



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ : การปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มี
เลดซิงค์ไนโอเบตเป็นองค์ประกอบหลักด้วยการใช้สารตั้งต้น
แบบโคลัมไบต์และการเติมสารออกไซด์

โดย อาจารย์ ดร. อธิพงศ์ งามจารุโรจน์ และคณะ

เดือน ปี ที่เสร็จโครงการ พฤษภาคม 2553

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ : การปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มี
เลดซิงค์ในโอเบตเป็นองค์ประกอบหลักด้วยการใช้สารตั้งต้น
แบบโคลัมไบต์และการเติมสารออกไซด์

คณะผู้วิจัย

ดร. อธิพงศ์ งามจารุโรจน์	ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ผศ. ดร. รัตติกกร ยิ้มนิรัญ	สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
รศ. ดร. สุปล อนันตา	ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา
และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบพระคุณ สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ได้ให้การสนับสนุนงานวิจัยทุนพัฒนาศักยภาพการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ประจำปี พ.ศ. 2551 ขอขอบคุณ ผศ. ดร. รัตติกกร ยัมมิณี และ รศ. ดร. สุพล อนันตา ที่ปรึกษาโครงการที่ได้ให้การสนับสนุนและคำแนะนำในทุกด้านเพื่อช่วยให้อาชีพนักวิจัยของผู้วิจัยเริ่มต้นได้ ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ อุปกรณ์ และ สถานที่ ขอขอบคุณผู้ร่วมงานทุกท่าน ที่มีส่วนช่วยเหลือผู้วิจัยให้ดำเนินงานโครงการนี้สำเร็จลุล่วงได้ดี ที่ขาดไม่ได้อย่างยิ่ง ก็คือการสนับสนุนและกำลังใจ คุณ สรินยารัตน์ งามจารุโรจน์ ภรรยาผู้เป็นกำลังใจ เป็นที่ปรึกษาอันเสมอในการทำวิจัย โดยผ่านทางความรัก ความเข้าใจ และการดูแลตลอดจนกำลังใจที่มอบให้ผู้วิจัยตลอดมา

(อาจารย์ ดร. อธิพงศ์ งามจารุโรจน์)
หัวหน้าโครงการ

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5180105

ชื่อโครงการ : การปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเฟอร์ไรต์เล็กทริกที่มีเลดซิงค์ในโอเบตเป็นองค์ประกอบหลักด้วยการใช้สารตั้งต้น แบบโคลัมไบต์และการเติมสารออกไซด์

ชื่อนักวิจัย : อาจารย์ ดร. อธิพงศ์ งามจรรุโรจน์

ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รัตติกร ยี่มนิรันดร์

สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รองศาสตราจารย์ ดร. สุปล อนันตา

ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

E-mail Address : Ngamjarujana@yahoo.com

ระยะเวลาโครงการ : 15 พฤษภาคม 2551 ถึง 14 พฤษภาคม 2553

โครงการวิจัยนี้ได้พัฒนากระบวนการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเฟอร์ไรต์เล็กทริกที่มีเลดซิงค์ในโอเบตเป็นองค์ประกอบหลักด้วยการใช้สารตั้งต้น แบบโคลัมไบต์และการเติมสารออกไซด์ โดยอาศัยวิธีผสมผสานกระบวนการเตรียมสารแบบ mixed oxide อย่างง่าย ๆ เข้ากับเทคนิคการบดย่อยแบบสั่นกระแทกอย่างรวดเร็ว ซึ่งการควบคุมเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์และการเผาซินเทอร์ ได้แสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของปัจจัยในกระบวนการเตรียมที่มีต่อลักษณะเฉพาะของการก่อเกิดเฟส พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิกเซรามิกเฟอร์ไรต์เล็กทริกที่มีเลดซิงค์ในโอเบตเป็นองค์ประกอบหลัก

คำหลัก: เฟอร์ไรต์เล็กทริก, การเผาซินเทอร์, สมบัติทางไฟฟ้า, โคลัมไบต์ และ เลดซิงค์ในโอเบต

Abstract

Project Code : MRG5180105

Project Title : Modification of Electrical Properties of Lead Zinc Niobate Based
Ferroelectric Ceramics by Using Columbite Precursor and Oxide Additives

Investigators : Dr. Athipong Ngamjarurojana

Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science,
Chiang Mai University

Assistant Professor Dr. Rattikorn Yimnirun

Department of Physics, Faculty of Science, Suranaree University of
Technology

Associate Professor Dr. Supon Ananta

Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science,
Chiang Mai University

E-mail Address : Ngamjarurojana@yahoo.com

Project Period : May 15, 2008 to May 14, 2010

In this research, study in modification of electrical properties of Lead Zinc Niobate based ferroelectric ceramics by using Columbite precursor and oxide Additives, that were synthesized by using a mixed oxide via a rapid vibro-milling technique which have been investigated as a function of calcination conditions and sintering conditions. It has been found that effect on relationships between chemical compositions, sintering conditions, phase formation, densification, microstructure and electrical properties of the sintered products reflect to developing on Lead Zinc Niobate based ferroelectric ceramics.

Keywords: Ferroelectrics, Sintering, Electrical properties, Columbite and Lead Zinc Niobate

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกอ. และ สกว.

บทความวิชาการที่ได้อบรมหรือเสนอเพื่อตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (International publications) ที่จัดอยู่ในฐานข้อมูล ISI หรือ Scopus จำนวน 5 เรื่อง โดยเป็นผู้วิจัยหลักทั้ง 5 เรื่อง คือ

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

โดยเป็นผู้วิจัยหลักทั้ง 5 เรื่อง(แสดงในภาคผนวก)

- 1.1 **Ngamjarujana A., Ananta, S., Yimnirun, R.**, "Effect of Al_2O_3 addition on dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of $0.2\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics" *Adv Mats Res* 55-57, pp. 89-92 (2008) **ไม่มี impact factor อยู่ใน Scopus**
- 1.2 **Ngamjarujana, A.**, "Effect of Addition of CuO and Bi_2O_3 on Low Temperature Sintering of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3\text{-PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Based Ceramics" *CHIANG MAI JOURNAL OF SCIENCE* ,36 (1) pp 50-58 (2009) **ไม่มี impact factor อยู่ใน ISI**
- 1.3 **Ngamjarujana, A., Ananta, S.**, "Effect of MnO_2 Addition on Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Properties of $0.2\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ Ceramics" *CHIANG MAI JOURNAL OF SCIENCE* ,36 (1) pp 59-68 (2009). **ไม่มี impact factor อยู่ใน ISI**
- 1.4 **Ngamjarujana, A., Yimnirun, R., Ananta, S.**, "Vibro-Milling Time on Phase Formation and Particle Size of ZnNb_2O_6 Nano- powders" *Key Eng Mats* (2010) 421-422, pp. 550-553 (2010) **มี impact factor 0.224**
- 1.5 **Ngamjarujana A., Srisombat L., Yimnirun R., Ananta S.** "Extended X-ray Absorption Fine Structure and X-ray Diffraction Studies of Mn-Doped PZN-PZT Ceramics," *Ferroelectrics* (accepted) **มี impact factor 0.427**

โดยเป็นผู้วิจัยร่วม

- 2.1. Wongdamnern N., **Ngamjarujana A.**, Laosiritaworn Y., Ananta S., Yimnirun R., Scaling Behavior of Dynamic Hysteresis in Hard PZT Bulk Ceramics under Influence of Compressive Stress, "Impedance and dielectric properties of Nb-doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramics" *Adv Mats Res* 55-57, pp. 281-284 (2008) **ไม่มี impact factor อยู่ใน Scopus**

- 2.2. Ketsuwan P., **Ngamjarurojana A.**, Laosiritaworn Y., Ananta S., Yimnirun R., Cann D.P., "Impedance and dielectric properties of Nb-doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramics" *Adv Mats Res* 55-57, pp. 129-132 (2008) **ไม่มี impact factor อยู่ใน Scopus**
- 2.3. Silawongsawat C., Chandarak S., Sareein T., **Ngamjarurojana A.**, Maensiri S., Laoratanakul P., Ananta S., Yimnirun R., "Effect of calcination conditions on phase formation and characterization of BiFeO_3 powders synthesized by a solid-state reaction " *Adv Mats Res* 55-57, pp. 237-240 (2008) **ไม่มี impact factor อยู่ใน Scopus**
- 2.4. Chandarak S., Sareein T., **Ngamjarurojana, A.**, Maensiri S., Laoratanakul P., Ananta S., Yimnirun R., "Effect of Calcination Conditions on Phase Formation and Characterization of BiFeO_3 - BaTiO_3 powders synthesized by a solid-state reaction " *Adv Mats Res* 55-57, pp. 241-244 (2008) **ไม่มี impact factor อยู่ใน Scopus**
- 2.5. **Ngamjarurojana, A.**, "Effect of Addition of CuO and Bi_2O_3 on Low Temperature Sintering of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ - $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Based Ceramics" *CHIANG MAI JOURNAL OF SCIENCE* ,36 (1) pp 50-58 (2009) **ไม่มี impact factor อยู่ใน ISI**
- 2.6. Yimnirun R., Triamnak N., Unruan M., **Ngamjarurojana A.**, Laosiritaworn Y., Ananta S. Ferroelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics Under Compressive Stress *Curr Appl Phys* 2009; **9**: 249-252. **มี impact factor 1.291**
- 2.7. Yimnirun R., Triamnak N., Unruan M., **Ngamjarurojana A.**, Laosiritaworn Y., Ananta S. Stress-Dependent Ferroelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramic Systems *Ceram Int* 2009; **35**: 185-189. **มี impact factor 1.360**
- 2.8. Wongdamnern N., **Ngamjarurojana A.**, Laosiritaworn Y., Ananta S., Yimnirun R. Dynamic Ferroelectric Hysteresis Scaling in BaTiO_3 Single Crystals *J Appl Phys* 2009; **105**: 044109. **มี impact factor 2.171**
- 2.9. Prasatkhetragarn A., **Ngamjarurojana A.**, Laosiritaworn Y., Ananta S., Yimnirun R., Cann D. Effects of Zr/Ti ratio on phase formation and electrical properties of $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $0.2\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics *Curr Appl Phys* 2009; **9**: 802-806. **มี impact factor 1.291**
- 2.10. Sareein T., Unruan M., **Ngamjarurojana A.**, Jiansirisomboon S., Watcharapasorn A., Yimnirun R. Influences of Compressive Stress and Aging on Dielectric Properties of Sodium Bismuth Titanate Ceramics *Phys Lett A* 2009; **373**: 1583-1587. **มี impact factor 1.711**

- 2.11. Unruan M., Prasatkhetragarn A., **Ngamjarurojana A.**, Laosiritaworn Y., Ananta S., Yimnirun R. Dielectric and ferroelectric properties of lead zirconate titanate-lead nickel niobate ceramics under compressive stress *J Appl Phys* 2009; **105**: 084111-1-5. ISI^{TM} impact factor 2.171
- 2.12. Prasatkhetragarn A., **Ngamjarurojana A.**, Laosiritaworn Y., Ananta S., Yimnirun R., Cann D. Dielectric and ferroelectric properties of 0.8PZT-0.2PCN ceramics under sintering conditions variation *Curr Appl Phys* 2009; **9**: 1165-1169. ISI^{TM} impact factor 1.2
- 2.13. Ketsuwan P., Prasatkhetragarn A., Triamnak N., Huang C. C., **Ngamjarurojana A.**, Ananta S., Cann D. P., Yimnirun R. Electrical Conductivity and Dielectric and Ferroelectric Properties of Chromium Doped Lead Zirconate Titanate Ceramic *Ferroelectrics* 2009; **382**: 49-55. ISI^{TM} impact factor 0.427
- 2.14. Sareein T., **Ngamjarurojana A.**, Ananta S., Yimnirun R. Effect of Sb_2O_5 Addition on Phase Formation and Characterization of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{NbO}_3$ Ceramics *Ferroelectrics* 2009; **382**: 173-181. ISI^{TM} impact factor 0.427
- 2.15. Prasertpalichatr S., Unruan M., Sareein T., Tangsritrakool J., Dechakupta T., **Ngamjarurojana A.**, Laosiritaworn Y., Ananta S., Yimnirun R. Physical Properties and Electrical Aging Effect in $\text{Fe}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ Hybrid-Doped Barium Titanate Ceramics *Ferroelectrics* 2009; **384**: 146-152. ISI^{TM} impact factor 0.427
- 2.16. Unruan M., **Ngamjarurojana A.**, Laosiritaworn Y., Ananta S., Yimnirun R. Dielectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics Under Compressive Stress Applied Perpendicular to Electric Field *Ferroelectrics* 2009; **384**: 84-92. ISI^{TM} impact factor 0.427
- 2.17. Prasatkhetragarn A., Ketsuwan P., Unruan M., **Ngamjarurojana A.**, Laosiritaworn Y., Ananta S., Yimnirun R., Cann D. P. Effect of Zr/Ti Ratio on Phase Formation and Dielectric Properties of $0.2\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Ceramics *Ferroelectrics* 2009; **380**: 122-129. ISI^{TM} impact factor 0.427
- 2.18. Unruan M., Prasatkhetragarn A., **Ngamjarurojana A.**, Laosiritaworn Y., Ananta S., Yimnirun R. Change in Dielectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics Under Compressive Stress Applied Perpendicular to Electric Field *Ferroelectrics* 2009; **384**: 174-182. ISI^{TM} impact factor 0.427
- 2.19. Ketsuwan P., Prasatkhetragarn A., Triamnak N., Huang C. C., **Ngamjarurojana A.**, Ananta S., Cann D. P., Yimnirun R. Effects of Niobium Doping on Dielectric and

- Ferroelectric Properties of Chromium Modified Lead Zirconate Titanate Ceramics *Ferroelectrics* 2009; **380**: 183-189. ISI impact factor 0.427
- 2.20. Prasatkhetragarn A., Ketsuwan P., Unruan M., **Ngamjarurojana A.**, Laosiritaworn Y., Ananta S., Yimnirun R., Cann D. P. Effects of Sintering Conditions on Phase Formation and Dielectric Properties of $0.2\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ Ceramics *Ferroelectrics* 2009; **382**: 100-109. ISI impact factor 0.427
- 2.21. Wongdamnern N., Triamnak N., **Ngamjarurojana A.**, Ananta S., Laosiritaworn Y., Yimnirun R. Stress-Dependent Scaling Behavior of Sub-Coercive Field Dynamic Hysteresis in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramic Systems *Ferroelectrics* 2009; **384**: 1-9. ISI impact factor 0.427
- 2.22. Sareein T., Muanjai Unruan M., **Ngamjarurojana A.**, Ananta S., Yimnirun R., "Effects of Compressive Stress on Dielectric Properties of Lead-Free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{NbO}_3$ Ceramic Systems" *Key Eng Mats* (2010) 54-57, pp. 550-553 (2010). ISI impact factor 0.224
- 2.23. Wongdamnern N., **Ngamjarurojana A.**, Ananta S., Laosiritaworn Y., Yimnirun R., "Dynamic Hysteresis Scaling in BaTiO_3 Bulk Ceramics" *Key Eng Mats* (2010) 421-422, pp. 399-402 (2010) ISI impact factor 0.224
- 2.24. Chandarak S., Unruan M., Sareein T., **Ngamjarurojana A.**, Maensiri S., Laoratanakul P., Ananta S., Yimnirun R. Fabrication and Characterization of $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ Ceramics Prepared by Solid State Reaction Method *J Mater Sci* 2009 *in press*. ISI impact factor 1.081
- 2.25. Wongdamnern N., Triamnak N., Unruan M., **Ngamjarurojana A.**, Ananta S., Laosiritaworn Y., Yimnirun R. Stress-Dependent Scaling Behavior of Sub-Coercive Field Dynamic Ferroelectric Hysteresis in $0.2\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ Ceramic *Phys Lett A* 2009 *in revision*. ISI impact factor 1.71
- 2.26. Prasatkhetragarn A., Ketsuwan P., **Ngamjarurojana A.**, Ananta S., Yimnirun R., Cann D. P. Synthesis and dielectric properties of $0.9\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $0.1\text{Pb}(\text{Fe}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ nanoceramics *Curr Appl Phys* 2009 submitted. ISI impact factor 1.291
- 2.27. Wongdamnern N., **Ngamjarurojana A.**, Laosiritaworn Y., Ananta S., Yimnirun R. Dynamic Ferroelectric Hysteresis Scaling in BaTiO_3 Ceramics *Mater Chem Phys* 2009 submitted. ISI impact factor 1.871

การเชื่อมโยงทางวิชาการอื่น ๆ ทั้งในและต่างประเทศ

นอกจาก ผศ.ดร. รัตติกร ยิ้มนิรัญ และ รศ.ดร. สุปล อนันตา ผู้เป็นนักวิจัย ที่ปรึกษา ยังมีความร่วมมือกับ ผศ.ดร. ยงยุทธ เหล่าศิริถาวร อาจารย์ประจำภาควิชา ฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ซึ่งมีนำผลงานในส่วน ของ ข้อมูลการทดลองจริงทางฮิสเทอรีซิส ที่ได้ไปเปรียบเทียบกับการศึกษาพัฒนาทาง คณิตศาสตร์

อีกทั้งมีความร่วมมือกับอาจารย์ต่างมหาวิทยาลัยภายในประเทศ ได้แก่

- **อ. ดร. ปิยชนน์ เกษสุวรรณ** อาจารย์ประจำสาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร วิทยาเขต พระยา
- **อ. ดร. อนุรักษ์ ประสาทเขตร์การ** อาจารย์ประจำสาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร วิทยาเขต พระยา
- **อ. ดร. สุปัตรา วงศ์แสนใหม่** อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้
- **อ. ดร. เรวดี วงศ์มณีรุ่ง** อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัย มหาวิทยาลัยแม่โจ้

ซึ่งความร่วมมือดังกล่าวได้แสดงในผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

Executive Summary

1. ที่มาและความสำคัญของปัญหา

การวิจัยเพื่อพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ๆที่มีสมบัติสำคัญๆดียิ่งขึ้น มีข้อด้อยลดน้อยลง มีความหลากหลาย ในการทำงานหรือประยุกต์ใช้งานเพิ่มมากขึ้น สามารถนำมาทดแทนหรือใช้งานร่วมกับวัสดุชนิดเดิมๆ ที่มีขีดจำกัด หรือมีอายุการใช้งานน้อย ตลอดจนถึงการปรับปรุงประสิทธิภาพของวิธีการผลิตที่ใช้กันอยู่ให้ดียิ่งขึ้น ต่างก็ล้วนแล้วแต่เป็นหัวใจสำคัญของการพัฒนาคุณภาพผลิตภัณฑ์ทางด้านชิ้นส่วนและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทั้งสิ้น และก็ยังเป็นหนึ่งในประเด็นสำคัญที่มีความท้าทายต่อบรรดานักวิจัยในวงการนี้ มาโดยตลอด ซึ่งการศึกษาวิจัยเพื่อนำไปสู่การพัฒนาคุณภาพในส่วนนี้มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องอาศัยความรู้ความเข้าใจในธรรมชาติหรือศาสตร์ของตัววัสดุ กระบวนการผลิตที่เลือกใช้ และความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยในกระบวนการผลิตที่มีผลต่อการเกิดเฟส โครงสร้าง และสมบัติสำคัญๆของวัสดุที่ได้

วัสดุในกลุ่มเพอโรฟสไกต์รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก อย่างเช่น $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PMN, $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PNN, และ $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PZN นั้น จัดได้ว่าเป็นวัสดุในกลุ่มเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่ได้รับความสนใจในการศึกษาค้นคว้าวิจัยกันอย่างกว้างขวางทั้งในเชิงวิชาการและในเชิงพาณิชย์ เพื่อสนับสนุนงานทางด้านอุตสาหกรรม การพาณิชย์ การผลิตแบบ mass production ที่ต้องอาศัยเครื่องจักรกลอัตโนมัติที่ทันสมัยและมีความแม่นยำสูง ตลอดจนถึงเรื่องของการอำนวยความสะดวกให้แก่มนุษย์ ในการดำรงชีวิตประจำวันในรูปแบบต่างๆ ที่ครอบคลุมไปแทบทุกด้าน ไม่ว่าจะเป็นอุปกรณ์ภายในบ้าน ในที่ทำงาน อุปกรณ์ทางการแพทย์ ทางภารกิจและบันเทิง ทางการคมนาคมติดต่อสื่อสาร ทางการศึกษาและทางเศรษฐกิจ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การใช้งานในแถบเอเชียดังตัวอย่างที่ปรากฏอยู่ตามนิคมอุตสาหกรรมต่างๆ เป็นต้น สำหรับตัวอย่างของการนำวัสดุเหล่านี้มาประยุกต์ใช้เป็นชิ้นส่วนและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ประเภทต่างๆได้แก่ ตัวเก็บประจุไฟฟ้า (capacitors) เซนเซอร์ (sensors) ทรานสดิวเซอร์ (transducers) หม้อแปลงไฟฟ้า (transformers) อุปกรณ์ตรวจสอบตำแหน่งหรือรอยแตกร้าวในวัสดุแบบไม่ทำลาย (non-destructive testing detectors) และอุปกรณ์ทางการแพทย์ชนิดต่างๆ เช่น หัวตรวจวัดอัลตราซาวด์ (ultrasonic probe) หัวตรวจวัดความดันโลหิต (blood pressure probes) และหุ่นยนต์ขนาดจิ๋ว (microrobots) สำหรับใช้ในการตรวจวินิจฉัยอวัยวะภายในร่างกายแบบไร้สาย เป็นต้น

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีการนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ (electroceramics) ส่วนมากจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) โดยมีทั้งแบบเพอโรฟสไกต์อย่างง่าย (simple perovskite: สูตร ABO_3) เช่น BaTiO_3 , PbTiO_3 และ SrTiO_3 เป็นต้น และแบบเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน (complex perovskite: สูตร $(A,A')(B,B')\text{O}_3$) เช่น $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$, $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ และ $(\text{Pb,Lu})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ เป็นต้น [1-3]

โดยทั่วไปแล้ว สารเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถแบ่งย่อยออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ โดยการพิจารณาจากลักษณะของการเปลี่ยนสถานะของเฟสและการตอบสนองต่อความถี่ของสัญญาณไฟฟ้า คือ สารเฟอร์โรอิเล็กทริก แบบปกติ (normal ferroelectrics) และสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ (relaxor ferroelectrics) ซึ่งสารในกลุ่มแรกจะมีการเปลี่ยนสถานะของเฟสเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว (sharp phase-transition) บริเวณอุณหภูมิคูรี (Curie temperature: T_C) และมีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงไปตามความถี่ ในขณะที่สารในกลุ่มที่สองนั้นจะแสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนสถานะของเฟสแบบช้าๆและแผ่ออก เป็นแถบกว้าง (diffuse and disperse phase-transition) และที่สำคัญต้องแสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงสมบัติไดอิเล็กทริก (ทั้งค่า dielectric constant และค่า dielectric loss) ไปตามความถี่ในลักษณะที่คล้ายคลึงกันอย่างชัดเจน [4-6] ตัวอย่างสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติที่สำคัญ ได้แก่ BaTiO_3 หรือ BT ซึ่งถูกจัดให้เป็นต้นแบบของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ PbTiO_3 หรือ PT และ $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ หรือ PZT ซึ่งถูกจัดให้เป็นต้นแบบของสารพิโซอิเล็กทริก [7-13] สำหรับตัวอย่างของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ที่สำคัญ ได้แก่ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PMN, $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ หรือ PIN, $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PNN, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PZN และ $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PCN เป็นต้น [4-6]

สำหรับสารเพอโรฟสไกต์รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกในกลุ่มที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก (Lead-based perovskite relaxor ferroelectrics) นั้น มีสูตรทั่วไปคือ $\text{Pb}(B,B')\text{O}_3$ โดย B เป็นแคตไอออนชนิดที่มีเวเลนซ์ค่าน้อยๆ (เช่น Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} และ Fe^{3+} เป็นต้น) ส่วน B' เป็นแคตไอออนชนิดที่มีเวเลนซ์ค่ามาก (เช่น Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} และ W^{5+} เป็นต้น) และถือได้ว่าเป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดที่ได้รับความนิยมสูงมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบหลายชั้น (multilayer capacitors หรือ MLC) อุปกรณ์ชุดคู่ควบไฟฟ้าเชิงกล (electro-mechanical coupling devices) และตัวขับเคลื่อน (actuators) เป็นต้น [1-5] อย่างไรก็ตาม สารรีแลกเซอร์ก็ยังมีข้อจำกัดหรือปัญหาที่ก่อให้เกิดประเด็นที่สำคัญมาก ก็คือ ปัญหาในเรื่องของการควบคุมปริมาณสารสัมพัทธ์ของสารเป้าหมายในกระบวนการผลิต ทั้งในขั้นตอนการสังเคราะห์ผงและในการประดิษฐ์เป็นเซรามิก เนื่องจากในการสังเคราะห์ผงสารรีแลกเซอร์มักจะพบกับปัญหาการเกิดเฟสไพโรคลอร์ (เฟสที่ไม่ต้องการ) ซึ่งมีเสถียรภาพสูงกว่าปะปนอยู่กับเฟสเพอโรฟสไกต์ของสารเป้าหมายอยู่เสมอ ส่วนปัญหาสำคัญๆในขั้นตอนการประดิษฐ์เป็นเซรามิก ก็คือ การที่สารรีแลกเซอร์มีสมบัติไดอิเล็กทริกที่อ่อนไหวไปตามการเปลี่ยนแปลงของเงื่อนไขในการเผาซินเทอร์ได้ค่อนข้างมาก และต้องมีการควบคุมบรรยากาศในการเผาที่อุณหภูมิสูงๆเพื่อป้องกันปัญหาเรื่องการเกิด PbO-loss ที่มักจะนำไปสู่การเกิดเฟสแปลกปลอมรวมทั้งเฟสไพโรคลอร์ที่สามารถจะส่งผลเสียต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกได้ อย่างรุนแรง เป็นต้น [1-6] ซึ่งโครงการวิจัยนี้ก็มีทิศทางวิจัยที่มุ่ง

แก้ไขปัญหาหรือตอบคำถามสำคัญ 2 ข้อที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการผลิตสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกในกลุ่มที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ก็คือ

1) ทำอย่างไรจึงจะสามารถทำการสังเคราะห์ผงสารเหล่านี้ให้ปราศจากเฟสไพโรคลออร์หรือให้มีเหลือน้อยที่สุดได้สำเร็จ และ

2) ทำอย่างไรจึงจะสามารถรักษาเสถียรภาพของเฟสเพอโรพสไกต์ที่ได้มาให้คงอยู่ในเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงหลังจากต้องผ่านกระบวนการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิสูงๆ ได้สำเร็จ

เลดซิงค์ไนโอเบตสูตร $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PZN ซึ่งเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกกลุ่มรีแลกเซอร์ ที่มีอุณหภูมิคูรีประมาณ $140^{\circ}C$ มีรายงานว่าผลึกเชิงเดี่ยวของ PZN สามารถแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ที่ความถี่ 1 kHz ได้ถึงประมาณ 60,000 [14] นอกจากนี้ยังมีค่าสัมประสิทธิ์สมบัติพิโซอิเล็กทริก (d_{33}) ค่าความเครียดที่ถูกเหนี่ยวนำจากสนามไฟฟ้า (s) และค่าคงที่ไฟฟ้าเชิงกลคู่ควบ (k_{33}) ที่สูงถึงประมาณ 2,500 pm/V, 1.7% และ 90% ตามลำดับ [12,14] เพราะความที่มีทั้งสมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติพิโซอิเล็กทริกและสมบัติอิเล็กโตรสทริกที่โดดเด่นมากๆ PZN จึงเป็นสารที่ยังคงได้รับความสนใจอย่างต่อเนื่องยาวนานและจัดได้ว่าเป็นสารที่มีศักยภาพสูงมากสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ที่อุณหภูมิสูงๆ เช่น ในตัวขับเร็ว หัวตรวจวัดอัลตราซาวด์ รวมถึงอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ต้องการความแม่นยำและความละเอียดอ่อนมากๆ เป็นต้น [1,12,13] ซึ่ง PZN ที่เตรียมได้จะอยู่ในรูปของผลึกเชิงเดี่ยวเท่านั้น แต่อย่างไรก็ตาม การปลูกผลึกเชิงเดี่ยวของสาร PZN ก็ยังไม่เป็นที่นิยมแพร่หลายเนื่องจาก มีข้อจำกัดหลายอย่าง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง เรื่องของเครื่องมือที่มีความสลับซับซ้อนและมีค่าใช้จ่ายสูง [1,13]

ในโครงการวิจัยนี้ ได้เลือกสาร PZN ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีในวงการสารเพอโรพสไกต์รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกว่าเป็นสารที่เตรียมได้ความบริสุทธิ์ยากที่สุด [17] มาเป็นตัวแทนของสารในกลุ่มเพอโรพสไกต์รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักสำหรับการศึกษาวิจัย โดยมีข้อมูลของผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับประเด็นปัญหาในการผลิตสารดังต่อไปนี้

ประเด็นการค้นคว้าวิจัยในเรื่องของการผลิตวัสดุในกลุ่มเพอโรพสไกต์รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นถือได้ว่าเป็นเรื่องใหญ่ที่ได้รับความสนใจมานาน เหตุเพราะว่าการผลิตสารในกลุ่มนี้มักจะมีปัญหาเรื่องการควบคุมปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometry) ของสารเป้าหมาย โดยมีปัจจัยหลายประการที่เข้ามาเกี่ยวข้อง นับตั้งแต่ขั้นตอนในการคัดเลือกชนิดและคุณภาพของสารตั้งต้นที่นำมาใช้ วิธีการสังเคราะห์ผงที่นำมาใช้ ประสิทธิภาพของแต่ละวิธีการในการทำให้สารองค์ประกอบสามารถเข้ากันได้ดีจนก่อเกิดเป็นเฟสที่มีสูตรตรงตามที่ได้ออกแบบเอาไว้ เนื่องจากสารที่เป็นองค์ประกอบในวัสดุกลุ่มนี้สามารถที่จะทำปฏิกิริยากันแล้ว ก่อเกิดเป็นเฟสต่างๆ ได้หลากหลายชนิดมากตามแผนภาพเฟส (phase diagram) ของสารแต่ละระบบ โดยมีเรื่องของอุณหภูมิที่เลือกใช้ใน

การสังเคราะห์เป็นหนึ่งในปัจจัยที่สำคัญ นอกจากนี้ ก็ยังมีเรื่องของความยากง่ายในการยึดเกาะกันของไอออนเพื่อก่อเกิดเป็นโครงสร้างรูปแบบต่างๆเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย โดยเป็นที่ทราบกันดีในวงการนี้ว่า สารที่เป็นองค์ประกอบหลักในวัสดุกลุ่มนี้มักชอบที่จะก่อเกิดเป็นสารที่มีโครงสร้างไพโรคลอร์ (pyrochlores) ซึ่งส่วนใหญ่จะมีสารในระบบ $\text{PbO-Nb}_2\text{O}_5$ เป็นองค์ประกอบหลัก (สารเหล่านี้ไม่ใช่สารเฟอร์โรอิเล็กทริกและเป็นตัวบ่อนทำลายสมบัติทางไฟฟ้าของสารเป้าหมาย) เหตุเพราะว่าสารเหล่านี้สามารถจะเกิดการก่อรูปขึ้นมาได้ง่ายกว่า มีเสถียรภาพสูงกว่าและใช้พลังงานในการก่อเกิดน้อยกว่า การเกิดเป็นโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์นั่นเอง หรือถ้ากล่าวในอีกแง่หนึ่งก็คือ สารองค์ประกอบ $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ นั้นมีความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาต่อยกกว่าสารองค์ประกอบตัวอื่น ซึ่งถ้าหากจะทำการแก้ไขด้วยการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ให้สูงขึ้นจนเพียงพอที่จะทำให้สาร Zn เกิดการเข้าทำปฏิกิริยากับสารอื่นได้ดีขึ้น ก็มักจะต้องเจอกับปัญหาใหม่ที่สามารถเกิดขึ้นได้ง่ายเมื่ออุณหภูมิเริ่มสูงเกิน 900 °C ขึ้นไปนั่นก็คือ เรื่องการสูญเสียสารองค์ประกอบชนิด Pb (PbO-loss) ระบายออกไปบางส่วนทำให้เกิดสถานะขาดแคลน Pb ขึ้นมาอีก และส่งผลต่อการควบคุมปริมาณสารสัมพัทธ์โดยรวมของสารเป้าหมายในที่สุด นักวิจัยเป็นจำนวนมากจึงได้หันไปให้ความสนใจกับการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์สารในกลุ่มนี้ที่เน้นการควบคุมปริมาณสารสัมพัทธ์โดยใช้วิธีทางเคมีแทน ในขณะที่วิธีการเตรียมสาร PZN ในรูปของผงผลึกเชิงซ้อนก็มีชื่อเสียงมากในเรื่องของปัญหาการไม่สามารถเตรียมให้ได้เฟสเพอโรฟสไกต์ในปริมาณสูงๆและขาดความเชื่อถือได้ของการทำซ้ำใหม่หรือการผลิตในปริมาณมากๆ เนื่องจากว่ามีเฟสแปลกปลอมและพวกไพโรคลอร์ เช่น $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ หรือ $\text{Pb}(\text{Zn}_{0.42}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_{3.24}$ หรือ $\text{Pb}_{1.83}(\text{Nb}_{1.71}\text{Zn}_{0.29})\text{O}_{6.39}$ ปะการูร่วมอยู่ด้วยเสมอ รวมทั้งเฟสเพอโรฟสไกต์ PZN เองเมื่อได้รับความร้อนสูงเกิน 700 °C ภายใต้อากาศก็อาจจะเกิดการแยกสลายขององค์ประกอบกลายเป็น PbO , ZnO และ $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ได้เช่นกัน [14,15,16] ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบ ความยากง่ายกับการสังเคราะห์สาร PMN และ PNN แล้ว มีรายงานว่า PZN เป็นสารที่เตรียมได้ยากที่สุด [17] โดยคาดกันว่าเพราะ PZN เป็นสารที่มีค่า tolerance factor และค่า electronegativity ต่ำมาก [18] และที่สำคัญ แคตไอออน Pb^{2+} ซึ่งมีความสามารถในการเกิดขั้วสูงและการเกิดอันตรกิริยากับ Zn^{2+} จะก่อให้เกิดอันตรกิริยาทั้งแบบ steric และแบบ electrostatic ขึ้นมาทำลายเสถียรภาพของเฟสเพอโรฟสไกต์ ให้แปรสภาพไปเป็นเฟสไพโรคลอร์ที่มีความเสถียรสูงกว่าและส่งผลเสียต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก ในที่สุด [19,20] และถึงแม้ว่าจะมีการพัฒนาเทคนิคแบบ columbite เข้ามาช่วย โดยทำการสังเคราะห์ สาร ZnNb_2O_6 ขึ้นมาก่อนแล้วจึงนำไปใช้เป็นสารตัวกลางเพื่อทำปฏิกิริยากับ PbO ต่อในภายหลัง [18,20,21] แต่ก็ยังไม่เป็นที่ยืนยันแน่ชัดว่าวิธีการเหล่านี้สามารถแก้ปัญหาดังกล่าวได้จริงและสามารถทำซ้ำใหม่ได้ สำหรับวิธีการแก้ไขปัญหานี้ในรูปแบบอื่นๆที่มีอยู่ ก็ได้แก่ การใช้วิธีเตรียมภายใต้สภาวะที่มีความดันสูงๆ [22] การใช้กระบวนการทางเคมีอย่างโซล-เจล [23] การใช้ $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ เป็นสารตั้งต้นร่วมกับการเติม excess ZnO ลงไป [24]

และที่นิยมกันมาก ก็คือ การใช้สารเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดอื่นๆ ที่เตรียมได้ง่ายกว่า เช่น PZT หรือ PT หรือ BT เข้ามาช่วยในการสร้างเสถียรภาพของเฟสเพอโรพสไกต์ให้แก่ระบบเพื่อจะได้นำศักยภาพของสาร PZN ไปใช้ประโยชน์ได้ เป็นต้น [16,25,26]

สำหรับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องโดยตรงกับเรื่องสาร ZnNb_2O_6 นั้นก็เริ่มมีปรากฏออกมาบ้างแล้ว แต่ส่วนมากจะเน้นไปที่เรื่องของการศึกษาสมบัติไมโครเวฟไดอิเล็กทริกของสารชนิดนี้เป็นหลัก [27-29] ทางผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะทำการศึกษาและพัฒนากระบวนการสังเคราะห์สาร ZnNb_2O_6 ด้วยเทคนิค solid-state reaction ซึ่งก็จะรวมไปถึงการศึกษาวิจัยในเรื่องของการประดิษฐ์เซรามิก PZN โดยใช้ ZnNb_2O_6 เป็นสารตั้งต้นด้วย นอกจากนี้การปรับปรุงและพัฒนาสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิก เฟอร์โรอิเล็กทริกเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ ส่วนใหญ่มักนิยมเติมสารออกไซด์ ชนิดต่างๆ [30-35] เช่น Nb_2O_5 , Fe_2O_3 , MnO_2 รวมไปถึงสารเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดอื่นๆ ที่เตรียมได้ ง่ายกว่า เช่น BT [36] หรือ PT [37] หรือ PZT [38] เข้าไปเพื่อช่วยพัฒนาสมบัติทางไฟฟ้า อีกทั้ง ยังมีรายงาน่วิธีดังกล่าวสามารถทำให้เฟสเพอโรพสไกต์มีความเสถียรภาพ [18,36-39] ซึ่งผู้วิจัยเอง ก็มีประสบการณ์ในการทำงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาสารในระบบ PZN-PZT มาบ้างแล้ว [40-41] ทางผู้วิจัยมีความสนใจที่จะทำการศึกษาพฤติกรรมและการเกิดของเฟสเพอโรพสไกต์ โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของสาร PZN ที่มีการเติมสารออกไซด์ชนิดต่างๆ เช่น MnO_2 , Fe_2O_3 และ Al_2O_3 ลงไปด้วย โดยคาดว่าจะได้ข้อมูลใหม่ๆ ที่สามารถนำไปใช้ในการพัฒนาแนวทางการวิจัยเพื่อเสริมกับองค์ความรู้พื้นฐานเดิมที่มีอยู่และมีผลสืบเนื่องต่อการนำไปตีพิมพ์เผยแพร่ใช้งานต่อไป เนื่องจากยังไม่มีรายงานผลการศึกษาในประเด็นนี้มาก่อน

เอกสารอ้างอิง

- [1] A.J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics*, 2nd ed., Wiley-Interscience, Chichester, 2003.
- [2] R.C. Buchanan, *Ceramic Materials for Electronics*, 3rd ed., Marcel Dekker, New York, 2004.
- [3] A.S. Bhalla, R. Guo and R. Roy, *Mater. Res. Innov.* **4**, 3 (2000).
- [4] L.E. Cross, *Ferroelectrics*. **151**, 305 (1994).
- [5] N. Setter and R. Waser, *Acta Mater.* **48**, 151 (2000).
- [6] S.E. Park and T.R. Shrout, *Mater. Res. Innov.* **1**, 20 (1997).
- [7] สุปล อนันดา, การพัฒนากระบวนการเตรียมสาร PZT โดยวิธีการประยุกต์กระบวนการผสมออกไซด์แบบ 2 ขั้นตอน, รายงานฉบับสมบูรณ์โครงการทุนวิจัยหลังปริญญาเอก, สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) พ.ศ. 2545.
- [8] W. Chaisan, S. Ananta and T. Tunkasiri, *Curr. Appl. Phys.* **4**, 182 (2004).
- [9] A. Udomporn and S. Ananta, *Mater. Lett.* **58**, 1154 (2004).

- [10] W. Chaisan, R. Yimnirun, S. Ananta and D.P. Cann, *Mater. Lett.* **59**, 3732 (2005).
- [11] R. Wongmaneerung, R. Yimnirun and S. Ananta, *Mater. Lett.* **60**, 1452 (2006).
- [12] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*, Marcel Dekker, New York, 2000.
- [13] G.H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797 (1999).
- [14] K. Uchino, *Solid State Ionics*. **108**, 43 (1998).
- [15] J. wang, J. Xue and D. Wan, *Solid State Ionics*. **127**, 169 (2000).
- [16] A. Halliyal, U. Kumar, R.E. Newnham and L.E. Cross, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 671 (1987).
- [17] M.M.A. Sekar and A. Halliyal, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 380 (1998).
- [18] T.R. Shrout and A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 704 (1987).
- [19] N. Wakiya, N. Ishizawa, K. Shinazaki and N. Mizutani, *Mater. Res. Bull.* **30**, 1121 (1995).
- [20] M. Villegas, A.C. Caballerc, C. Moure, P. Duran, J.F. Fernandez and R.E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 141 (2000).
- [21] C.L. Li and C.C. Chou, *Integr. Ferroelectr.* **55**, 955 (2003).
- [22] Y. Matsuo, H. Sasaki, S. Hayakawa, F. Kanamura and M. Koizumi, *J. Am. Ceram. Soc.* **52**, 516 (1969).
- [23] J.M. Hayes, T.R. Gururaja, G.L. Geoffroy and L.E. Cross, *J. Mater. Sci. Lett.* **5**, 396 (1987).
- [24] R. Palai, S. Sharma and R.N.P. Choudhary, *J. Mater. Sci. Lett.* **20**, 1237 (2001).
- [25] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan and D.P. Cann, *Mat. Sci. Eng. B* **108**, 258 (2004).
- [26] W. Zhu, A.L. Kholkin, P.Q. Mantas and J.L. Baptista, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 1740 (2001).
- [27] L.B. Kong, J. Ma, H. Huang, R.F. Zhang and T.S. Zhang, *J. Alloy. Compd.* **347**, 308 (2002).
- [28] Y.C. Zhang, Z.X. Yue, Z.L. Gui and L.T. Li, *Ceram. Int.* **29**, 555 (2003).
- [29] R.C. Pullar, J.D. Breeze and N. McN. Alford, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 2466 (2005).
- [30] T. Kala, *Phase Transitions*, **36**, 65 (1991).
- [31] T.K. Vasileva, M.M. Nadoliisky and S.D. Toshev, *Phys. Status Solidi. (a)*, **86**, 109 (1984).
- [32] S. Takahashi and M. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11**, 31 (1972)
- [33] K. Toshio, S. Toshimasa and T. Takaaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3058 (1992)
- [34] J. S. Kim, K. H. Yoon, B. H. Choi, J. O. Park, and J. M. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**, 187 (1990).
- [35] H. Yudong, Z. Mankang and G. Feng, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 847 (2004).
- [36] A. Halliyal, U. Kumar, and R. E Newnham, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 671 (1987).
- [37] J. R. Belsick, A. Halliyal, U. Kumar, and R. E. Newnham, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 664 (1987).
- [38] H.Q. Fan and H.E. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 636 (2001).
- [39] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, D.P. Cann, *J. Mater. Sci. and Eng. B.*, **108**, 258 (2004).

2. วัตถุประสงค์

- 2.1 เพื่อศึกษาอิทธิพลของปัจจัยในกระบวนการสังเคราะห์สารเพอร์โรอิเลกทริก $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ด้วยเทคนิค mixed oxide แบบดัดแปลงที่ใช้ ZnNb_2O_6 เป็นสารตั้งต้นที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟส สัณฐานวิทยาและองค์ประกอบทางเคมีระดับจุลภาคเปรียบเทียบกับวิธีการเตรียมแบบดั้งเดิม
- 2.2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเผาซินเทอร์ที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
- 2.3 เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเติมสารออกไซด์ชนิดต่างๆที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
- 2.4 เพื่อตีพิมพ์เผยแพร่ผลการวิจัยลงในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ รวมทั้งการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

3. วิธีทดลอง

โครงการวิจัยนี้ประกอบด้วยระเบียบวิธีวิจัย 2 ส่วนหลัก คือ

- [1] การประดิษฐ์และตรวจสอบเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ที่เตรียมด้วยวิธี mixed oxide แบบดัดแปลงโดยใช้ ZnNb_2O_6 เป็นสารตั้งต้นเปรียบเทียบกับวิธีการแบบดั้งเดิม
- [2] การประดิษฐ์และตรวจสอบเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ที่มีการเติมสารออกไซด์ลงไป

โดยมีรายละเอียดของแต่ละส่วนดังนี้

1. ศึกษาค้นคว้ารวบรวมข้อมูลจากเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง
2. ทำการสังเคราะห์สาร $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ด้วยวิธีการ mixed oxide แบบดั้งเดิม โดยใช้ PbO , ZnO และ Nb_2O_5 เป็นสารตั้งต้น (ชุดควบคุม)
3. ทำการสังเคราะห์สาร columbite ZnNb_2O_6 ด้วยเทคนิค solid-state reaction
4. ทำการสังเคราะห์สาร $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ด้วยวิธี mixed oxide แบบดัดแปลงที่ใช้ ZnNb_2O_6 (จากข้อที่ 3) เป็นสารตั้งต้น (columbite route)
5. ศึกษาอิทธิพลของปัจจัยในกระบวนการสังเคราะห์สารที่ได้จากข้อ 2-4 ด้วยเทคนิค solid-state reaction ได้แก่ เทคนิคการบดย่อยระยะเวลาในการบดย่อยและเงื่อนไขในการเผา calcination (อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา ระยะเวลาในการเผา และอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ) ที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟสและสัณฐานวิทยา (รูปร่าง ขนาดและการแจกแจงของขนาดอนุภาค)

6. ทำการตรวจวิเคราะห์สารที่เตรียมได้ด้วยการใช้เทคนิคต่างๆร่วมกัน เช่น TGA, DTA, XRD, SEM, TEM, EDX และ laser diffraction เป็นต้น
7. ทำการประดิษฐ์เซรามิก $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ จากผงที่เตรียมได้ในข้อ 2 และ 4 ด้วยวิธีการเผาซินเตอร์แบบปกติ (pressureless sintering)
8. ทำการคำนวณหาปริมาณเฟสเพอร์อฟสไกต์และความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ได้จากการเผา sintering ในแต่ละเงื่อนไข นำเสนอกลไกเพื่ออธิบายพฤติกรรมการก่อเกิดเฟส การแน่นตัว และสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิก PZN พร้อมทั้งวิเคราะห์เปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้
9. ทำการสังเคราะห์สารที่มี $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ เป็นองค์ประกอบหลักด้วยวิธีการ mixed oxide โดยการเติมสารออกไซด์ชนิดต่างๆ เช่น $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, MnO_2 , Fe_2O_3 และ Al_2O_3 เป็นต้น
10. ทำการประดิษฐ์เซรามิก $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ จากผงที่เตรียมได้ในข้อ 8.9 ด้วยวิธีการเผาซินเตอร์แบบปกติ
11. ทำการตรวจสอบเซรามิกที่เตรียมได้ทุกสูตรด้วยการใช้เทคนิคต่างๆร่วมกัน เช่น XRD, SEM, TEM, EDX และ dielectric , piezoelectric , ferroelectric measurements เป็นต้น
12. ทำการคำนวณหาปริมาณเฟสเพอร์อฟสไกต์และความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ได้จากการเผา sintering ในแต่ละเงื่อนไข นำเสนอกลไกเพื่ออธิบายพฤติกรรมการก่อเกิดเฟส การแน่นตัว โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่มี $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ เป็นองค์ประกอบหลัก
13. สรุปผลการศึกษาอิทธิพลของการเติมสารออกไซด์ชนิดต่างๆที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่มี $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ เป็นองค์ประกอบหลัก พร้อมทั้งสรุปความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยในกระบวนการเตรียม การก่อเกิดเฟส โครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเหล่านี้
14. นำความรู้ที่ได้จากงานวิจัยตีพิมพ์เผยแพร่ผลการวิจัยลงในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ รวมทั้งการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

แผนดำเนินงาน	ปีที่ 1											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. ศึกษาค้นคว้ารวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง												
2. สั่งซื้อสารเคมีและวัสดุอุปกรณ์ต่างๆ												
3. ทำการสังเคราะห์สาร ZnNb_2O_6 และ PZN พร้อมกับการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมผงคุณภาพสูง												
4. ศึกษาอิทธิพลของปัจจัยหลักในกระบวนการสังเคราะห์ที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟสและสัณฐานวิทยาของสารแต่ละสูตร												
5. วิเคราะห์ผลและเขียนรายงานความก้าวหน้า												
6. ทำการประดิษฐ์เซรามิก PZN โดยใช้ ZnNb_2O_6 เป็นสารตั้งต้นด้วยวิธีการเผาซินเตอร์แบบปกติ												
7. ศึกษาอิทธิพลของปัจจัยหลักในกระบวนการเผา sintering ที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟสโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกทุกสูตร												
8. วิเคราะห์ผล เตรียมต้นฉบับเพื่อส่งตีพิมพ์ เผยแพร่และเขียนรายงานประจำปี ที่ 1												

แผนดำเนินงาน	ปีที่ 2											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
9. ทำการสังเคราะห์สารที่มี PZN เป็นองค์ประกอบหลัก ด้วยวิธีการ mixed oxide โดยการเติมสารออกไซด์ชนิดต่างๆ												
10. ศึกษาอิทธิพลของปัจจัยหลักในกระบวนการสังเคราะห์ที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟสและสัณฐานวิทยาของสารแต่ละสูตร												
11. วิเคราะห์ผลและเขียนรายงานความก้าวหน้า												
12. ทำการประดิษฐ์เซรามิกที่มี PZN เป็นองค์ประกอบหลักด้วยวิธีการเผาซินเตอร์แบบปกติ												
13. ศึกษาอิทธิพลของปัจจัยหลักในกระบวนการเผา sintering ที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟสโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกทุกสูตร												
14. วิเคราะห์ผล เตรียมต้นฉบับเพื่อส่งตีพิมพ์ เผยแพร่และเขียนรายงานฉบับสมบูรณ์												

4. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง และข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

โครงการวิจัยนี้ได้พัฒนากระบวนการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเฟอร์ไรต์ เล็กทริกที่มี เลดซิงค์ในโอเบตเป็นองค์ประกอบหลักด้วยการใช้สารตั้งต้น แบบโคลัมไบต์และการเติมสารออกไซด์ โดยอาศัยวิธีการควบคุมปัจจัยในกระบวนการเตรียมให้มีความเหมาะสม โดยเฉพาะอย่างยิ่ง เจือไนในการเผาแคลไซน์และการเผาซินเทอร์ ซึ่งโครงการนี้ได้แสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของปัจจัยในกระบวนการเตรียมที่มีต่อลักษณะเฉพาะของการก่อเกิดเฟส พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิกที่มี PZN เป็นองค์ประกอบหลัก

ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

- (I) การศึกษาวิจัยเพื่อหาวิธีการควบคุมพฤติกรรมในการก่อเกิดเฟสของสารเหล่านี้ที่เหมาะสมเป็นสิ่งที่น่าสนใจมากสำหรับการวิจัยในอนาคต
- (II) การปรับปรุงคุณภาพของชิ้นงานอาจกระทำได้โดยการเลือกใช้เทคโนโลยีที่สูงขึ้นในการเพิ่มความหนาแน่นของผลิตภัณฑ์ อย่างเช่น การเผาชิ้นงานภายใต้บรรยากาศของออกซิเจน
- (III) งานวิจัยในอนาคตที่มุ่งเน้นเรื่องการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเหล่านี้ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง สมบัติทางพีโซอิเล็กทริกและสมบัติทางไฟฟ้าเชิงกล น่าจะช่วยให้เสริมสร้างความรู้ความเข้าใจในเรื่องของสารเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกกลุ่มเพอรอฟสไกต์ให้มีความลึกซึ้งมากยิ่งขึ้น

5. ภาคผนวก

Effect of Al_2O_3 Addition on Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Properties of $0.2\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ Ceramics

A. Ngamjarurojana*, S. Ananta and R. Yimnirun

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

*Corresponding author. Tel.: +66-53-941921 ext 445; fax: +66-53-943445.

E-mail address: Ngamjarurojana@yahoo.com

Keywords: Dielectric properties, Piezoelectric properties, Ferroelectric properties and Hard doping

Abstract. The structure and electrical properties of Al_2O_3 -doped $0.2\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramic, which is the morphotropic phase boundary composition of the PZN-PZT system, were investigated. The addition of Al_2O_3 content transformed the crystal structure from coexisting with rhombohedral to purely tetragonal structure. Furthermore, addition of Al_2O_3 decreased ϵ_r , d_{33} and k_p , but increased Curie temperature and enhanced the mechanical quality factor. Finally, the P - E and s - E loops demonstrated decreased P_r , E_c and strain level with addition of Al_2O_3 .

Introduction

Lead zirconate titanate, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ or PZT, is a well known piezoelectric that has been widely employed in a large number of sensing and actuating devices. PZT ceramics have very high Curie temperature ($\sim 390^\circ\text{C}$). Lead zinc niobate, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ or PZN, which exhibits a perovskite structure and a Curie temperature of $\sim 140^\circ\text{C}$, is one of the most important relaxor ferroelectric materials with a high dielectric constant and large electrostrictive coefficient. They have excellent dielectric, piezoelectric and elastic properties suitable for wide range of practical applications [1-3]. Though the PZN-PZT based ceramics have excellent electrical properties, poor mechanical properties such as fracture strength and toughness have been reported [4]. In some applications at high power and high stress, mechanical properties of this material become critically important. Recently, it is reported that the mechanical properties of structural ceramics can be improved by an addition of second phase nanoparticles such as SiC and Al_2O_3 [5]. It is therefore of interest to explore the possibility of using Al_2O_3 as both electrical properties modification with possible mechanical properties benefit.

Thus, in this study $0.2\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics were prepared and the influences of Al_2O_3 addition on structure, and electrical properties of the ceramics were investigated, which are especially important from the viewpoint of the development of practical piezoelectric materials.

Experimental

The specimens studies were fabricated according to the formula: $0.2\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ + x wt% Al_2O_3 , where $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ and 0.9 . Raw materials of PbO , ZrO_2 , TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 and Al_2O_3 with >99% purity were used to prepare samples by a conventional mixed oxide process. The starting powders were mixed by zirconia ball media with isopropanol as a medium in a polyethylene jar for 30 min via vibro-milling technique. The mixed slurry was dried and calcined at 900°C for 2 h. The calcined powders were ball-milled again with additives and consolidated into disks of 12.5 mm diameter using isostatic pressing about 150 MPa. PbO -rich atmosphere sintering of the ceramics was performed in a high-purity alumina crucible at 1200°C for 2 h. The crystal structure and symmetry of the sintered bodies were examined by X-ray diffraction (XRD) and densities were measured by Archimedes method. Surface morphologies of sintered ceramics were directly imaged, using scanning electron microscopy (SEM; JEOL JSM-840A). Grain size was determined from SEM micrographs by a linear intercept method.

For electrical properties characterizations, silver electrode (Dupont, QS 171) was printed on the lapped surfaces. The electrode was fired at 850 °C for 45 min. The specimens were poled in silicone oil at 150 °C by applying a DC field of 3 kV/mm for 30 min. The dielectric properties of the sintered ceramics were studied as functions of both temperature and frequency with an automated dielectric measurement system. The computer-controlled dielectric measurement system consists of a precision LCR-meter (Hewlett Packard, model 4284A), a temperature chamber, and a computer system. The capacitance and the dielectric loss tangent are determined over the temperature range of 50 and 450 °C with the frequency ranging from 100 Hz to 100 kHz. The Curie temperature (T_c) was determined by the temperature dependence of the dielectric constant at 1 kHz. The piezoelectric constant (d_{33}) was measured using a quasi-static piezoelectric d_{33} meter (Model ZJ-3d, Institute of Acoustics Academic Sinica, China). The planar coupling coefficient (k_p) and the mechanical quality factor (Q_m) were determined by the resonance and anti-resonance technique [6] using an impedance analyzer (Model HP4294A, Hewlett-Packard). Ferroelectric switching measurements were made using a modified Sawyer-Tower circuit with a linear variable differential transducer (LVDT) for strain measurement, DSP lock-in amplifier (SR830, Stanford Research), high voltage power supply (TREK 609C-6, Trek), and computerized control and data acquisition.

Results and Discussion

Figure 1 shows the XRD patterns of Al_2O_3 -doped $0.2\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics sintered at 1200 °C for 2 h. In these patterns, the crystal structure of the specimens is modified by the addition of Al_2O_3 , as revealed by the evolution of (200) and (002) peaks. The perovskite structure appears to change from coexisting with rhombohedral to purely tetragonal structure. Slight shift in diffraction angle by doping Al^{3+} ions indicates their substitution (solid solution) into the lattice of PZN-PZT. Al^{3+} ions are expected to substitute B-sites of the perovskite structure because ionic radius of Al^{3+} is closer to that of Zr^{4+} , Ti^{4+} , Zn^{2+} and Nb^{5+} than that of Pb^{2+} [7].

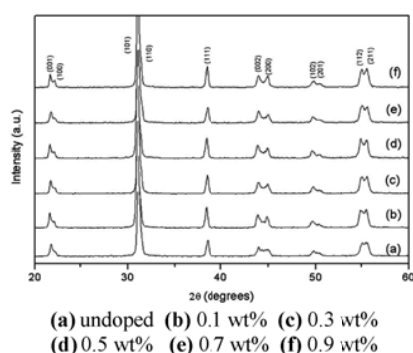


Figure 1 XRD patterns of Al_2O_3 -doped PZN-PZT ceramics sintered at 1200 °C for 2 h.

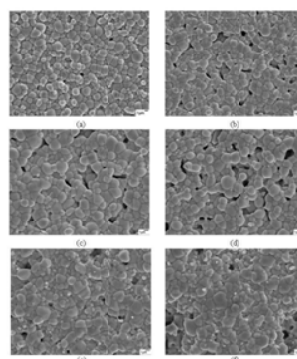


Figure 2. SEM photographs of the surfaces of Al_2O_3 -doped PZN-PZT ceramics

Figure 2 shows SEM photographs of the surfaces of $0.2\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics doped with 0.1–0.9 wt% Al_2O_3 . As shown in Fig. 2, the grain sizes of ceramics are slightly increased with increasing amount of Al_2O_3 addition. However, the SEM micrographs in Fig. 2(e-f) show that a higher porosity level is observed when the amount of Al_2O_3 is increased, which indicates that the specimens are not sintered effectively. The above results are obviously consistent with the change in the bulk density with Al_2O_3 content for Al_2O_3 -doped $0.2\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics. It can be seen from Fig. 2 that Al ions are mainly

accumulated at the grain boundaries [8]. Atkim *et al.* [9] reported that dopant ions were concentrated at grain boundaries and took excess impurities by diffusion when grain boundaries moved, which in turn reduced grain boundary mobility and size. These inferences are obviously consistent with the changes mentioned above in the microstructures. The micrographs also show that the grain size of the ceramics varies considerably.

The temperature dependences of the dielectric constant (ϵ_r) at 1 kHz for 0.2PZN–0.8PZT + x wt% Al_2O_3 , $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ and 0.9 are plotted in Fig. 3. The observed broadening of the dielectric peaks may be caused from decreasing of density of ceramics and higher porosity. The variation of the Curie temperature (T_c) as a function of composition x is displayed, which shows an increase in T_c with increasing Al_2O_3 content. Thus, the Curie temperature of 0.2PZN–0.8PZT + x wt% Al_2O_3 system can be varied over a range of 340 and 360°C by controlling the content of Al_2O_3 addition in the system.

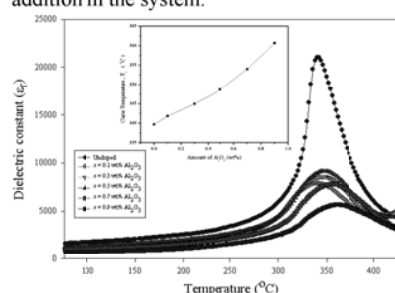


Figure 3 The temperature dependences of the dielectric constant (ϵ_r) at 1 kHz

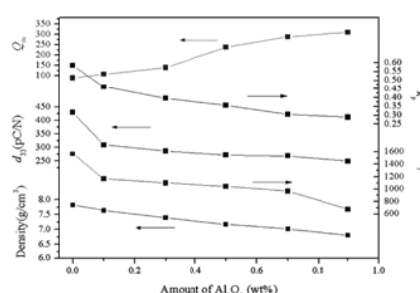


Figure 4. , dielectric constant (ϵ_r), piezoelectric constant (d_{33}), electromechanical coupling factor (k_p) and the mechanical quality factor (Q_m)

Figure 4 shows the changes in density, dielectric constant (ϵ_r), piezoelectric constant (d_{33}), electromechanical coupling factor (k_p) and the mechanical quality factor (Q_m) as a function of the amount of Al_2O_3 addition. With addition of Al_2O_3 , the density, ϵ_r , k_p and d_{33} rapidly decrease. It is well known that the substitutions of acceptor dopant Al ions will lead to the creation of oxygen vacancies, which pin the movement of the ferroelectric domain walls and result in a decrease of ϵ_r , k_p and d_{33} . On the other hand, Q_m rapidly increases with increasing Al_2O_3 content. These observations are in good agreement with previous work by Kulascar *et al.* [10], which reported that in the case of substitution of $3+$ ions for B-sites of the perovskite structure, oxygen vacancies produced by charge neutrality beyond solid solution limit lead to decrease in electromechanical coupling factor, dielectric constant and electrical resistivity, and to increase in mechanical quality factor. Hence, these results clearly indicate that increased Al_2O_3 would degrade piezoelectric properties due to exceeding the solution limit of lattices [11].

The polarization-field (P - E) hysteresis loops of 0.2PZN–0.8PZT + x wt% Al_2O_3 ceramics are shown in Fig. 6. The well-developed and fairly symmetric hysteresis loops with the field are observed for all compositions. To further assess ferroelectric characteristics in Al_2O_3 -modified PZN-PZT ceramics, the ferroelectric parameters, i.e. the remnant polarization (P_r) and the coercive field (E_c), have been extracted from the experimental data and given in Table III. It can be seen clearly that P_r , P_s and E_c decrease with an addition of Al_2O_3 into the PZN–PZT composition [12]. Strain of specimens as function of the electric field is shown in Fig. 7. Decreasing in strain and coercive field with increasing Al_2O_3 content is clearly observed. Finally, the decrease in P_r , E_c , and strain level with Al_2O_3 addition suggests the reduction of the polarization and strain that are achieved during an electric field cycle. These quantities depend directly on the extent of domain boundary motion [9].

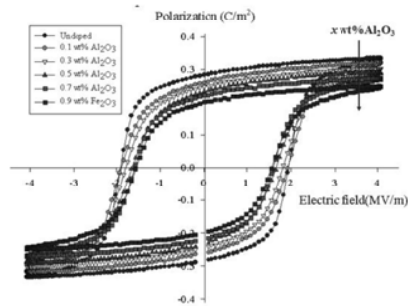


Figure 5 P - E hysteresis loops of 0.2PZN-0.8PZT + x wt% Al_2O_3 ceramics

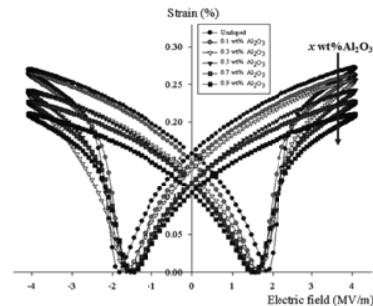


Figure 6. Strain loops of 0.2PZN-0.8PZT + x wt% Al_2O_3 ceramics

Summary

The structure and electrical properties of Al_2O_3 -doped 0.2Pb($\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 -0.8Pb($\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}$) O_3 ceramic, which is the morphotropic phase boundary composition of the PZN-PZT system, are investigated. The addition of Al_2O_3 transformed the crystal structure from coexisting with rhombohedral to purely tetragonal structure. Furthermore, added Al_2O_3 decreases ϵ_r , d_{33} and k_p , but increases Curie temperature and enhances the mechanical quality factor. The P - E and s - E loops demonstrate decreased P_r , strain level, and E_c when addition of Al_2O_3 in PZN-PZT ceramic systems.

Acknowledgment

This work was jointly supported by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE), and the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellent Network, Faculty of Science, Chiang Mai University. Thanks are also extended to Kenji Uchino, ICAT, Penn State University for helpful discussion and use of facility.

References

- [1] Xu Y.: *Ferroelectric Materials and Their Applications* (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1991).
- [2] Uchino K. and Giniewicz J. R.: *Micromechatronics* (Marcel Dekker, New York, 2003).
- [3] Moulson A.J. and Herbert J.M.: *Electroceramics* (2nd ed., Wiley, New York, 2003).
- [4] Tajima K., Hwang H., Sando M. and Niihara K.: J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 19 (1999), p. 1179.
- [5] Sternitzke M.: J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 17 (1997), p.1061.
- [6] IEEE Standard on Piezoelectricity: *IEEE Standard 176-1978*. Institute of Electrical and Electronic Engineers, New York, 1978.
- [7] Shannon R. D.: Acta Crystal. A. Vol. 32 (1976), p. 751.
- [8] Fang J.X. and Yin Z. W.: *Physics of Dielectric* (Science Press, Beijing, 1989)
- [9] Atkin R. B., and Fularath R. M.: J. Am. Ceram. Soc. Vol. 54 (1971), p. 265.
- [10] Kulascar F.: J. Am. Ceram. Soc. Vol. 42 (1959), p. 343.
- [11] Kim Y.-M., Kim J.-C., Ur S.-C. and Kim H.-H.: J. Electroceram. Vol. 16 (2006), p. 347.
- [12] Iijima T., HeG., Wang Z., Isuboi H., Hiyama K. and Okada M.: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39 (2000), p. 5426.
- [13] Yimnirun R., Ananta, S Ngamjarujana A, and Wongsanmai S.: Appl. Phys. A. Vol. 81 (2005), p. 1227.



Effect of Addition of CuO and Bi₂O₃ on Low Temperature Sintering of Pb(Zr,Ti)O₃ - PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃ - Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Based Ceramics

Athipong Ngamjarurojana

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

Author for correspondence; e-mail: ngamjarurojana@yahoo.com

Received: 15 December 2008

Accepted: 2 January 2009.

ABSTRACT

In this study, in order to develop low-temperature-sintering ceramics for a multilayer piezoelectric transformer application, we explored CuO and Bi₂O₃ as sintering aids Pb(Zr,Ti)O₃-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PZT-PZN-PNN) based ceramics with excellent piezoelectric and dielectric properties such as $d_{33} \sim 347$ pC/N, $k_p \sim 0.57$, and $Q_m \sim 1469$. The addition of CuO decreased the sintering temperature through the formation of a liquid phase. However, the piezoelectric properties of the CuO-added ceramics sintered below 900 °C were lower than the desired values. The additional Bi₂O₃ resulted in a significant improvement in the piezoelectric properties. At the sintering temperature of 900 °C, the electromechanical coupling factor (k_p), piezoelectric constant (d_{33}), mechanical quality factor (Q_m) of PZT-PZN-PNN composition ceramics with addition of 0.5 wt% CuO and 0.5 wt% Bi₂O₃ showed the optimal value of 0.56, 350 pC/N, and 1042, respectively. These values indicated that the newly developed composition may be suitable for multilayer piezoelectric transformer application.

Keywords: low temperature sintering, piezoelectric transformer and sintering aids.

1. INTRODUCTION

A high-electric field and high-vibration level are required for high power piezoelectric devices associated with significant heat generation such as piezoelectric actuators, ultrasonic motors, and piezoelectric transformers. The materials for these applications should have compromised characteristics between hard and soft piezoelectrics, implying high electro-mechanical coupling factor (k) and piezoelectric constant (d) with high mechanical quality factor (Q_m) [1]. However,

the sintering temperature of lead zirconate titanate (PZT)-based high-power compositions is usually too high, approximately 1200 °C, to use base metal electrodes such as Ag and Cu. Therefore Ag/Pd alloy is generally used as the electrode to suppress the migration of Ag into the ceramics at high temperature. However, Pd metal is very expensive. Consequently, lowering of the sintering temperature of piezoelectric ceramics is essential for the fabrication of cost-effective

multilayer piezoelectric devices. Furthermore, low temperature sintering can provide advantages such as compatibility with low temperature cofired ceramics (LTCC), the reduction of energy consumption, and the reduced PbO volatilization.

Previously, various techniques were employed to obtain the low temperature sinterable PZT composition. The addition of dopants, which improves solid-state sintering, and the addition of oxides and compounds, which have low melting points for liquid-phase sintering are the most popular methods [2-4]. The other processes such as sintering in an inert atmosphere followed by hot pressing [5], use of fine starting powders [6] are not generally used due to their expensive, complicate and laborious procedure.

Some of the oxides and compounds that have been used for assisting liquid-phase sintering are $\text{BiFeO}_3 + \text{Ba}(\text{Cu}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ [7], $\text{Li}_2\text{Co}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CdCO}_3$ [8], LiBiO_2 (melting temperature of 700°C) [9], $4\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ [10], $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ [4], and $\text{PbO} + \text{CuO}$ [11]. Even though these techniques were able to obtain dense ceramics at low sintering temperature, piezoelectric properties were not satisfactory enough to be used in industry. In the initial and middle sintering stages, low temperature sintering aids form a liquid phase and promote densification, but in the final sintering stage, additives enter into a lattice, and eventually affect the dielectric and piezoelectric properties.

Previously, we developed the Sb, Li and Mn substituted $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics with excellent dielectric and piezoelectric properties when sintered at 1200°C [12]. The aim of this study was to lower the sintering temperature of this composition for providing Ag or Cu cofiring compatible high-power piezoelectric ceramics, aiming at layered structure piezoelectric actuators and

transformer applications. We therefore investigated the effect of CuO and Bi_2O_3 addition in the Sb, Li and Mn substituted $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics as a solution for low temperature sinterable high power ceramics.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The specimens studied in this research were fabricated according to the formula: $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3 - 0.2\text{Pb} [0.7\{0.7(\text{Zn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_{1/3}(\text{Nb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1})_{2/3} - 0.3\text{Li}_{1/4}(\text{Nb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1})_{3/4}\} - 0.3\text{Mn}_{1/3}(\text{Nb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1})_{2/3}] \text{O}_3 + x \text{ wt}\% \text{CuO} + y \text{ wt}\% \text{Bi}_2\text{O}_3$, called PZT-PZN-PNN based compositions, where $x=0.1\sim0.5$; $y=0\sim0.5$, respectively. Raw materials of PbO , ZrO_2 , TiO_2 , ZnO , NiO , Nb_2O_5 , Sb_2O_3 , Li_2CO_3 , MnO_2 , CuO and Bi_2O_3 with $>99\%$ purity were used to prepare samples by a conventional ceramic sintering process. The obtained mixture was ball-milled using zirconia ball media with isopropanol as a medium in a polyethylene jar for 24 h. The mixed slurry was dried and calcined at 750°C for 2 h. The calcined powders were ball-milled again with additives and consolidated into disks of 12.5 mm diameter and rectangular plates using isostatic pressing about 150 MPa. PbO-rich atmosphere sintering of the ceramics was performed in a high-purity alumina crucible at the temperature of $850\text{-}900^\circ\text{C}$ for 2 h. The crystal structure and symmetry of the sintered bodies were examined by X-ray diffraction (XRD) and sintered densities were measured by the Archimedes method. Electrode (Dupont, QS 171) was printed on the lapped surfaces for electrode. The electrode specimens were poled in silicone oil at 150°C by applying a d.c. field of 3 kV/mm for 30min. The piezoelectric constant (d_{33}) was measured using a quasi-static piezoelectric d_{33} meter (Model ZJ-3d, Institute of Acoustics Academic Sinica, China). The planar coupling coefficient (k_p) and the mechanical quality factor (Q_m) were

determined by the resonance and anti-resonance technique using an impedance analyzer (Model HP4294A, Hewlett-Packard, CA). All ceramics were characterized as described in Figure 1.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Effect of CuO Addition

Initially, the effect of the addition of CuO on PZT-PZN-PNN based ceramics. The sintering temperature of all the specimens was

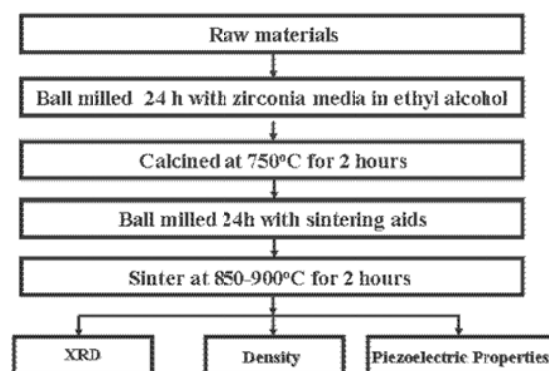


Figure 1. Diagram of experimental procedure on ceramics.

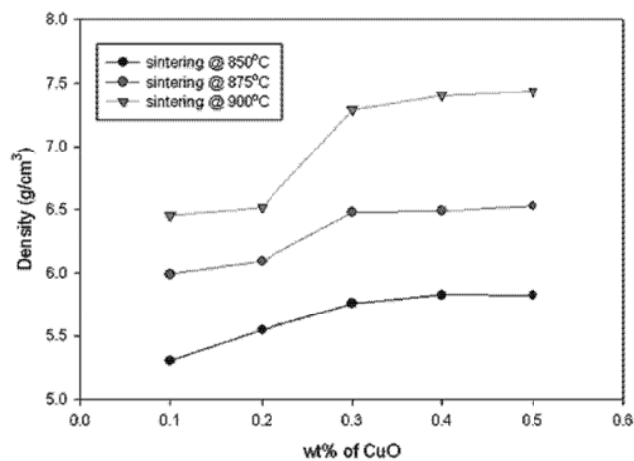


Figure 2. Density in different sintering temperature in PZT-PZN-PNN based compositions + x wt% CuO ceramics.

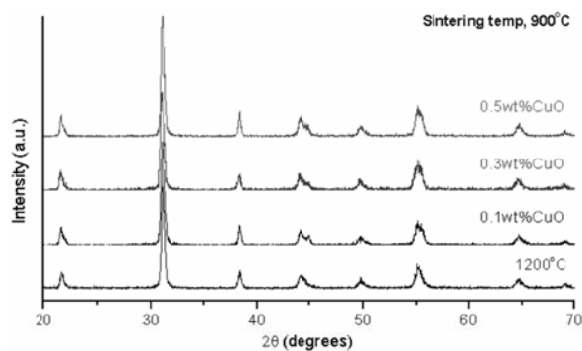


Figure 3. XRD patterns of the samples sintered 900°C for 2h in PZT-PZN-PNN based compositions + x wt% CuO ceramics.

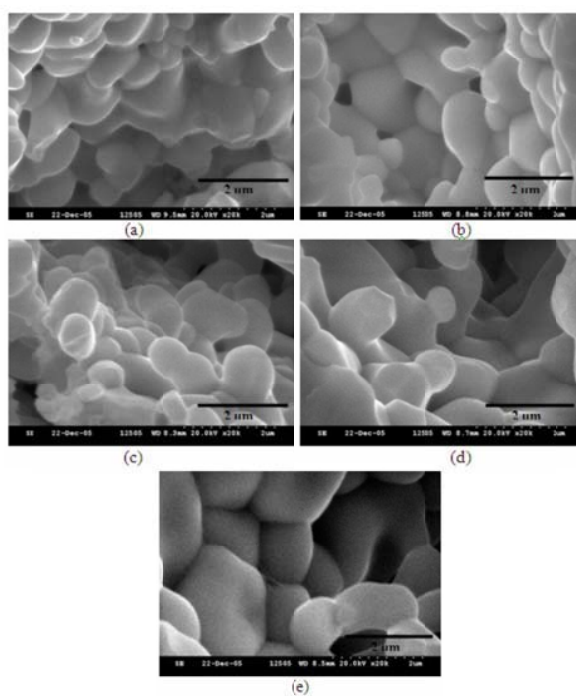


Figure 4. SEM images of the samples sintered at 900°C for 2h in PZT-PZN-PNN based compositions + x wt% CuO ceramics : (a) x=0.1, (b) x=0.2, (c) x=0.3 (d) x=0.4 and (e) x=0.5.