two phases, this result indicates that the addition of PCoN decreases the stability of the orthorhombic phase. It is apparent that the replacement of the Zr^{4+} ion by $(Co_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$ ions would decrease the driving force for antiparallel shift of Pb^{2+} ions, because they interrupt the translational symmetry. This interruption caused the appearance of a rhombohedral ferroelectric phase when the amount of PCoN was more than 10 mol%. Gotor et al. [16] studied the relationships between the structure change of $BaTiO_3$ and its enthalpy by using DSC. They found that the reduction of the tetragonality (c/a) of $BaTiO_3$ is accompanied by a reduction of the enthalpy. However, in the present work, the decreasing of ΔH is proportional to the fraction ratio of FE and PE phase in PZ–PCoN. Based on the results of x-ray diffraction and DSC data, the phase diagram for the $(1-x)$PZ–xPCoN binary system has been established, as shown in Fig. 4. The transition temperature decreases approximately linearly with x, from $T_c = 225.6\,°C$ for $x = 0.0$ to $158.2\,°C$ for $x = 0.3$. The phase diagram consists of three distinct crystallographic phases in this system; high temperature paraelectric cubic (*Pm3m*), rhombohedral (*R3m*), and ferroelectric orthorhombic (*P2cb* (no. 32)). At the low concentrations of PCoN with $x < 0.1$ the symmetry can be defined as orthorhombic. The orthorhombic symmetry transforms into rhombohedral at a composition near $x = 0.1$.

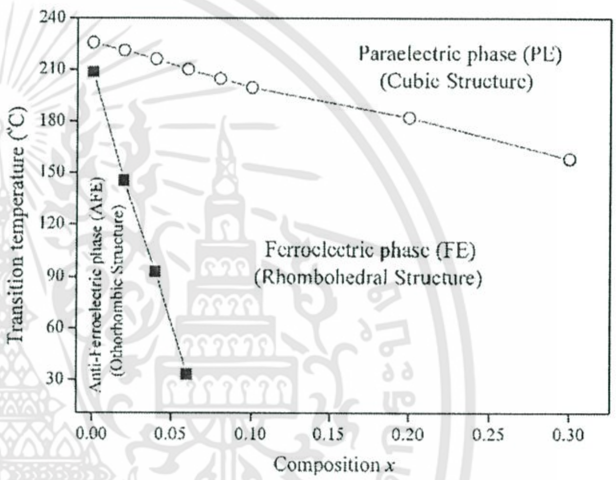


Fig. 4 Phase diagram of the $(1-x)$PZ–xPCoN binary system with $x = 0.0$–0.3 determined from room temperature XRD and DSC as a function of temperature. The symbols refer to quantities as follows: ■ = the transition temperature from the antiferroelectric state (AFE) to the ferroelectric state (FE); ○ = the transition temperature from the ferroelectric state (FE) to the paraelectric state (PE)

Figure 5(a) and (b) show scanning electron microscopy (SEM) images of the fracture surfaces of the PZ–PCoN ceramics at $x = 0.02$ and 0.2, respectively. No plate-like grains were observed in both samples, 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 0.57 and 0.59 μm for all of the samples. There was no systematic variation in grain size as a function of composition according to the different sintering schedules used.

4 Conclusions

We have been the first to demonstrate the effect of PCoN in stabilizing the rhombohedral phase relative to the orthorhombic phase in PZ ceramics. The crystal structure data obtained from XRD indicates that the solid solution PZ–PCoN, where $x = 0.0$–0.3, successively transforms from orthorhombic to rhombohedral symmetry with an increase in PCoN concentration. The AFE → FE phase transition was found in the compositions of $0.0 \le x \le 0.10$. The AFE → FE phase transition shifts to lower temperatures with higher compositions of x. The width of the temperature range of the FE phase increases with increasing amount

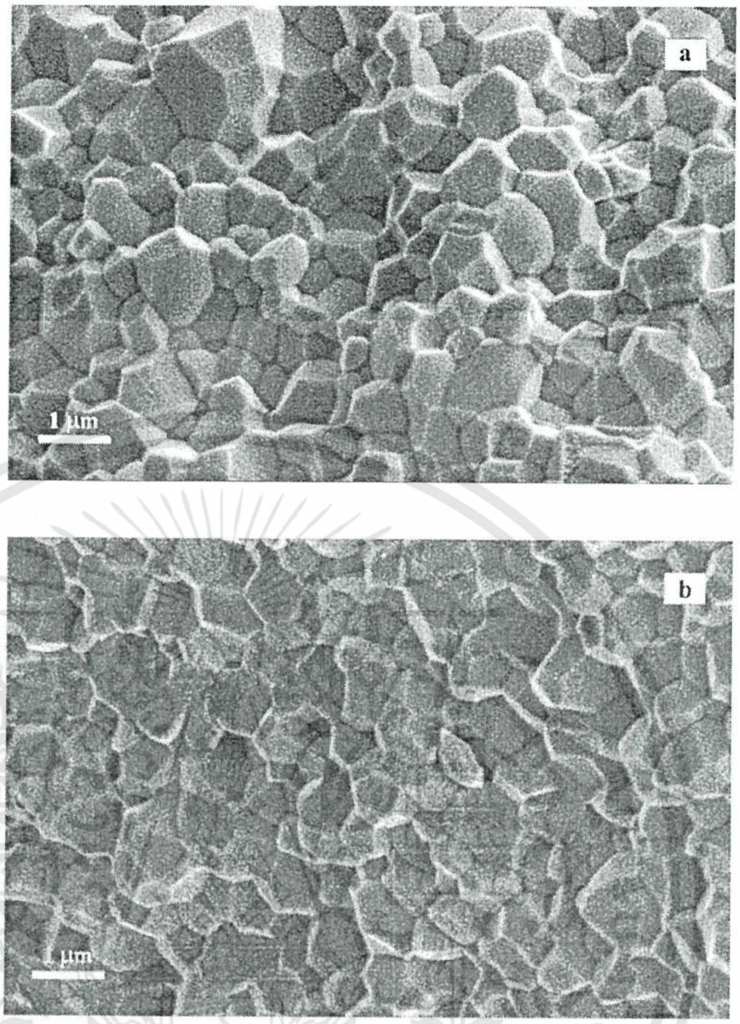


Fig. 5 Fracture surfaces of $(1-x)$PZ–xPCoN ceramics with (**a**) $x = 0.02$ and (**b**) $x = 0.2$

of PCoN. It is apparent that the replacement of the Zr^{4+} ion by $(Co_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$ ions would decrease the driving force for an antiparallel shift of Pb^{2+} ions because they interrupt the translational symmetry. This interruption caused the appearance of a rhombohedral ferroelectric phase when the amount of PCoN was more than 10 mol%.

Acknowledgements This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), National Research Council of Thailand (NRCT) and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL).

References

1. E. Sawaguchi, G. Shirane, S. Hoshino, Phys. Rev. **83**, 1078 (1951)
2. K. Uchino, *Ferroelectric Devices* (Dekker, New York, 2000)
3. G.H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc. **82**, 797–818 (1999)
4. B.P. Pokharel, D. Pandey, Phys. Rev. B **65**, 214108 (2002)
5. Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Application* (Elsevier, Amsterdam, 1991)
6. G.A. Smolenskii, A.L. Agranovskaya, Sov. Phys. Tech. Phys. 1380 (1958)
7. V.A. Isupov, Sov. Phys. Solid State **5**, 136 (1958)
8. B. Jaffe, W.R. Cook, *Piezoelectric Ceramic* (R.A.N. Publishers, 1971)
9. T.R. Shrout, A. Halliyal, Am. Ceram. Soc. Bull. **66**, 704 (1987)
10. A.M. Glazer, Acta Crystallogr. A **31**, 756 (1975)
11. R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A **32**, 751 (1976)
12. B.P. Pokharel, D. Pandey, J. Appl. Phys. **86**, 3327–3332 (1999)
13. G. Shirane, S. Hoshino, Acta Crystallogr. **7**, 203 (1954)
14. G. Shirane, E. Sawaguchi, Y. Takagi, Phys. Rev. **84**, 476 (1951)
15. R.W. Whatmore, A.M. Glazer, J. Phys. C **12**, 1505 (1979)
16. F.J. Gotor, C. Real, M.J. Dianez, J.M. Criado, J. Solid State Chem. **123**, 301 (1996)

Synthesis, ferroelectric phase stabilization, phase transition and thermal properties in (1-x)$PbZrO_3$-$x$$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ solid solution

Naratip Vittayakorn* and Wanwimon Banlue

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

E-mail: naratipcmu@yahoo.com

Abstract

The solid solution between the antiferroelectric $PbZrO_3$ (PZ) and relaxor ferroelectric $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN) was synthesized by the columbie method. The phase structure and thermal properties of (1-x)PZ-xPZN, where x = 0.00-0.30, were investigated. The crystal structure of the sintered ceramics was investigated as function of composition via x-ray diffraction (XRD) and Differential scanning calorimetry (DSC). The results indicated that the solid solution, PZ-PZN, successively transforms from orthorhombic to rhombohedral symmetry with an increase in PZN concentration. The AFE→FE phase transition was found in the compositions of $0.00 \leq x \leq 0.20$, and its temperatures were decreased by increasing the concentration of PZN. Furthermore, the temperature range width of the FE phase was increased by increasing the amount of PZN. This interruption caused the appearance of a rhombohedral ferroelectric phase when the amount of PZN was more than 20 mol%.

Keywords: Materials preparation, Piezoceramics, Lead Zirconate and Lead Zinc Niobate

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

* Corresponding author:
Dr. Naratip Vittayakorn, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, THAILAND
Fax No. 66-2-3264415; E-mail: naratipcmu@yahoo.com

Introduction

Lead zirconate [$PbZrO_3$, abbreviated as PZ] is an antiferroelectric ceramic with a Curie temperature of 230°C [1, 2]. At room temperature, PZ has an antiferroelectric phase (AFE) with an orthorhombic structure [1]. PZ is a parent compound of $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) solid solutions, which are of high scientific and technological interest for their ferroelectricity and piezoelectricity observed over a wide range of compositions [3]. The ferroelectric (FE) intermediate phase can also be introduced by partial replacement of Pb^{2+} ions with A-site ions such as Ba^{2+} ions [4] or La^{3+} ions [5]. Due to the differences of AFE and FE phases in the unit cell parameters, this phase transition is accompanied by a nonlinear change in physical properties, such as an abrupt jump in polarization and strain, or large charge release [4]. This feature of $PbZrO_3$ makes it a candidate material for energy storage applications [3]. There have been many studies concerning the solid solution of PZ and other perovskite materials such as $PbTiO_3$ [6], $BaZrO_3$, [4, 7] $PbSnO_3$ [5], $SrZrO_3$ [6] and $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ [8]. Lead zinc niobate [$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ abbreviated as PZN] is an important relaxor ferroelectric material with the rhombohedral structure at room temperature. A diffuse phase transition from the paraelectric state to a ferroelectric polar state occurs at 140 °C [9]. Extensive research has been carried on PZN single crystals because of their excellent dielectric, electrostrictive and optical properties [10]. However, to the best of the authors' knowledge, no work has been done on the solid solution between PZ and PZN. Therefore, the objective of our present study is to investigate phase transition of $(1-x)PbZrO_3 - xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZ – PZN) with x = 0.00 – 0.30 as a function of composition and temperature.

Experimental procedure

The $(1-x)PbZrO_3 - xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics, where x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.20 and 0.30, were prepared by a columbite precursor. First, a columbite ($ZnNb_2O_6$) precursor was prepared using reagent-grade ZnO and Nb_2O_5 in stoichiometric proportions. The powders were thoroughly mixed in a ball mill for 18 h, using ethanol as a grinding medium, and the mixed powder was calcined at 1,050 °C for 4 h to obtain the columbite precursor. Single-phase formation of the precursor was confirmed by X-ray diffraction (XRD). The columbite precursor was mixed with PbO (99% purity), and ZrO_2 (99% purity) in different proportions for making different compositions, and each mix was calcined at 900 °C for 4 h to acquire the desired composition of $(1-x)$PZ$-x$PZN. Two mol percent of excess PbO was added to all the compositions to compensate for the lead loss during sintering. Single-phase formation was verified by powder XRD. Powders were compacted in disk form with a diameter of 15 mm and thickness of 2–3 mm. These disks were sintered in PbO-rich atmosphere at 1,250 °C for 4 h. The densities of the sintered samples were measured to ~ 95% of the theoretical values. The crystal structure of the sintered pellets was determined by XRD. The phase transition temperatures and enthalpy (ΔH) of the phase transitions were determined by DSC. This was operated from room temperature to 250 °C with a heating rate of 10 °C/min.

Results and Discussion

Figure 1 illustrates the XRD patterns of $(1-x)$PZ-xPZN sintered pellets for $0.00 \leq x \leq 0.30$. It can be seen that the sintered pellets are single-phase: all the lines in each XRD pattern could be indexed with a perovskite cell. The diffraction peaks move gradually towards higher angles with increasing PZN contents, indicating smaller cell parameters.

For the composition $0.00 \leq x \leq 0.20$, superstructure lines along with strong peaks are clearly observed, indicating that this composition belongs to the AFE orthorhombic phase. Furthermore, the samples with x = 0.30 had a split (1 1 1) and (2 2 0) reflection and single (2 0 0) reflection, confirming that the crystal structure of the samples with x = 0.30 is a rhombohedral perovskite. The DSC technique is a technique for measuring the energy necessary to establish a nearly zero temperature difference between a sample and an inert reference material. The DSC technique was used to investigate the phase transition of PZ-PZN ceramics, with increasing PZN concentration. A typical result of the DSC of PZ-PZN for the composition x = 0.00, 0.04 and 0.10 is presented in Figure 2(a)-(c). Two distinct endothermic peaks were observed for PZ at about 208.4 and 225.6 °C as shown in Figure 2(a). 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. In Figure 2(b), two endothermic peaks are shown at 184.7 and 223.2 °C for the composition, $x = 0.04$. In Figure 2(c), two endothermic peaks are shown at 59.036 and 217.3 °C for the composition, $x = 0.10$. The AFE→FE phase transition was found in the compositions of $0.00 \leq x \leq 0.20$. The peaks shift to lower temperatures, with a higher composition of x. This result corresponds to a decreasing AFE phase, with increasing amounts of PZN content. Table 1 gives the transition temperature, including AFE→FE and FE→PE transitions of different PZ-PZN compositions observed from DSC. The temperature range width of the FE phase increases progressively with PZN content. After accumulating all these data, the ferroelectric phase diagram of $(1-x)$PZ–xPZN has been finally established as a function of temperature and composition, as shown in Figure 3.

The transition temperature decreases linearly with x, from approximately T_c = 225.6 °C for $x = 0.0$ to 209.4 °C for $x = 0.30$. At room temperature, the phase boundary between the orthorhombic antiferroelectric and rhombohedral ferroelectric phases was observed near $x = 0.10$. The phase diagram consists of three distinct crystallographic phases in this system; high temperature paraelectric cubic, rhombohedral, and ferroelectric orthorhombic.

Summary

Relaxor ferroelectric PZN has been found to strongly influence crystal structure and thermal properties of PZ ceramics. The crystal structure data obtained from XRD indicate that the solid solution $(1-x)$PZ - xPZN, where x = 0.00-0.30, successively transforms from orthorhombic to rhombohedral symmetry with increased PZN concentration. The AFE→FE phase transition is found in compositions of $0.00 \leq x \leq 0.10$. The AFE→FE phase transition shifts to lower temperatures with higher compositions of x. The temperature range width of the FE phase increases with increased PZN.

Acknowledgment

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), 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.,* vol. 83, p. 1078., 1951.

[2] F. Jona, G. Shirane, F. Mazzi, and R. Pepinsky, "X-Ray and Neutron Diffraction Study of Antiferroelectric Lead Zirconate, $PbZrO_3$," *Phys. Rev.,* vol. 105, pp. 849-856, 1957.

[3] G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology," *J. Am. Ceram. Soc.,* vol. 82, pp. 797-818, 1999.

[4] B. P. Pokharel and D. Pandey, "Effect of Ba^{2+} substitution on the stability of the antiferroelectric and ferroelectric phases in $(Pb_{1-x}Ba_x)ZrO_3$: Phenomenological theory considerations," *Phys. Rev. B* vol. 65, p. 214108, 2002.

[5] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Application*: Elsevier Science Publishers B.V., 1991.

[6] B. Jaffe and W. R. Cook, *Piezoelectric ceramic*: R.A.N. Publishers, 1971.

[7] B. P. Pokharel and D. Pandey, "Irreversibility of the antiferroelectric to ferroelectric phase transition in $(Pb_{0.90}Ba_{0.10})ZrO_3$ ceramics," *J. Appl. Phys.,* vol. 86, pp. 3327-3332, 1999.

Table Captures

Table 1 Phase transition temperatures of (*1-x*)PZ-*x*PZN ceramics

Figure Captures

Figure 1 XRD patterns of (1–x)$PbZrO_3$ – xPb($Zn_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3 sintered pellets.

Figure 2 DSC thermographs of PZ-PZN ceramics for: (a) x = 0.00, (b) x = 0.04 and (c) x = 0.10.

Figure 3 Ferroelectric phase diagram of the (*1-x*)PZ –*x*PZN, x = 0.00-0.30 binary system determined from room temperature XRD, DSC as a function of temperature.

Table 1 Phase transition temperatures of (*1*-*x*)PZ-*x*PZN ceramics

Composition	Phase transition temperature (°C)	
x	AFE→FE	FE→PE
0.00	208.4	225.6
0.02	193.1	224.9
0.04	184.7	223.2
0.06	137.4	222.1
0.08	94.7	219.5
0.10	59.0	217.3
0.20	-	211.2
0.30	-	209.4

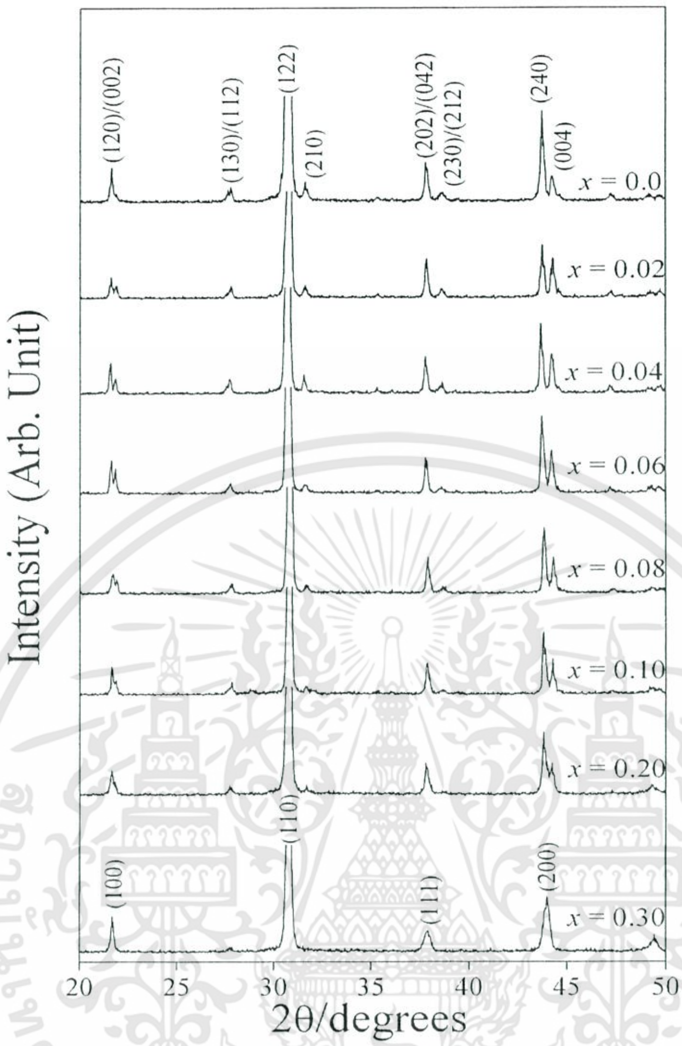


Figure 1 XRD patterns of $(1-x)PbZrO_3 - xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ sintered pellets.

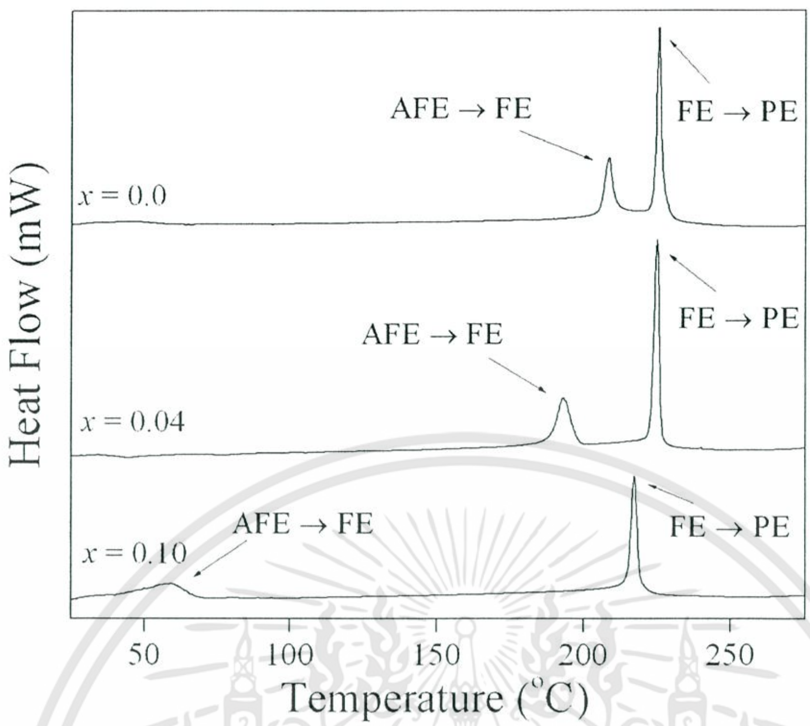


Figure 2 DSC thermographs of PZ-PZN ceramics for: (a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.04$ and (c) $x = 0.10$.

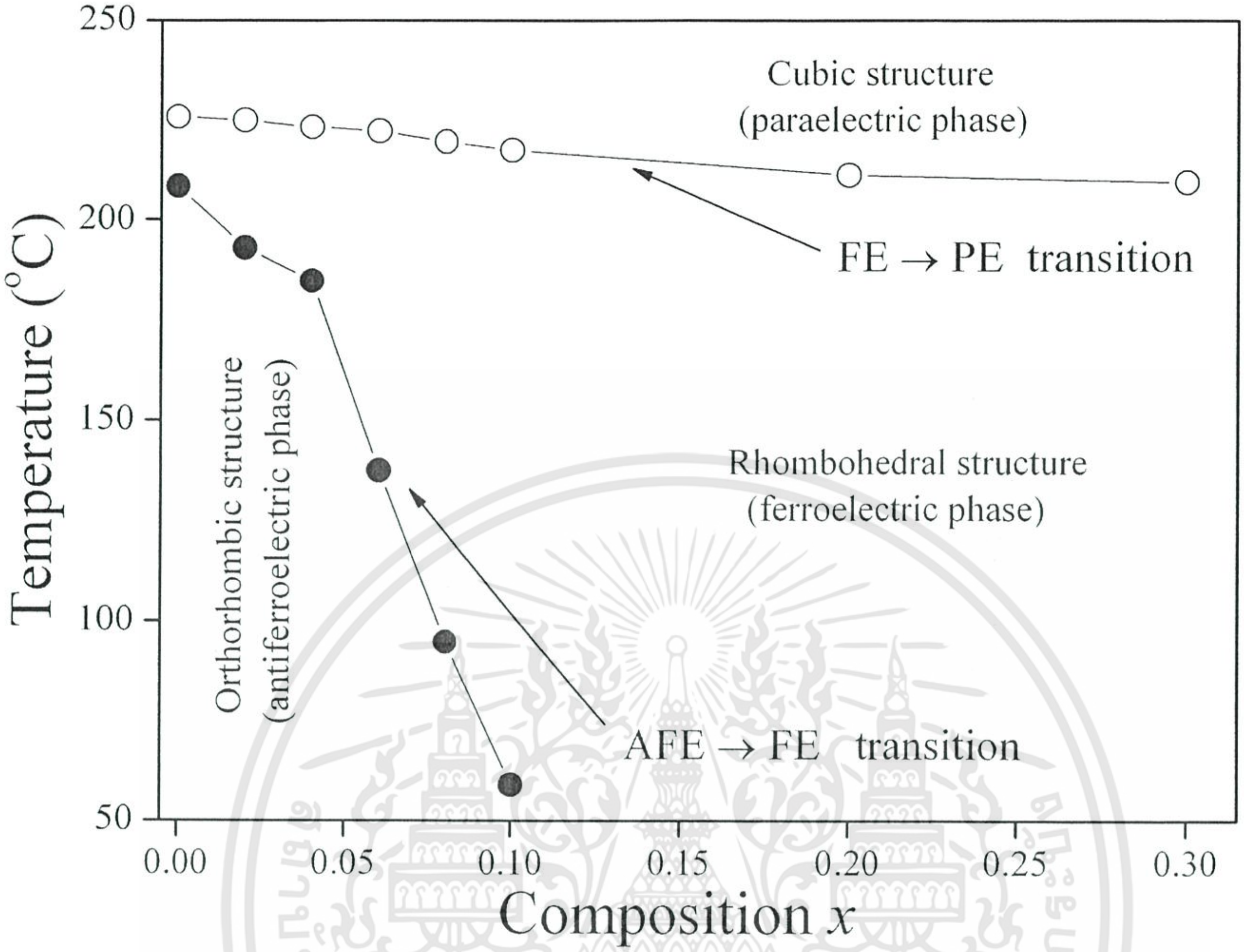


Figure 3 Ferroelectric phase diagram of the (*1-x*)PZ –*x*PZN, x = 0.00-0.30 binary system determined from room temperature XRD, DSC as a function of temperature.

Effect of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ additions on phase structure, ferroelectric and dielectric properties of $PbZrO_3$ ceramics

Wanwimon Banlue and Naratip Vittayakorn*

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

Abstract

Polycrystalline samples of $(1\text{-}x)PbZrO_3\text{–}xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, where x = 0.0-0.3, were prepared by the columbite method. Sintering was performed at 1,250 °C for 2–4 h in PbO atmosphere. The X-ray diffraction (XRD) was used to investigate pure phase perovskite in sintered ceramics. Moreover, dielectric and ferroelectric properties have been determined via dielectric spectroscopy and hysteresis loop measurement, respectively. Complete solid solutions of the perovskite phase of PZ–PZN ceramics were obtained in all compositions and, according to XRD results; they succeeded in transforming from orthorhombic to rhombohedral symmetry as PZN concentration was increased. Furthermore, a change from antiferroelectric behavior in the PZ ceramic to normal ferroelectric behavior in PZ–PZN ceramics was observed in the ferroelectric properties of ceramics in the PZ–PZN system. These results clearly show the significance of added PZN in reducing the antiferroelectric behavior in PZ ceramic.

Keywords: Materials preparation, Piezoceramics, Lead Zirconate and Lead Zinc Niobate

---

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

* Corresponding author:
Dr. Naratip Vittayakorn, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, THAILAND
Fax No. 66-2-3264415; E-mail: naratipcmu@yahoo.com

INTRODUCTION

Since the discovery of antiferroelectricity in the perovskite structure during the 1950s, Lead zirconate oxide ($PbZrO_3$ or PZ) has been the focus of extensive experimental and theoretical studies [1]. At room temperature, PZ has an antiferroelectric phase (AFE) with an orthorhombic structure. It undergoes the AFE to a paraelectric phase (PE) and transforms from an orthorhombic structure to a cubic one at 236°C [2]. PZ was also studied for its microwave dielectric properties, but it shows a dielectric relaxation near microwave frequencies [3]. This feature of $PbZrO_3$ makes it a candidate material for energy storage applications [3]. There have been many studies concerning the solid solution of PZ and other perovskite materials such as $PbTiO_3$ [1], $BaZrO_3$, [4, 5] $PbSnO_3$ [6], $SrZrO_3$ [1] and $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ [7]. Lead zinc niobate [$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ abbreviated as PZN] is an important relaxor ferroelectric material with a rhombohedral structure at room temperature [8, 9]. Extensive research has been carried on PZN single crystals because of their excellent dielectric, electrostrictive and optical properties [8]. Because of the partially disordered arrangement of the Zn^{2+} and Nb^{5+} cations in the B-site of the perovskite structure, a broad ferroelectric phase transition from rhombohedral (ferroelectric) to cubic (paraelectric) symmetry takes place at about 140 °C, showing a very high dielectric constant maximum [10]. However, to the best of the authors' knowledge, no work has been done on the solid solution between PZ and PZN. Therefore, the objective of our present study is to investigate phase transition and dielectric properties of $(1-x)PbZrO_3 - xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZ – PZN) with $x = 0.00 - 0.30$ as a function of composition prepared by the columbite method.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The $(1-x)PbZrO_3 - xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics, where x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.20 and 0.30, were prepared by a columbite precursor. First, preparation of a columbite ($ZnNb_2O_6$) precursor was carried out using reagent-grade ZnO and Nb_2O_5 in stoichiometric proportions. After mixing the powders thoroughly in a ball mill for 18 h, with a grinding medium of ethanol, the mixed powder was calcined at 1,050 °C for 4 h to obtain the columbite precursor, which was mixed with PbO (99% purity) and ZrO_2 (99% purity) in different proportions to make various compositions. Each powder mix was calcined at 900 °C for 4 h in order to produce the required composition of $(1-x)$PZ–xPZN. The lead loss during sintering was compensated for by adding two mol percent of excess PbO to all the compositions. Powders were compacted in disk form to 15 mm in diameter and 2-3 mm thickness and sintered in PbO–rich atmosphere at 1,250 °C for 4 h. The sintered sample densities were measured to ~ 95% of the theoretical values, and the crystal structure of the sintered pellets was determined by X-ray diffraction (XRD). An HP4284A LCR meter connected to a sample holder (Norwegian Electroceramics) capable of high temperature measurement was used to measure the capacitance. Relative permittivity (ε_r) was calculated using the geometric area and thickness of the discs. Finally, the polarization–electric field (P–E) hysteresis loops were obtained at room temperature using a standardized ferroelectric tester system (RT66A) at a frequency of 4 Hz.

RESULTS AND DISCUSSION

XRD patterns of ceramics in the (1-x)PZ–xPZN system had a fully crystallized perovskite structure for all compositions, as shown in Figure 1, and the pyrochlore phase was not observed at all in this system. As indicated by XRD patterns of the PZ–PZN compositions, a combination between PZ and PZN patterns showed that the perovskite structure had a symmetry that varied between orthorhombic and rhombohedral types.

Ceramics with $0.02 \le x \le 0.20$ shared the same crystal structure with PZ, i.e., an orthorhombic unit cell at room temperature. If the XRD pattern of PZ is indexed on the basis of the pseudo-cubic cell, then ¼ (*h k l*)-type superlattice reflections representing the antiparallel shifts of Pb^{2+} ions will appear. In Fig.1, all the indices were based on the pseudo-cubic cell and the XRD patterns of the samples with $0.02 \le x < 0.20$, which showed the presence of ¼ (*h k l*)-type superlattice reflections. According to the Glazer [11], these types of reflections represent anti-phase tilting of the oxygen octrahedra without distortion. However, samples at the composition of $x = 0.30$ had a split (1 1 1) and (2 2 0) and single (2 0 0) reflection, thus confirming that the crystal structure of composition $x = 0.30$ is a rhombohedral perovskite. Therefore, in accordance with the XRD results, the solid solution, PZ-PZN, successively transforms from orthorhombic to rhombohedral symmetry when the concentration of PZN is increased. The relative permitivity at room temperature, with all compositions of (1-x)PZ–xPZN ceramic at 100 Hz, is shown in Figure 2. These results show that the dielectric constants of PZ-PZN ceramics at room temperature were increased with an increasing concentration of x. The effect of increasing relative permittivity at room temperature with increasing PZN content is interpreted to be due to the possibility of the decrease of transition temperature to near room temperature. The transition temperature of the PZ-PZN ceramics are shifted towards room temperature when PZN is added to PZ; thus increasing the dielectric properties measured at room temperature.

A series of polarization–field (P–E) hysteresis loops for the PZ-PZN ceramics is illustrated in Figure 3, and from these loops, the remnant polarizations (P_r) and coercive field E_C (shown as an electric field required to zero polarization) are determined and listed in Table 1. The composition of $0.0 \leq x < 0.20$ ceramic, (1-x)PZ–xPZN, no longer indicates that *P-E* hysteresis is an antiferroelectric at room temperature. The polarization loops of 0.8PZ–0.2PZN and 0.7PZ–0.3PZN become well developed, due to the large amount of relaxor ferroelectric PZN content, showing large remnant polarization (P_r) as shown in Fig. 3. The hysteresis loops are of a typical "square" form, as a result of domain switching in an applied field. This is a typical characteristic of a phase that contains long-range interaction between dipoles in the ferroelectric micro-domain state, and confirms that these compositions are of a normal ferroelectric phase, with rhombohedral symmetry, as indicated by XRD analysis.

CONCLUSIONS

It has been found that the crystal structure of dielectric and ferroelectric properties of PZ ceramics are strongly influenced by the addition of the relaxor ferroelectric, PZN. Data of the crystal structure obtained from XRD, show that the solid solution (1-x)PZ–xPZN, where x = 0.00-0.30, successively transforms from orthorhombic to rhombohedral symmetry with increased PZN concentration. The dielectric constants of PZ-PZN ceramics at room temperature were increased with an increasing concentration of x. 0.7PZ-0.3PZN induced normal ferroelectric behavior, with a high polarization value.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

REFERENCES

[1] B. Jaffe and W. R. Cook, *Piezoelectric ceramic*: R.A.N. Publishers, 1971.

[2] E. Sawaguchi, G. Shirane, and S. Hoshino, "Antiferroelectric Structure of Lead Zirconate," *Phys. Rev.,* vol. 83, p. 1078., 1951.

[3] G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology," *J. Am. Ceram. Soc.,* vol. 82, pp. 797-818, 1999.

[4] B. P. Pokharel and D. Pandey, "Effect of Ba^{2+} substitution on the stability of the antiferroelectric and ferroelectric phases in $(Pb_{1-x}Ba_x)ZrO_3$: Phenomenological theory considerations," *Phys. Rev. B* vol. 65, p. 214108, 2002.

[5] B. P. Pokharel and D. Pandey, "Irreversibility of the antiferroelectric to ferroelectric phase transition in $(Pb_{0.90}Ba_{0.10})ZrO_3$ ceramics," *J. Appl. Phys.,* vol. 86, pp. 3327-3332, 1999.

[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 $Pb[Zr_{1-x}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_x]O_3$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ ceramics," *J. Phys. D: Appl. Phys.,* vol. 41, p. 125406, 2008.

[8] T.Takenaka, K. Muramata, and T. Fujii, "Piezoelectric properties of PZN-PT prepared by HIP," *Ferroelectrics,* vol. 134, p. 133, 1992.

[9] Y. Yokomizo, T. Takahashi, and S. Nomura, "Ferroelectric properties of PZN," *J. of phys. Soc. Jpn.,* vol. 28, pp. 1278-1284, 1970.

[10] M. Villegas, A. C. Caballero, C. Moure, and R. E. Newham, "Influence of Processing parameters on the sintering and Electrical properties of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-Based Ceramics.," *J. Am. Ceram. Soc.,* vol. 83, p. 141, 2000.

[11] A. M. Glazer, "Simple ways of determining perovskite structures," *Acta Crystallogr.,* vol. A31, p. 756, 1975.

Table caption

Table I Characteristics of (*1-x*)PZ-*x*PZN ceramics with optimized processing conditions (R, Rhombohedral; O, Orthorhombic)

Figure legends

Figure 1 XRD patterns of $(1-x)PbZrO_3 - xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ sintered pellets.

Figure 2 Variation of dielectric constant at room temperature with all compositions of $(1-x)$PZ–xPZN ceramic at 100 Hz.

Figure 3 Effect of composition (x) on the P-E hysteresis loops of (1-x)PZ – xPZN ceramics.

Table I Characteristics of $(1\text{-}x)$PZ-xPZN ceramics with optimized processing conditions (R, Rhombohedral; O, Orthorhombic)

Composition (x)	**Crystal Structure**	**ε_r at room temperature**	**P_r (μC/cm^2)**	**E_c (kV/cm)**
0.00	O	143.5	-	-
0.02	O	117.5	-	-
0.04	O	134.9	-	-
0.06	O	154.2	-	-
0.08	O	121.6	-	-
0.10	O	230.9	-	-
0.20	O	456.4	8.2	7.4
0.30	R	500.0	15.2	5.8

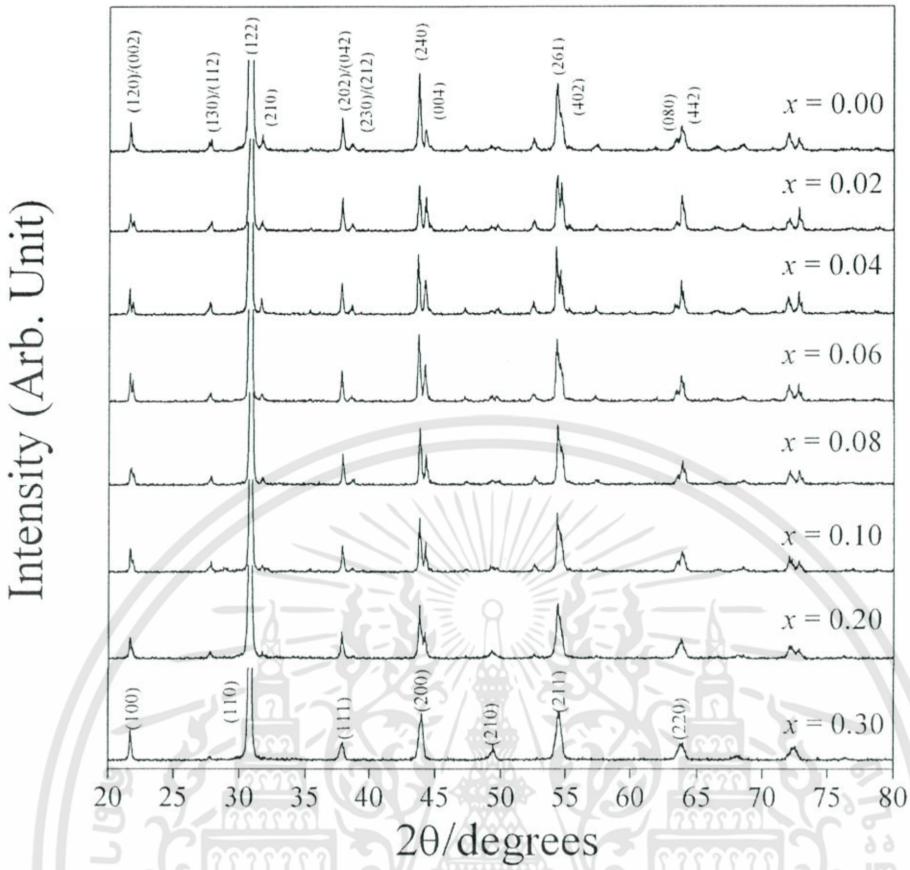


Figure 1 XRD patterns of $(1-x)PbZrO_3 - xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ sintered pellets.

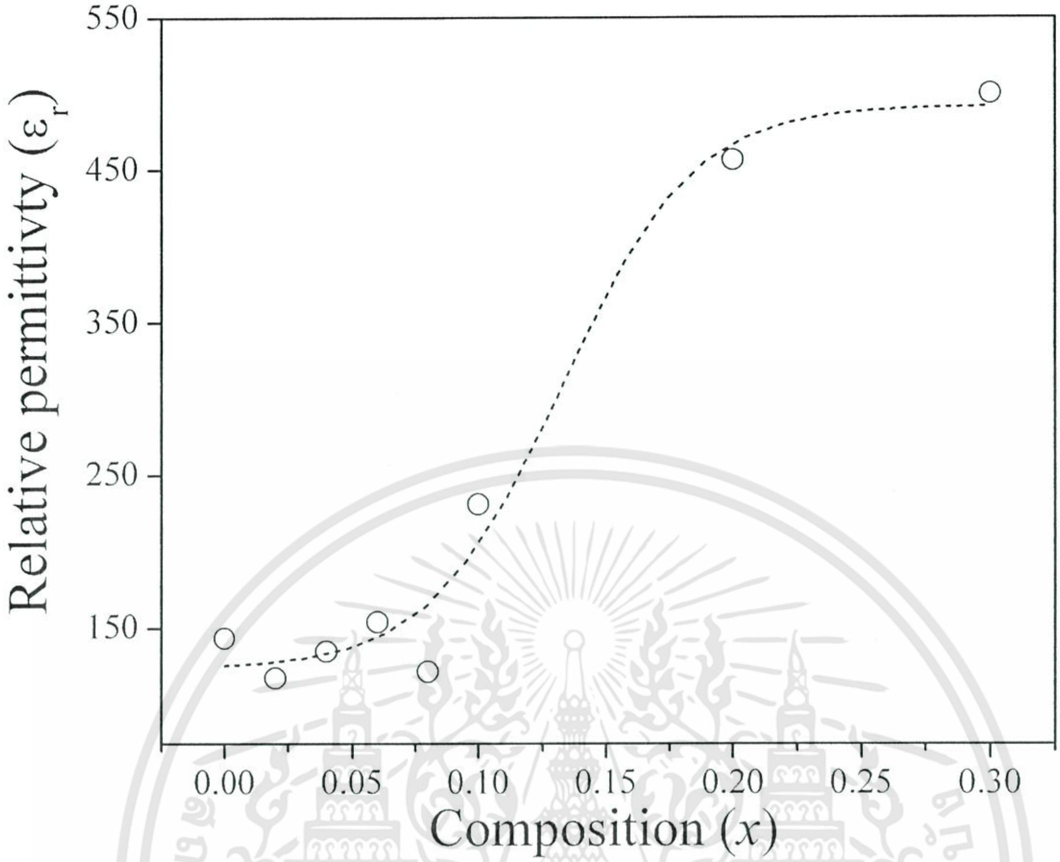


Figure 2 Variation of dielectric constant at room temperature with all compositions of $(1-x)$PZ–xPZN ceramic at 100 Hz.

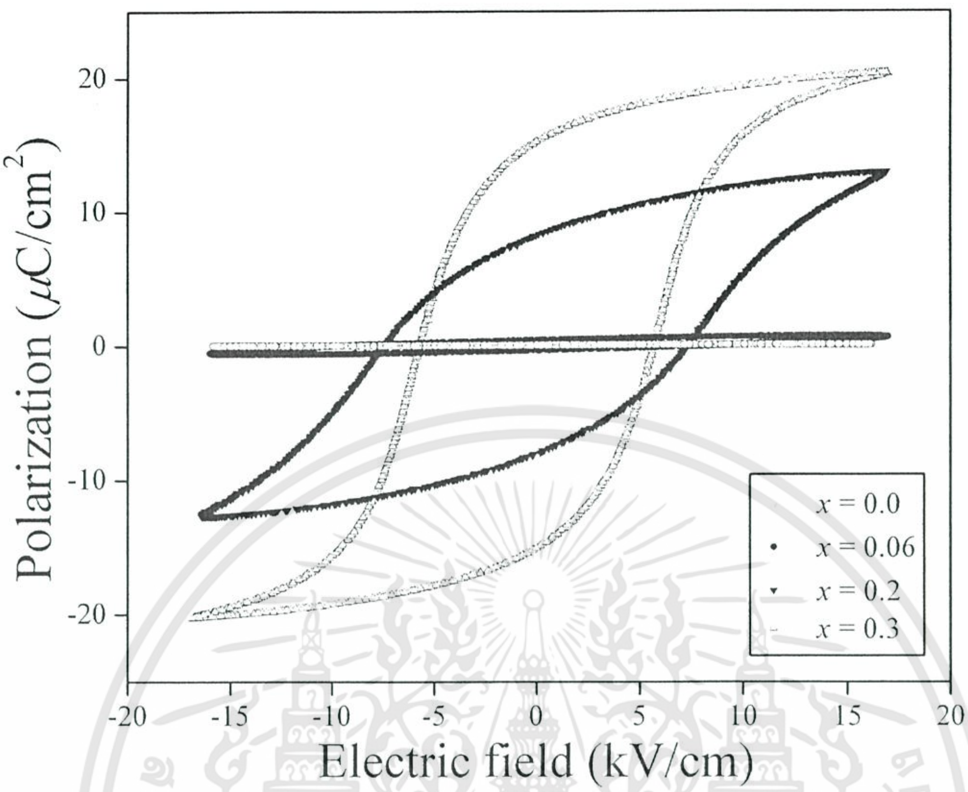


Figure 3 Effect of composition (x) on the P-E hysteresis loops of (1-x)PZ – xPZN ceramics.

CATS **Central Article Tracking System**

Logged in as: **Naratip Vittayakorn**
Log off   Change Password

Current Manuscripts

Ready for Publication

PREPARATION OF LEAD ZIRCONATE-LEAD NICKEL NIOBATE CERAMICS BY THE REACTION SINTERING PROCESS
Ferroelectrics
Click to view

Ready for Publication

CROSSOVER FROM ANTIFERROELECTRIC TO NORMAL FERROELECTRIC BEHAVIOR IN LEAD ZIRCONATE – LEAD NICKEL NIOBATE CERAMICS PREPARED BY THE REACTION SINTERING PROCESS
Ferroelectrics
Click to view

Ready for Publication

Effect of Pb(Zn1/3Nb2/3)O3 additions on phase structure, ferroelectric and dielectric properties of PbZrO3 ceramics
Ferroelectrics
Click to view

Ready for Publication

Synthesis, ferroelectric phase stabilization, phase transition and thermal properties in (1-x)PbZrO3-xPb(Zn1/3Nb2/3)O3 solid solution
Ferroelectrics
Click to view

Action Required!

Hysteresis Response of Lead Zirconate – Lead Nickel Niobate Ferroelectric Ceramic
Ferroelectrics
Click to view

Ready for Publication

Phase transition and dielectric properties of lead free (K0.5Na0.5)NbO3 - Bi(Zn0.5Ti0.5)O3 piezoelectric ceramics
Ferroelectrics
Click to view

Ready for Publication

Preparation and properties of lead free bismuth sodium titanate □bismuth zinc titanate ceramics
Ferroelectrics
Click to view

Ready for Publication

Synthesis and Morphology evolution of lead-free piezoelectric K1/2Na1/2NbO3 powder at low temperature
Ferroelectrics
Click to view

Action Required!

Effect of Annealing Time on Electrical and Mechanical Properties of 0.7(Pb(Zr1/2Ti1/2)O3) – 0.3(Pb(Zn1/2Nb2/3)O3 Ceramics
Ferroelectrics
Click to view

Effect of Firing Temperatures on Phase Formation

Action Required! and Microstructure of $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ Ceramics Prepared via Mixed Oxide Method
Ferroelectrics
Click to view

Published Manuscripts

The effect of post-sintering annealing induced extrinsic dielectric properties in PZT-PZN ceramics. *Ferroelectrics*, **348**(01), pp. 94 - 105. DOI: 10.1080/00150190701196229	View Online	Order Reprints
Effects of strontium on the characteristics of $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$-$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics. *Phase Transitions*, **80**(08), pp. 813 - 821. DOI: 10.1080/01411590701288038	View Online	Order Reprints
PEROVSKITE PHASE FORMATION, PHASE TRANSFORMATIONS AND ELECTRICAL PROPERTIES OF LEAD NICKEL NIOBATE –LEAD ZIRCONATE CERAMICS. *Ferroelectrics*, **358**(01), pp. 42 - 48. DOI: 10.1080/00150190701533884	View Online	Order Reprints
INFLUENCE OF STRONTIUM DOPING ON THE FERROELECTRIC AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF LEAD ZINC NIOBATE- LEAD ZIRCONATE TITANATE CERAMICS. *Ferroelectrics*, **358**(01), pp. 54 - 59. DOI: 10.1080/00150190701533967	View Online	Order Reprints
EFFECT OF BARIUM SUBSTITUTION ON PHASE TRANSITIONS OF LEAD BARIUM ZIRCONATE CERAMICS PREPARED BY SOLID STATE REACTION METHOD. *Ferroelectrics*, **355**(01), pp. 84 - 89. DOI: 10.1080/00150190701516053	View Online	Order Reprints

Trouble with this page? Contact CatsHelpDesk (catshelpdesk@informa.com)

Version: 4.1.0

Thai Graduate Studies
under His Royal Beneficence

8th National Grad Research Conference

7-8 September 2007
Mahidol University, Salaya

PREPARATION AND DIELECTRIC PROPERTIES OF LEAD ZIRCONATE TITANATE – LEAD ZINC TANTALATE CERAMICS

O-066

Wanwimon Banlue, Sakda Trisak, Naratip Vittayakorn

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

The polycrystalline samples of $Pb[(1-x)(Zr_{1/2}Ti_{1/2}) - x(Zn_{1/3}Ta_{2/3})]O_3$, where x = 0.1–0.5 were prepared by the columbite precursor method. The crystal structure, microstructure, dielectric and ferroelectric properties of the ceramics were investigated as a function of composition via X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), dielectric spectroscopy and hysteresis measurement. It was observed that for the binary system $(1-x)Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$–$xPb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, the change in the calcinations temperature is approximately linear with respect to the PZTa content in the range x = 0.1-0.5. In addition, x-ray diffraction indicated a phase transformation from a tetragonal to a pseudo-cubic phase when the fraction of PZTa was increased. Furthermore, dielectric measurements performed as a function of temperature at 1, 10 and 100 kHz show an decrease in transition temperature (T_m) over the composition range of x = 0.1–0.5. Furthermore, large value of maximum relative permittivity was observed at a compositions of x = 0.2, which is the boundary between two ferroelectric rhombohedral phases.

Keywords:
PZT; Piezoelectricity; Ferroelectricity; Phase transitions

PROCEEDINGS

MST25

25th Annual Conference

MICROSCOPY SOCIETY OF THAILAND

January 9-11, 2008

Phitsanulok, Thailand

Organized by

NARESUAN UNIVERSITY
PIBULSONGKRAM RAJABHAT UNIVERSITY
and
THE MICROSCOPY SOCIETY OF THAILAND

Oral Presentation

Microstructure and Dielectric Properties of Lead Zirconate Titanate – Lead Zinc Tantalate System

W. Banlue[1] R. Muanghlua[2] and N. Vittayakorn[1]*
[1]Materials Science Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand 10520
[2] Electronics Research Center, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok Thailand 10520

Lead zirconate titanate, $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$; (PZT) solid solution, are ferroelectric ceramic materials with perovskite structure which have important practical applications in piezoelectric devices, ferroelectric memories, high ε capacitors and infrared pyroelectric detectors, using their excellent piezoelectric, ferroelectric and pyroelectric properties [1]. The potential piezoelectric properties of the perovskite structure of PZT ceramics near morphotropic phase boundary (MPB) separating the rhombohedral and tetragonal phases were first clarified by Jaffe et.al. in 1955 [2]. Lead zinc tantalate, $Pb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (PZTa) has not been synthesized to a perovskite structure [3]. The failure can be attributed to the higher covalency of Zn^{2+} and Ta^{5+} (as compared with Mg^{2+} and Nb^{5+}) as well as to the somewhat larger ionic size of Zn^{2+} for the six-fold lattice sites formed by oxygen octrahedra [3]. A B-site precursor method (or columbite process) was then introduced to promote the perovskite development by suppressing the pyrochlore formation [3]. The present investigation uses the columbite-(wolframite) precursor methods to prepare PZT-PZTa ceramics and reports the dielectric properties. Ceramics of PZT-PZTa were synthesized using the columbite precursor method. The $ZnTa_2O_6$ and $ZrTiO_4$ precursors were mixed with PbO (99%), in a stoichiometric ratio, to form $Pb[(1-x)(Zr_{1/2}Ti_{1/2})-x(Zn_{1/3}Ta_{2/3})]O_3$; x = 0.1-0.5 compositions. X-ray diffraction (XRD) was used to determine the amount of perovskite phase present and the microstructure was observed using a scanning electron microscope (SEM). Figure 1 shows XRD patterns of the $(1-x)$PZT-xPZTa ceramics at different concentrations. In general, the strongest reflections apparent in the majority of this XRD pattern indicate the formation of $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ and $Pb_{1.83}(Zn_{0.29}Ta_{1.71})O_{6.39}$ can be matched with JCPDS file number 33-0784 and 34-0395, respectively. The XRD results show that the perovskite phase at x = 0.1 and 0.2, but the pyrochlore phase were increased with increasing of PZTa (x = 0.3-0.5). The XRD peaks at (002) and (200) have been splitted, that are show the phase transition from tetragonal to pseudo-cubic with increasing concentration of PZTa. Figure 2 shows scanning electron microscopy (SEM) images of the surface of 0.9PZT-0.1PZTa and 0.5PZT-0.5PZTa ceramics.

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

* *Corresponding author: naratipcmu@yahoo.com*

Abstract Book

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

Smartmat-'08
& IWOFM-2

22-25 April 2008
Chiang Mai, Thailand

Supported by

Synthesis, Crystal Structures, Phase Transition Characterization and Thermal Properties of $(1-x)PbZrO_3$-$xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Solid Solution System

W. Banlue* and N. Vittayakorn

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

* Corresponding author: ja_ae-nan_ka@hotmail.com, naratipcmu@yahoo.com

The phase transition behaviors of $(1-x)$ $PbZrO_3$-$xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZCN) solid solution system ($0 \leq x \leq 0.30$) have been investigated by X-ray diffraction and DSC. In the solid solution, for $x \leq 0.20$, the transition shows a first-order phase transition behavior and its antiferroelectric (AFE) crystal structure is orthorhombic. The transition temperature gradually decreases with the increasing $(Co_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$ concentration. On the composition range $0.20 \leq x \leq 0.30$, a typical relaxor-like behavior is displayed. The low temperature crystal structure is pseudo-cubic in this composition range. With these data, the ferroelectric phase diagram between PZ and PCoN has been established.

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

DIELECTRIC PROPERTIES OF (1-x)$PbZrO_3$-$x$$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ CERAMICS PREPARED BY COLUMBITE METHODS

Wanwimon Banlue 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: ja_ae-nan_ka@hotmail.com, naratipcmu@yahoo.com

Abstract: The solid solution of (1-x)$PbZrO_3$-$x$$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, where x = 0.0-0.3 were prepared by columbite method. The crystal structure, microstructure and dielectric properties of the sintered ceramics were investigated as a function of composition via x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and dielectric spectroscopy. The XRD results indicated that the solid solution PZ-PCoN successively transforms from orthorhombic to rhombohedral symmetry with an increase in the PCoN concentration. Examination of the dielectric spectra indicated that phase transition modes changed from sharp to diffuse with increased the PCoN concentration. This observation was believed to be caused by nano-scaled chemical heterogeneity in these compositions.

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

SYNTHESIS, FERROELECTRIC PHASE STABILIZATION, PHASE TRANSFORMATION AND THERMAL PROPERTIES OF (1-x)$PbZrO_3$-$x$$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ SOLID SOLUTION

Wanwimon Banlue 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: naratipcmu@yahoo.com

Abstract: Ceramic solid solutions within the system $(1-x)PbZrO_3$–x $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, where x ranged from 0.00 to 0.30, were prepared by a columbie method. The phase structure and thermal properties of (1-x)PZ-xPZN where x = 0.0-0.30 were investigated. The crystal structure of the sintered ceramics was investigated as function of composition via x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results indicated that the solid solution PZ-PZN successively transforms from orthorhombic to rhombohedral symmetry with an increase in the PZN concentration. The Antiferroelectric (AFE) → Ferroelectric (FE) phase transition occurs in the compositions of $0.0 \leq x \leq 0.20$. The AFE→FE phase transition temperatures were decrease with increased PZN. The width of temperature range of FE phase was increase with increasing the amount of PZN. It is apparent that the replacement of the Zr^{4+} by Zn^{2+}/Nb^{5+} ions would decrease the driving force for antiparallel shift of Pb^{2+} ions because they interrupt the translational symmetry. This interruption caused the appearance of a rhombohedral ferroelectric phase when the amount of PZN is higher than 20 mol%.

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

EFFECTS OF $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ADDITIONS ON PHASE STRUCTURE, MICROSTRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF $PbZrO_3$ CERAMICS

Wanwimon Banlue 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: ja_ae-nan_ka@hotmail.com, naratipcmu@yahoo.com

Abstract:

Polycrystalline samples of $(1\text{-}x)PbZrO_3\text{-}xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, where $x = 0.0\text{-}0.3$ were prepared by columbite method. Sintering was made at 1250 °C for 2–4 h in PbO atmosphere. The x-ray diffraction (XRD) was used to investigate pure phase perovskite in sinter ceramics. Moreover, microstructure and dielectric properties have been determined via scanning electron microscopy (SEM) and dielectric spectroscopy, respectively. The complete solid solutions of the perovskite phase of PZ-PZN ceramics were obtained all compositions. The XRD results indicated that the solid solution PZ-PZN successively transforms from orthorhombic to rhombohedral symmetry when the concentration of PZN was increased. The dielectric spectra indicated that phase transition modes changed from sharp to diffuse with increased PZN concentration and the value of the relative permittivity, as a consequence of the PZN concentration, was observed.

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)

Characterization of the (1-x)$PbZrO_3$-$x$$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics by XRD, SEM, Thermal Properties and Dielectric Properties Tests

Wanwimon Banlue* 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 (1-x)$PbZrO_3$-$x$$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, where x = 0.0-0.3 were prepared by columbite method. The crystal structure, microstructure and dielectric properties of the sintered ceramics were investigated as a function of composition via x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and dielectric spectroscopy. The complete solid solutions of perovskite phase of PZ-PCoN ceramics were obtained all compositions. In addition, XRD indicated that the solid solution PZ-PCoN successively transforms from orthorhombic to rhombohedral symmetry with an increase in PCoN concentration. The AFE→FE phase transition was found in the compositions of $0.0 \leq x \leq 0.10$, and its transition shifted to lower temperatures with higher compositions of x. The temperature range width of the FE phase was increased by increasing the amount of PCoN. It is apparent that replacement of the Zr^{4+} ion by $(Co_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$ ions would decrease the driving force for antiparallel shift of Pb^{2+} ions because they interrupt the translational symmetry. This interruption causes the appearance of a rhombohedral ferroelectric phase, when the amount of PCoN is more than 10 mol%.

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)

Preparation and Phase Transitions of the Solid Solution of $(1\text{-}x)PbZrO_3\text{-}xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics

Wanwimon Banlue 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- In this study, the ferroelectric of $(1\text{-}x)PbZrO_3\text{-}xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $(1\text{-}x)$PZ-xPZN; where x = 0.0-0.3 ceramics have been fabricated by columbite method. Attention has been focused on relationships between crystal structure, phase transitions, physical properties, microstructural development, dielectric and ferroelectric properties of the sintered ceramics. The complete solid solutions of perovskite phase of PZ-PZN ceramics were obtained all compositions. In addition, XRD indicated that the solid solution PZ-PZN successively transforms from orthorhombic to rhombohedral symmetry with an increase in PZN concentration. The AFE→FE phase transition was found in the compositions of $0.0 \leq x \leq 0.10$, and its transition shifted to lower temperatures with higher compositions of x. Based on X-ray diffraction analysis, thermal and dielectric properties, the ferroelectric phase diagram between antiferroelectric PZ and relaxor ferroelectric PZN has been established.

ประวัติผู้ทำงานวิจัย

ชื่อ-นามสกุล	(ภาษาไทย)	วรรณวิมล บรรลือ
	(ภาษาอังกฤษ)	Wanwimon Banlue
วัน เดือน ปีเกิด		28 ธันวาคม 2526
		ที่อยู่ บ้านเลขที่ 225/129 ม. 3 ต. คูคต อ. ลำลูกกา จ. ปทุมธานี 12130
E-mail Address		ja_ae-nan_ka@hotmail.com

ประวัติการศึกษา พ.ศ. 2543 มัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนนวมินทราชินูทิศ สตรีวิทยา ๒
พ.ศ. 2547 การศึกษาบัณฑิต (เคมี) มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

ผลงานวิจัย

ผลงานที่นำเสนอในการประชุมระดับนานาชาติ

Oral Presentations

1. **W. Banlue** and N. Vittayakorn, "Dielectric Properties of (1-x)$PbZrO_3$-$x$$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics Prepared by Columbite Method" The 6th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-6) Taipei, Taiwan, August 2-6 2008
2. **W. Banlue** and N. Vittayakorn, "Characterization of the (1-x)$PbZrO_3$-$x$$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics by XRD, SEM, thermal and dielectric properties" The 6th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-6) Tsukuba, Japan, October 22-24 2008

Poster Presentations

3. **W. Banlue** and N. Vittayakorn "Synthesis, Crystal Structure, Phase Transition Characterization and Thermal Properties of (1-x)$PbZrO_3$-$x$$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Solid Solution System" Smart/intelligent materials and nano technology 2008 (Smartmat-'08) Chiang Mai, Thailand, April 22-25 2008
4. N. Vittayakorn and **W. Banlue** , "Synthesis, Ferroelectric Phase Stabilization, Phase Transformation and Thermal Properties of (1-x)$PbZrO_3$-$x$$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Solid Solution" The 6th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-6) Taipei, Taiwan, August 2-6 2008

5. **W. Banlue** and N. Vittayakorn, "Effects of $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Additions on Phase Structure, Microstructure and Dielectric Properties of $PbZrO_3$ Ceramics" The 6th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-6) Taipei, Taiwan, August 2-6 2008
6. **W. Banlue** and N. Vittayakorn, "Preparation and Phase Transitions of the Solid Solution of $(1\text{-}x)PbZrO_3\text{-}xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Ceramics" The 6th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-6) Tsukuba, Japan, October 22-24 2008

ผลงานที่นำเสนอในการประชุมระดับชาติ

Oral Presentations

1. **W. Banlue**, S. Trisak, N. Vittayakorn "Preparation and Dielectric Properties of Lead Zirconate Titanate-Lead Zinc Tantalate Ceramics" The 8th National Grad Research Conference, Nakornpathom, Thailand, September 7-8 2007
2. **W. Banlue**, R. Muanghlua, N. Vittayakorn "Microstructure and Dielectric Properties of Lead Zirconate Titanate-Lead Zinc Tantalate System" The 25th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand, Phitsanulok, Thailand, January 9-11 2008

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

1. **Wanwimon Banlue**, Naratip Vittayakorn, Chien-Chih Huang, David P. Cann "Dielectric properties of $Pb[(1\text{-}x)(Zr_{1/2}Ti_{1/2})\text{-}x(Zn_{1/3}Ta_{2/3})]O_3$ ceramics prepared by columbite and wolframite methods" *Journal of Materials Science*, Volume 43, April 2008 , pages 4220 - 4225
2. **Wanwimon Banlue**, Naratip Vittayakorn "Synthesis, Crystal Structure, Phase Transition Characterization and Thermal Properties of $(1\text{-}x)PbZrO_3\text{-}xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Solid Solution System" Advanced Materials Research, Volume 55-57, April 2008, pages121-124
3. **Wanwimon Banlue**, Naratip Vittayakorn "Ferroelectric phase stabilization, phase transformations and thermal properties in $(1\text{-}x)PbZrO_3\text{-}xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ solid solution" *Applied Physics A,* Volume 93, June 2008 , pp.565-569
4. Naratip Vittayakorn**, Wanwimon Banlue** , "Synthesis, Ferroelectric Phase Stabilization, Phase Transformation and Thermal Properties of $(1\text{-}x)PbZrO_3\text{-}xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Solid Solution" *Ferroelectrics*, In press

5. **Wanwimon Banlue**, Naratip Vittayakorn, "Effects of $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Additions on Phase Structure, Microstructure and Dielectric Properties of $PbZrO_3$ Ceramics" *Ferroelectrics*, In press