



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ : อิทธิพลของลักษณะเฉพาะเชิงพื้นที่ผิวต่อสมบัติทางไฟฟ้าของ
วัสดุฉนวนในกลุ่มเพอร์รอฟสไกต์ฟิโซเซรามิก

โดย อาจารย์ ดร. ละอองนวล ศรีสมบัติ และคณะ

เดือน ปี ที่เสร็จโครงการ มีนาคม 2554

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ : อิทธิพลของลักษณะเฉพาะเชิงพื้นที่ต่อสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุฉลาดในกลุ่มเพอร์รอฟสไกต์พิกโซเซรามิก

คณะผู้วิจัย

อ.ดร. ละอองนวล ศรีสมบัติ	ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ผศ.ดร. รัตติกร ยิ้มนิรัญ	สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
รศ. ดร. สุพล อนันตา	ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา
และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

รายงานฉบับนี้เป็นการรายงานฉบับสมบูรณ์โครงการวิจัย เรื่อง อิทธิพลของลักษณะเฉพาะเชิงพื้นผิวต่อสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุฉนวนในกลุ่มเพอร์รอฟสไกต์ฟิโซเซรามิก ซึ่งทางผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา(สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ได้ให้การสนับสนุนงานวิจัยทุนพัฒนาศักยภาพการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ประจำปี พ.ศ. 2552 ขอขอบคุณ ผศ.ดร. รัตติกร ยัมนิริฐ และ รศ.ดร. สุพล อนันดา ที่ปรึกษาโครงการที่ได้ให้การสนับสนุนและคำแนะนำในทุกด้านเพื่อช่วยให้อาชีพนักวิจัยของผู้วิจัยเริ่มต้นได้ ขอขอบคุณภาควิชาเคมี ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ อุปกรณ์และสถานที่ และขอขอบคุณ Prof. T. Randall Lee จาก University of Houston ที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิจัย XPS ทำให้สามารถดำเนินการวิจัยจนมีความก้าวหน้าได้ผลดีตามแผนดำเนินการวิจัย

(อาจารย์ ดร. ละอองนวล ศรีสมบัติ)

ผู้วิจัย

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5280012

ชื่อโครงการ : อิทธิพลของลักษณะเฉพาะเชิงพื้นผิวต่อสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุฉนวนในกลุ่ม
เพอร์รอฟสไกต์พีโซเซรามิก

ชื่อนักวิจัย : อาจารย์ ดร. ละอองนวล ศรีสมบัติ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รัตติกกร ยัมนิริญ

สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รองศาสตราจารย์ ดร. สุกุล อนันตา

ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

E-mail Address : slaongnuan@yahoo.com

ระยะเวลาโครงการ : 16 มีนาคม 2552 ถึง 15 มีนาคม 2554

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการประดิษฐ์สารเซรามิกเพอร์โรอิเล็กทริกเลดนิเกิลไนโอเบต สูตร $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PNN ด้วยเทคนิคการดัดแปลงการผสมออกไซด์แบบใช้สารตั้งต้นประเภท B-site และของสารพีโซเซรามิก BaTiO_3 หรือ BT ที่เจือด้วยสารออกไซด์มากกว่าหนึ่งชนิดพร้อมกัน คือ Fe_2O_3 และ Nb_2O_5 แล้วจึงทำการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของสารเซรามิกเหล่านี้ด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ร่วมกับเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) ซึ่งจากผลการตรวจสอบชิ้นงานเซรามิก PNN ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRD พบว่าเป็นเฟสเพอร์รอฟสไกต์บริสุทธิ์ สูตร $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ และเมื่อทำการตรวจสอบชิ้นงานด้วยการใช้เทคนิค XPS ในช่วงพลังงานยึดเหนี่ยวที่แคบของแต่ละธาตุองค์ประกอบพบว่า ในกรณีของ Pb, Ni และ Nb นั้นแต่ละธาตุจะมีเพียงส่วนประกอบชนิดเดียวเท่านั้น ในขณะที่ในกรณีของออกซิเจนนั้นพบว่ามีสองส่วนประกอบ ส่วนประกอบแรกนั้นเป็นออกซิเจนที่เป็นองค์ประกอบหลักในเซรามิก PNN และส่วนประกอบที่สองเป็นออกซิเจนจากสิ่งเจือปนที่อยู่ในรูปของไฮดรอกไซด์ ในส่วนของ BT พบว่าเมื่อมีการเจือสาร Fe_2O_3 และ Nb_2O_5 ทำให้พลังงานยึดเหนี่ยวของ Ti แสดงลักษณะมากกว่าหนึ่งออกซิเดชันสเตต โดยที่ BT ที่ไม่มีการเจือด้วยสารอื่นนั้นแสดงองค์ประกอบของ Ti องค์ประกอบเดียวเท่านั้น จากค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ Ti แสดงให้เห็นว่า Ti มีหนึ่งออกซิเดชันสเตตเมื่อมีการเจือสาร ในขณะที่พลังงานยึดเหนี่ยวของ Ba และ ออกซิเจนไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง สมบัติทางไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปเมื่อมีการเจือด้วยสารออกไซด์อาจเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงออกซิเดชันของ Ti น่าจะเป็นสาเหตุของการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิก BT

คำสำคัญ: เพอร์โรอิเล็กทริก, เลดนิเกิลไนโอเบต, แบเรียมไททาเนต

Abstract

Project Code : MRG5280012

Project Title: Effect of Surface Characteristics on Electrical Properties of Smart Perovskite Piezoceramic Materials

Investigators: Dr. Laongnuan Srisombat

Department of Chemistry, 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 : slaongnuan@yahoo.com

Project Period: March 16, 2009 to March 15, 2011

In this research, lead nickel niobate $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ or PNN ferroelectric ceramics have been fabricated from a modified mix-oxide B-site precursor technique and BaTiO_3 doped with Fe_2O_3 and Nb_2O_5 has been prepared by conventional mixed oxide method. In order to determine the chemical composition of these samples, a combination between X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques has been performed. XRD analysis revealed that the PNN ceramics consist of pure perovskite $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ phase. The narrow-scan XPS spectra of each element indicate that Pb, Ni and Nb compose of a single component which is assigned to the component in the perovskite structure. The narrow-scan XPS spectrum of oxygen composes of two components. The first component is assigned to the oxygen in the perovskite structure while the second component is assigned to contamination in the ceramics in the form of hydroxyl species. XPS study of BT doped with Fe_2O_3 and Nb_2O_5 showed that the binding energy of Ti indicates more than one component of Ti presented in doped BT while that of undoped BT ceramics show only one component. This might response for the change of electrical property of doped BT.

Keywords: Ferroelectrics, Lead Magnesium Niobate, Barium Titanate, X-ray photoelectron spectroscopy.

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกอ. และ สกว.

บทความวิชาการที่ได้อบรมหรือเสนอเพื่อตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (International publications) ที่จัดอยู่ในฐานข้อมูล ISI หรือ Scopus จำนวน 6 เรื่อง โดยเป็นผู้วิจัยหลัก 4 เรื่องดังนี้

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ (แสดงในภาคผนวก)

1. **Srisombat, L.**; Khamman, O.; Yimmirun, R.; Ananta, S.; Lee, T. R. Phase and Chemical Characterization of Perovskite Lead Nickel Niobate Ceramics Fabricated via a Columbite Precursor Method, *Chiang Mai J. Sci.* **2009**, 36, 69. **ไม่มี impact factor อยู่ใน Scopus**
2. **Srisombat, L.**; Khamman, O.; Yimmirun, R.; Ananta, S.; Lee, T. R. XPS Characterization of Perovskite Relaxor PNN Ceramics Prepared by Corundum Precursor Method, *Key Eng. Mater.* **2010**, 421-422, 415. **มี impact factor 0.224**
3. **Srisombat, L.**; Ananta, S.; Lee, T. R.; Yimnirun, R. Chemical Changes of PNN Ceramics Induced by Ion Bombardment and Characterized by X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Curr. Appl. Phys.* **2011**, doi:10.1016/jcap.2011.01.013. . Impact factor: 1.586
4. **Srisombat, L.**; Ngamjarrojana, A.; Yimnirun, R.; Ananta, S. Surface Characterization of PZN Ceramics Prepared by a Columbite B-site Precursor, *Ferroelectrics* **2010**, 405(1), 76. Impact factor: 0.447

โดยเป็นผู้วิจัยร่วม

1. Dechakupt, T.; Tangsritrakul, J.; Unruan, M.; Ketsuwan, P.; **Srisombat, L.**; Ananta, S.; Yimnirun, R. Electrical and Aging Properties of Doped Barium Titanate Ceramics, *Ferroelectrics* **2010**, 403(1), 97. Impact factor: 0.447
2. Ngamjarrojana, A.; Srisombat, L.; Yimnirun, R.; Ananta, S. Extend X-ray Absorption Fine Structure and X-ray Diffraction Studies of Mn-Doped PZN-PZT Ceramics, *Ferroelectrics* 2010, 405(1), 50. Impact factor: 0.447

การเชื่อมโยงทางวิชาการอื่น ๆ ทั้งในและต่างประเทศ

นอกจาก ผศ.ดร. รัตติกร ยี่มนิรันฎ และ รศ.ดร. สุปล อนันตา ผู้เป็นนักวิจัย ที่ปรึกษา ยังมีความร่วมมือกับ อ.ดร.อรรณณ คำมัน อ.ดร. ธนาบดี เดชะคุปต์ และ อ.ดร. อธิพงศ์ งามจารุโรจน์ อาจารย์ประจำภาควิชา ฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ในการเตรียมวัสดุเซรามิกและการวัดสมบัติทางไฟฟ้า

อีกทั้งมีความร่วมมือกับอาจารย์ต่างมหาวิทยาลัยภายในและนอกประเทศ ได้แก่

- **อ. ดร. อนุรักษ์ ประสาทเขตร์การ** อาจารย์ประจำสาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร วิทยาเขต พะเยา
- **อ. ดร. เรวดี วงศ์มณีรุ่ง** อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัย มหาวิทยาลัยแม่โจ้
- **Prof. T. Randall Lee**, University of Houston, Texas, USA for (XPS measurement and discussion)

Executive Summary

1. ที่มาและความสำคัญของปัญหา

สารเซรามิกพิโซอิเล็กทริก (piezoelectrics) หรือที่นิยมเรียกกันว่า สารพิโซเซรามิก (piezoceramics) ถูกจัดให้อยู่ในกลุ่มของวัสดุฉลาดที่มีการนำไปประยุกต์ใช้ในงานทางด้านวัสดุชิ้นส่วนอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์กันอย่างแพร่หลาย ซึ่งโดยส่วนใหญ่แล้วสารเซรามิกเหล่านี้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) โดยมีทั้งแบบเพอโรฟสไกต์อย่างง่าย (simple perovskite: สูตร ABO_3) เช่น $BaTiO_3$ และ $PbTiO_3$ เป็นต้น และแบบเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน (complex perovskite: สูตร $(A,A')(B,B')O_3$) เช่น $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ และ $(Ba,Sr)TiO_3$ เป็นต้น [1-3] นอกจากสมบัติพิโซอิเล็กทริกที่ใช้ในการบ่งบอกถึงประสิทธิภาพของวัสดุในการแปลงพลังงานระหว่างพลังงานไฟฟ้ากับพลังงานกลแล้ว สมบัติที่สำคัญที่นิยมทำการศึกษาวิจัยกันมาก ก็คือ สมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric properties) ซึ่งเมื่อพิจารณาจากพฤติกรรมการเปลี่ยนสถานะของเฟสและการตอบสนองต่อความถี่ของสัญญาณไฟฟ้า ก็จะสามารถทำการจัดแบ่งสารเซรามิกเหล่านี้ออกเป็น 2 ประเภท คือ normal ferroelectrics และ relaxor ferroelectrics ซึ่งสารในกลุ่มแรกจะมีการเปลี่ยนสถานะของเฟสเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว (sharp phase-transition) บริเวณอุณหภูมิคูรี (Curie temperature: T_C) และมีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงไปตามความถี่ ในขณะที่สารในกลุ่มที่สองจะแสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนสถานะของเฟสแบบช้าๆ และแผ่ออกเป็นแถบกว้าง (diffuse and disperse phase-transition) และที่สำคัญ ต้องแสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงสมบัติไดอิเล็กทริก (ทั้งค่า dielectric constant และ ค่า dielectric loss) ไปตามความถี่ ในลักษณะที่คล้ายคลึงกันอย่างชัดเจน [1,4] ตัวอย่างของสารเซรามิกเพอโรฟสไกต์ในกลุ่ม normal ferroelectrics ที่สำคัญ ได้แก่ $BaTiO_3$ หรือ BT และ $Pb(Zr,Ti)O_3$ หรือ PZT ซึ่งถูกจัดให้เป็นต้นแบบของสารพิโซอิเล็กทริก สำหรับตัวอย่างของสารเซรามิกเพอโรฟสไกต์ในกลุ่ม relaxor ferroelectrics ที่สำคัญ ได้แก่ $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PMN, $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PNN และ $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PZN เป็นต้น [1-4]

สำหรับสารเพอโรฟสไกต์ในกลุ่ม relaxor ferroelectrics ที่มีตะกั่วและไนโอเบียมเป็นองค์ประกอบหลัก ดังที่ได้กล่าวมาในเบื้องต้นนั้น มีสูตรทั่วไปคือ $Pb(B, Nb)O_3$ โดย B เป็นแคตไอออนชนิดที่มีเวเลนซ์ค่าน้อย (เช่น Mg^{2+} , Ni^{2+} และ Zn^{2+} เป็นต้น) และถือได้ว่าเป็นหนึ่งในวัสดุฉลาดชนิดที่ได้รับความนิยมสูงมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบหลายชั้น (multilayer capacitors หรือ MLC) อุปกรณ์ชุดคู่ควบไฟฟ้าเชิงกล (electro-mechanical coupling devices) และตัวขับเคลื่อน (actuators) เป็นต้น [1,5] อย่างไรก็ตาม สาร relaxor ferroelectrics กลุ่มนี้ก็ยังมีความท้าทายหรือปัญหาที่ก่อให้เกิดประเด็นในการค้นคว้าวิจัยที่สำคัญมาก ก็คือ ปัญหาในเรื่องของการควบคุมปริมาณสารสัมพัทธ์ของสาร

เป้าหมายในกระบวนการผลิต ทั้งในขั้นตอนการสังเคราะห์ผงและในการประดิษฐ์เป็นเซรามิก [6,7] เนื่องจากในการสังเคราะห์ผงสารเพอร์รอฟสไกต์ relaxor ferroelectrics มักจะพบกับปัญหาการเกิดเฟสไฟโรคลอร์ (เฟสที่ไม่ต้องการ) ซึ่งมีเสถียรภาพสูงกว่าปะปนอยู่กับเฟสเพอร์รอฟสไกต์ของสารเป้าหมายอยู่เสมอ ส่วนปัญหาสำคัญๆในขั้นตอนการประดิษฐ์เป็นเซรามิก ก็คือ การที่สารเหล่านี้มีสมบัติไดอิเล็กทริกที่แปรเปลี่ยนไปตามการเปลี่ยนแปลงของเงื่อนไขในการเผาซินเตอร์ได้ค่อนข้างมาก และต้องมีการควบคุมบรรยากาศในการเผาที่อุณหภูมิสูงๆเพื่อป้องกันปัญหาเรื่องการเกิด PbO-loss ที่มักจะนำไปสู่การเกิดเฟสแปลกปลอมรวมทั้งเฟสไฟโรคลอร์ที่สามารถส่งผลเสียต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกได้อย่างรุนแรง เป็นต้น [6-10] และเป็นที่น่าสังเกตว่า ความแปรปรวนของเฟสหรือองค์ประกอบทางเคมีที่กล่าวถึงนี้ล้วนได้มาจากการใช้เทคนิค X-ray diffraction เป็นหลัก ข้อมูลที่ได้ส่วนใหญ่จึงเป็นลักษณะเฉพาะเชิงเนื้อใน (bulk characteristic) ในขณะที่ข้อมูลของลักษณะเฉพาะเชิงพื้นผิวซึ่งสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ง่ายกว่าเนื้อในมากและมีความเกี่ยวข้องกับพฤติกรรมทางไฟฟ้าของสารเซรามิกเหล่านี้ไม่ยิ่งหย่อนไปกว่ากัน ยังมีปรากฏอยู่น้อยมาก โครงการวิจัยนี้จึงมีการกำหนดทิศทางการวิจัยในปีแรกให้ครอบคลุมถึงประเด็นดังกล่าวโดยมุ่งแก้ไขปัญหาหรือตอบคำถามสำคัญ 2 ข้อที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการผลิตสารเหล่านี้ ก็คือ

1) สารแปลกปลอมรวมทั้งเฟสไฟโรคลอร์ที่เกิดขึ้นนั้นส่วนใหญ่มีการกระจุกตัวอยู่ที่บริเวณพื้นผิวหน้าของชิ้นงานหรือว่ามีการกระจายไปทั่วทั้งเนื้อสาร ปริมาณสารสัมพัทธ์ขององค์ประกอบทางเคมีที่บริเวณผิวหน้าและภายในเนื้อของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์มีความแตกต่างกันหรือไม่ มากน้อยเพียงใด และสิ่งเหล่านี้มีอิทธิพลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของผลิตภัณฑ์อย่างไรบ้าง

2) เทคนิคการเตรียมแบบ columbite B-site precursor ที่นิยมใช้กับสารในกลุ่มนี้มีผลต่อลักษณะเฉพาะเชิงพื้นผิวของเซรามิกที่ผลิตได้หรือไม่ อย่างไร เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีเตรียมจากกระบวนการแบบดั้งเดิม

โดยในโครงการวิจัยนี้ได้เลือกสาร PNN มาเป็นตัวแทนของสารในกลุ่ม perovskite relaxor ferroelectrics สำหรับการศึกษาวิจัย ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีในวงการนี้ว่าเป็นสารที่เตรียมได้ความบริสุทธิ์ยากกว่าสาร PMN ที่มีการศึกษาวิจัยกันอย่างแพร่หลาย [4-10] เลดนิคเกิลไนโอเบต สูตร $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PNN นั้น เป็นสารที่มีอุณหภูมิคูรีต่ำกว่าสาร PMN มาก ($T_C \sim -110^\circ\text{C}$) มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่ความถี่ 1 kHz ประมาณ 3500 [10] เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีของสาร PMN แล้วถือได้ว่า PNN เป็นสารที่มีการศึกษาวิจัยกันน้อยมาก แต่อย่างไรก็ตาม ในปัจจุบันสาร PNN ก็กำลังเป็นที่สนใจในเชิงวิชาการเพิ่มมากขึ้น [11-14] เพราะความที่มีข้อมูลการวิจัยอยู่น้อย จึงมีประเด็นให้ทำการศึกษาวิจัยอยู่มากมายและนอกจากนี้ก็ยังถูกนำไปใช้เป็นสารองค์ประกอบร่วมกับสารชนิดอื่นๆ เช่น PMN-PNN-PZT, PMW-PT-PNN และ PMN-PNN-PZN-PT เพื่อทำเป็น ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบหลายชั้น อัลตราโซนิกทรานสดิวเซอร์ อุปกรณ์ตรวจวินิจฉัยทาง

การแพทย์และตัวขับเคลื่อน [11-15] สำหรับประเด็นปัญหาสำคัญที่เกี่ยวข้องกับการนำสาร PNN ไปใช้ ก็คือ เรื่องการเตรียมสาร PNN ให้มีความบริสุทธิ์สูงนั้นกระทำไดยาก (มีบางกลุ่มรายงานว่าเตรียมไดยากกว่าสาร PMN มาก [7]) เนื่องจากมักจะพบเฟสแปลกปลอม (เช่น NiO, PbO หรือ Pb₃O₄) และเฟสไพโรคลออร์ (เช่น Pb₃Nb₄O₁₃) ปะปนอยู่และส่งผลในแง่ลบต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกคล้ายกันกับที่พบในกรณีของสาร PMN [16-19] ถึงแม้จะมีการพัฒนาเทคนิคการเตรียมสาร PNN ให้มีความบริสุทธิ์สูงขึ้นด้วยการดัดแปลงเทคนิค columbite B-site precursor มาใช้ โดยทำการสังเคราะห์สาร NiNb₂O₆ ขึ้นมาก่อนแล้วจึงนำไปใช้เป็นสารตัวกลางเพื่อทำปฏิกิริยากับ PbO ต่อในภายหลัง [17-20] แต่งานวิจัยเหล่านี้ก็ให้ผลที่ยังขัดแย้งกันอยู่มากและก็ยังคลุมเครืออยู่ในขณะนี้ นอกจากนี้งานวิจัยที่เน้นเรื่องการตรวจสอบลักษณะเฉพาะเชิงพื้นผิวของสาร PNN ทั้งที่เตรียมด้วยเทคนิคแบบดั้งเดิมและเทคนิค columbite B-site precursor ก็ยังไม่พบว่าเคยมีปรากฏในวารสารทางวิชาการระดับสากลมาก่อน ในขณะที่กรณีของสาร PMN, PMnN และ PZN เริ่มมีงานวิจัยในลักษณะนี้ปรากฏออกมาบ้างแล้ว [21-23]

สำหรับสารที่เลือกทำการศึกษาตัวถัดมา ก็คือ สารพิโซเซรามิก BaTiO₃ โดยจะใช้เป็นตัวแทนของสารในกลุ่ม perovskite normal ferroelectrics ซึ่งสารตัวนี้ไม่ค่อยมีปัญหาเรื่องการเตรียมให้ได้เฟสเพอร์รอฟสไกต์บริสุทธิ์เหมือนกับในกรณีของสารกลุ่ม PNN แต่มีคุณลักษณะเด่นที่น่าสนใจก็คือ BaTiO₃ นั้น สามารถแสดงสมบัติการเป็นฉนวนหรือว่าเป็นสารกึ่งตัวนำก็ได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การแสดงสมบัติ negative temperature coefficient (NTC) หรือ positive temperature coefficient (PTC) ของความต้านทานไฟฟ้ากับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิที่มีประโยชน์มากสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์พวกเทอร์มิสเตอร์ (Thermistors) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของสารที่เจือลงไป รวมถึงขนาดของเกรนก็มีผลอย่างมากต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสาร [1-3] โดยเป็นที่ทราบกันดีว่า การเติมสารเจือบางชนิด เช่น Y₂O₃ และ MgO [26] ลงไปในสาร BaTiO₃ สามารถยับยั้งการเติบโตของเกรนในระหว่างที่กำลังเกิดการซินเตอร์หรือในทางตรงกันข้าม การเติมสารบางชนิดเช่น NiO [27] ก็สามารถเร่งการเติบโตของเกรนบางเกรนได้ จนทำให้เกิดลักษณะของโครงสร้างจุลภาคแบบ core-shell ขึ้นมา แต่ส่วนมากมักจะพบโครงสร้างจุลภาคแบบ abnormal grain growth หรือ exaggerated grain growth [1,25,26] นอกจากนี้วิธีการเติมสารเจือยังสามารถเหนี่ยวนำให้สาร BaTiO₃ ที่ส่วนใหญ่มักจะเป็นเฟส cubic และ tetragonal [1-3] เปลี่ยนไปเป็นเฟส hexagonal ได้อีกด้วย [25-27] และที่สำคัญกรณีที่มีการเติมสารเจือชนิดที่มีจุดหลอมเหลวต่ำกว่าสาร BaTiO₃ (ซึ่งปกติต้องเผาซินเตอร์ที่ประมาณ 1300 °C [1,2]) ยังสามารถช่วยลดอุณหภูมิเผาซินเตอร์ของระบบลงได้อีกด้วย จึงเป็นการสร้างโอกาสในการผลิตวัสดุประเภท low-temperature co-fired ceramics หรือ พวก LTCC ที่เหมาะสำหรับการพัฒนาไปใช้กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในงานทางด้านไมโครเวฟ [25] โดยในบางกรณีก็พบว่ามีการเผาแบบ liquid-phase sintering เข้ามาเกี่ยวข้องด้วย ซึ่งการ

ลดอุณหภูมิที่จำเป็นต้องใช้ในการเผาเซรามิกเหล่านี้ให้ต่ำลงจะช่วยให้สามารถใช้วัสดุทำขั้วไฟฟ้าราคาถูกได้จึงเป็นการช่วยลดต้นทุนในการผลิตได้อีกทางหนึ่งด้วย

สิ่งที่กล่าวมานี้ล้วนแต่ส่งผลต่อความหลากหลายของสมบัติทางไฟฟ้าที่ผลิตภัณฑ์ BaTiO_3 สามารถแสดงออกมาได้ทั้งสิ้น [24-32] สำหรับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องโดยตรงกับเรื่องของ การศึกษาอิทธิพลของสารเจือต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารพิโซเซรามิกในกลุ่มที่มี BaTiO_3 เป็นหลักนั้น มีปรากฏอยู่อย่างแพร่หลาย แต่ส่วนมากจะเน้นไปที่เรื่องของการศึกษาถึง ความสัมพันธ์ระหว่างชนิดและปริมาณของสารที่เจือกับสมบัติไดอิเล็กทริกของสารชนิดนี้เป็นหลัก [26-32] ทางผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะทำการศึกษาโดยเน้นลงไปที่เรื่องของอิทธิพลจากการเติมสารเจือต่อลักษณะเฉพาะเชิงพื้นผิวของเซรามิกเหล่านี้ดูบ้าง แล้วจึงเชื่อมโยงเข้ากับสมบัติทางไฟฟ้าของสารพิโซเซรามิก BaTiO_3 นอกจากนี้เทคนิคการเติมสารออกไซด์สองชนิด ลงไปในสาร BaTiO_3 พร้อมกันก็เป็นเรื่องใหม่ที่ยังมีงานวิจัยตีพิมพ์อยู่น้อย รวมถึงการศึกษา อิทธิพลของสารเจืออย่าง Nb_2O_5 และ Fe_2O_3 ต่อลักษณะเฉพาะเชิงพื้นผิว โครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของสารพิโซเซรามิก BaTiO_3 ก็ยังไม่มีปรากฏ โดยคาดว่าจะได้ข้อมูลใหม่ๆที่สามารถนำไปใช้ในการพัฒนาแนวทางการวิจัยเพื่อเสริมกับองค์ความรู้พื้นฐานเดิมที่มีอยู่และมีผลสืบเนื่องต่อการนำไปตีพิมพ์เผยแพร่ใช้งานต่อไป เนื่องจากยังไม่มีรายงานผลการศึกษาในประเด็นเหล่านี้มาก่อน

เอกสารอ้างอิง

- [1] A.J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics*, 2nd ed., Wiley-Interscience, Chichester, 2003.
- [2] Y. Xue, *Ferroelectric Materials and Their Applications*, North-Holland, New York, 1991.
- [3] G.H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797 (1999).
- [4] L.E. Cross, *Ferroelectrics*. **151**, 305 (1994).
- [5] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*, Marcel Dekker, New York, 2000.
- [6] M.M.A. Sekar and A. Halliyal, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 380 (1998).
- [7] T.R. Shrout and A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 704 (1987).
- [8] N. Setter and R. Waser, *Acta Mater.* **48**, 151 (2000).
- [9] S.L. Swart and T.R. Shrout, *Mater. Res. Bull.* **17**, 1245 (1982).
- [10] S. Ananta, R. Brydson and N.W. Thomas, *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**, 2315 (2000).
- [11] Y. Jeong, J. Yoo, S. Lee and J. Hong, *Sensor. Actuat. A* **135**, 215 (2007).
- [12] J.S. Pan and X.W. Zhang, *Acta Mater.* **54**, 1343 (2006).

- [13] N. Ichinose, N. Miyamoto and S. Takahashi, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1681 (2004).
- [14] H. Maiwa and S.H. Kim, *Ceram. Int.* **34**, 961 (2008).
- [15] A. Ngamjarujana, S. Ural, S.H. Park, S. Ananta, R. Yimnirun and K. Uchino, *Ceram. Int.* **34**, 705 (2008).
- [16] P.H. Xiang, N. Zhong, X.L. Dong, C.D. Feng and Y.L. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 239 (2005).
- [17] E.F. Alberta and A.S. Bhalla, *Mater. Lett.* **54**, 47 (2002).
- [18] M.M.A. Sekar and A. Halliyal, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 380 (1998).
- [19] C.H. Lu and W.J. Hwang, *Ceram. Int.* **22**, 373 (1996).
- [20] F. Bamiere, K. Benkert, M. Radanielina, C. Schuh and M.J. Hoffmann, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 3613 (2007).
- [21] S.M. Gupta, A.R. Kulkarni, M. Vedpathak and S.K. Kulkarni, *Mat. Sci. Eng. B* **39**, 34 (1996).
- [22] A. Molak, E. Talik, M. Kruczek, M. Paluch, A. Ratuszna and Z. Ujima, *Mat. Sci. Eng. B* **128**, 16 (2006).
- [23] B. Fang, H. Xu and H. Luo, *J. Cryst. Growth.* **310**, 2871 (2008).
- [24] X. Liu, Y. Luo and X. Li, *J. Alloy. Compd.* **459**, 45 (2008).
- [25] H.I. Hsiang, C.S. Hsi, C.C. Huang and S.L. Fu, *J. Alloy. Compd.* **459**, 307 (2008).
- [26] C.H. Kim, K.J. Park, Y.J. Yoon, M.H. Hong, J.O. Hong and K.H. Hur, *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 1213 (2008).
- [27] Y.C. Huang and W.H. Tuan, *Mater. Chem. Phys.* **105**, 320 (2007).
- [28] H.T. Langhammer, T. Müller, R. Bottcher and H.P. Abicht, *Solid State Sci.* **5**, 965 (2003).
- [29] M.H. Lin and H.Y. Lu, *Philos. Mag. A* **81**, 181 (2001).
- [30] D.W. Hahn and Y.H. Han, *Ceram. Int.* **34**, 1341 (2008).
- [31] Y. Luo, X. Liu, X. Li and J. Cheng, *J. Alloy. Compd.* **452**, 397 (2008).
- [32] F. Lin, D. Jiang, X. Ma and W. Shi, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 691 (2008).

2. วัตถุประสงค์

- 2.1 เพื่อศึกษาอิทธิพลของลักษณะเฉพาะเชิงพื้นผิวต่อสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุฉลาดในกลุ่มเพอร์รอฟสไกต์พีโซเซรามิก
- 2.2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของกระบวนการผลิตด้วยเทคนิค *B-site precursor* ต่อลักษณะเฉพาะเชิงพื้นผิว การเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของสารพีโซเซรามิก $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ เปรียบเทียบกับวิธีการเตรียมแบบดั้งเดิม
- 2.3 เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเติมสารออกไซด์ชนิดต่างๆที่มีต่อลักษณะเฉพาะเชิงพื้นผิว การเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของสารพีโซเซรามิก BaTiO_3
- 2.4 เพื่อตีพิมพ์เผยแพร่ผลการวิจัยลงในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ รวมทั้งการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

3. ระเบียบวิธีวิจัย

โครงการวิจัยนี้ประกอบด้วยระเบียบวิธีวิจัย 2 ส่วนหลัก คือ

- [1] การศึกษาถึงอิทธิพลของกระบวนการผลิตด้วยเทคนิค *B-site precursor* ต่อลักษณะเฉพาะเชิงพื้นผิว การเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของสารพีโซเซรามิก $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ เปรียบเทียบกับวิธีการผลิตแบบดั้งเดิม
- [2] การศึกษาถึงอิทธิพลของการเติมสารออกไซด์ชนิดต่างๆ เช่น Fe_2O_3 และ Nb_2O_5 ต่อลักษณะเฉพาะเชิงพื้นผิว การเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของสารพีโซเซรามิก BaTiO_3

โดยมีรายละเอียดของแต่ละส่วนดังนี้

1. ทำการสังเคราะห์สารสูตร $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ด้วยเทคนิค solid-state reaction แบบดั้งเดิม โดยใช้ PbO , NiO และ Nb_2O_5 เป็นสารตั้งต้น (เพื่อใช้เป็นชุดควบคุม)
2. ทำการสังเคราะห์สาร columbite *B-site precursor* สูตร NiNb_2O_6 ด้วยเทคนิค solid-state reaction
3. ทำการสังเคราะห์สารสูตร $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ด้วยเทคนิค *B-site precursor* โดยการนำสาร NiNb_2O_6 (จากข้อ 3) มาใช้เป็นสารตั้งต้น
4. ศึกษาหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์สารในข้อ 8.2-8.4 ได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา ระยะเวลาในการเผา และอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ โดยการตรวจวิเคราะห์สารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่างๆร่วมกัน เช่น TG-DTA, XRD, SEM, TEM, EDX และ laser diffraction เป็นต้น
5. ทำการประดิษฐ์สารเซรามิก $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ จากผงที่เตรียมได้ในข้อ 2 และ 4 ด้วยวิธีการเผาซินเตอร์แบบปกติ (pressureless sintering)

6. ทำการตรวจสอบอิทธิพลของกระบวนการผลิตด้วยเทคนิค *B-site precursor* ต่อลักษณะเฉพาะเชิงพื้นผิว การเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่ได้ เปรียบเทียบกับวิธีการเตรียมแบบดั้งเดิม โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ประเภทต่างๆร่วมกัน เช่น XPS, XRD, SEM, EDX, TEM, dielectric & piezoelectric measurements เป็นต้น
7. เขียนรายงานและเตรียม manuscript เพื่อตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการในระดับนานาชาติ รวมทั้งการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการทั้งในประเทศและต่างประเทศ
8. ทำการสังเคราะห์สารสูตร BaTiO_3 ด้วยเทคนิค solid-state reaction โดยใช้ BaCO_3 และ TiO_2 เป็นสารตั้งต้น (เพื่อใช้เป็นชุดควบคุม)
9. ทำการสังเคราะห์สาร BaTiO_3 ที่มีการเจือด้วยสารออกไซด์ชนิดต่างๆ เช่น Fe_2O_3 และ Nb_2O_5
10. ทำการประดิษฐ์เซรามิกจากผงที่เตรียมได้ในข้อ 8 และ 9 ด้วยวิธีการเผาซินเตอร์แบบปกติ
11. ทำการตรวจสอบอิทธิพลของการเติมสารออกไซด์ Fe_2O_3 และ Nb_2O_5 ต่อลักษณะเฉพาะเชิงพื้นผิว การเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BaTiO_3 โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ประเภทต่างๆร่วมกัน เช่น XPS, XRD, SEM, EDX, TEM, dielectric & piezoelectric measurements เป็นต้น
12. สรุปผลการศึกษาถึงอิทธิพลของลักษณะเฉพาะเชิงพื้นผิวต่อสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุฉลาดในกลุ่มเพอร์รอฟสไกต์พีโซเซรามิก
13. นำองค์ความรู้ที่ได้รับจากการวิจัยไปเผยแพร่ด้วยการตีพิมพ์ลงในวารสารทางวิชาการในระดับนานาชาติ รวมทั้งการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการทั้งในประเทศและต่างประเทศ

ตารางแผนงานวิจัย

แผนดำเนินงาน	ปีที่ 1											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. ศึกษาค้นคว้ารวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง												
2. สั่งซื้อสารเคมีและวัสดุอุปกรณ์ต่างๆ												
3. ทำการสังเคราะห์และตรวจสอบสาร PNN ที่เตรียมโดยใช้ PbO, NiO และ Nb ₂ O ₅ เป็นสารตั้งต้น												
4. ทำการสังเคราะห์และตรวจสอบสาร NiNb ₂ O ₆												
5. ทำการสังเคราะห์และตรวจสอบสาร PNN ที่เตรียมโดยใช้ NiNb ₂ O ₆ เป็นสารตั้งต้น												
6. วิเคราะห์ผลและเขียนรายงานความก้าวหน้า												
7. ทำการประดิษฐ์เซรามิก PNN จากผงในข้อ 3 และ 5 ด้วยวิธีการเผาซินเตอร์แบบปกติ												
8. ตรวจสอบอิทธิพลของกระบวนการผลิตด้วยเทคนิค B-site precursor ต่อลักษณะเฉพาะเชิงพื้นผิว การเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่ได้เปรียบเทียบกับวิธีการเตรียมแบบดั้งเดิม												
9. วิเคราะห์ผล เตรียมต้นฉบับเพื่อส่งตีพิมพ์ เผยแพร่และเขียนรายงานประจำปี 1												

แผนดำเนินงาน	ปีที่ 2											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. ทำการสังเคราะห์และตรวจสอบสาร BaTiO_3 ที่เตรียมโดยใช้ BaCO_3 และ TiO_2 เป็นสารตั้งต้น												
2. ทำการสังเคราะห์และตรวจสอบสาร BaTiO_3 ที่มีการเจือด้วย Fe_2O_3 และ Nb_2O_5												
3. วิเคราะห์ผลและเขียนรายงานความก้าวหน้า												
4. ทำการประดิษฐ์เซรามิกจากผงที่เตรียมได้ในข้อ 10 และ 11 ด้วยวิธีการเผาซินเตอร์แบบปกติ												
5. ตรวจสอบอิทธิพลของการเติมสาร Fe_2O_3 และ Nb_2O_5 ต่อลักษณะเฉพาะเชิงพื้นผิว การเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BaTiO_3												
6. วิเคราะห์ผล เตรียมต้นฉบับเพื่อส่งตีพิมพ์ เผยแพร่และเขียนรายงานฉบับสมบูรณ์												

4. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง และข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

โครงการวิจัยนี้ได้ตรวจสอบพื้นผิวของสารเพอร์โรอิเล็กทริก PNN และ BT ที่มีการเจือด้วยออกไซด์ของเหล็กและไนโอเบียม โดยสารเซรามิก PNN นั้นเตรียมโดยการใช้วิธีมิกซ์ออกไซด์แบบ columbite B-site precursor ในขณะที่สารเซรามิก BT ที่เจือด้วยออกไซด์ของเหล็กและไนโอเบียมเตรียมโดยวิธีการมิกซ์ออกไซด์ดั้งเดิม จากการตรวจสอบพื้นผิวของสารเซรามิกทั้งสองด้วยเทคนิค X-ray photoelectron microscopy พบว่าที่พื้นผิวของเซรามิกทั้งสองจะมีการปนเปื้อนของสารบางตัวโดยพิจารณาได้จากองค์ประกอบของออกซิเจนที่พื้นผิว แต่เมื่อทำการขัดพื้นผิวด้วยกระดาษทรายหรือการทำความสะอาดพื้นผิวด้วยไอออนพบว่าปริมาณองค์ประกอบปนเปื้อนดังกล่าวจะลดลง นอกจากนี้เมื่อตรวจสอบสารเซรามิก BT ที่มีการเจือด้วยออกไซด์ของเหล็กและไนโอเบียมเปรียบเทียบกับสารเซรามิก BT ที่ไม่มีการเจือด้วย BT พบว่าการเจือทำให้ chemical state ของ Ti เปลี่ยนไปจากองค์ประกอบเดี่ยวกลายเป็นสององค์ประกอบ อาจเป็นไปได้ว่าความแตกต่างของสมบัติทางไฟฟ้านั้นเกิดจากสารที่เจือลงไปทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง chemical state ซึ่งคาดว่าเป็นสาเหตุสำคัญประการหนึ่งที่ส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกดังกล่าวเหล่านี้ เมื่อพิจารณาวัสดุทั้งสองระบบโดยภาพรวมพอจะกล่าวได้ว่า ความแปรปรวนขององค์ประกอบทางเคมีที่พื้นผิวของวัสดุ รวมถึงชนิดของเฟสที่ปรากฏล้วนมีสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริก จึงน่าสนใจที่จะทำศึกษาต่อยอดในอนาคตโดยทำการจำลองโดยคอมพิวเตอร์พิจารณาตำแหน่งการแทนที่ของไอออนที่เจือลงไปในสารเซรามิก เพื่อนำไปสู่การอธิบายสมบัติทางไฟฟ้าได้ นอกจากนี้ยังสามารถทำการศึกษาลักษณะเดียวกันกับสารเพอร์โรอิเล็กทริกชนิดอื่นเพื่อสร้างความเข้าใจในสมบัติเชิงพื้นผิวของสารเพอร์โรอิเล็กทริกเพิ่มมากขึ้น

ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

- (I) ศึกษาสารเซรามิก PNN ที่เจือด้วยออกไซด์ของโลหะชนิดต่างๆ
- (II) ศึกษาการจำลองโดยคอมพิวเตอร์ร่วมกับการใช้เทคนิค EXAF เพื่อหาตำแหน่งที่ออกไซด์ของเหล็กและไนโอเบียมเข้าไปในโครงสร้างผลึกของสาร BT
- (III) ศึกษาลักษณะเดียวกันกับสารเพอร์โรอิเล็กทริกชนิดอื่นเพื่อสร้างความเข้าใจในสมบัติเชิงพื้นผิวของสารเพอร์โรอิเล็กทริกเพิ่มมากขึ้น

5. ภาคผนวก

ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์



Phase and Chemical Characterization of Perovskite Lead Nickel Niobate Ceramics Fabricated Via a Columbite Precursor Method

Laongnuan Srisombat* [a], Orawan Khamman [b], Rattikorn Yimnirun [b], Supon Ananta [b], and T. Randall Lee [c]

[a] Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.

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

[c] Department of Chemistry, University of Houston, Houston, TX77204-5003, USA.

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

Received: 1 November 2008

Accepted: 15 December 2008.

ABSTRACT

Perovskite relaxor ferroelectric lead nickel niobate (PNN) ceramics were fabricated by using *B*-site precursor method, in which columbite- NiNb_2O_6 was employed as key precursor. It has been found that optimization of sintering condition can successfully lead to highly dense PNN ceramics. Although XRD analysis revealed that the ceramics consist of pure perovskite phase, significant fluctuation in chemical composition, precipitation of unreacted precursor and the formation of unwanted phases were found via a combination between SEM EDX and XPS techniques.

Keywords: lead nickel niobate, perovskite, columbite precursor, chemical characteristic.

1. INTRODUCTION

Lead nickel niobate, $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ or PNN, is one of the significant Pb-based perovskite relaxor ferroelectric materials which has been widely investigated as potential candidates for electroceramic components such as actuator, transducer, capacitor and sensor applications [1-3]. However, as is well-known, a practical limitation to the utilization of this compound in device applications has been the lack of a simple, reproducible preparation technique for a pure perovskite phase with consistent properties. The formation of perovskite PNN is often accompanied by the occurrence of one or more undesirable phases, which significantly

degrade the overall electrical properties of the materials [4-7]. In order to avoid the formation of unwanted phases, several methods have been introduced [6-10]. So far, the columbite method [4-7], in which prefabricated NiNb_2O_6 is reacted with an appropriate proportion of PbO , has been widely accepted as one of the promising methods for the preparation of phase-pure PNN-based materials. There has been a great deal of interest in the preparation of single phase PNN powders as well as in the sintering and electrical properties of PNN-based ceramics [3-10]. As is well known, Pb-based perovskite relaxor materials prepared by a mixed oxide method have spatial

fluctuations in their chemical compositions. The extent of the fluctuation depends on the characteristics of the starting powders as well as on the processing schedule [4,5,11]. Interestingly, the study of the chemical characteristic i.e. chemical composition/distribution especially at the surface of the PNN ceramics has not been widely reported. Thus, in the present study, an attempt has been made to fabricate and characterize the perovskite PNN ceramics by using a columbite- NiNb_2O_6 B-site precursor method. Their phase formation and chemical composition were examined by using a combination of several chemical characterization techniques including XRD, SEM, EDX and XPS.

2. MATERIALS AND METHODS

$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ powders were synthesized by employing B-site precursors (i.e. columbite-route) mixed oxide synthetic route, as reported earlier [5]. Starting precursors were as follows: PbO (JCPDS file no. 77-1971), NiO (JCPDS file no. 73-1519) and Nb_2O_5 (JCPDS file no. 30-873) (Aldrich, 99% purity). These three oxide powders exhibited an average particle size in the range of 3.0-5.0 μm . First, an intermediate phase of nickel niobate: NiNb_2O_6 was prepared by the solid-state reaction method previously reported [12]. The appropriate amount of PbO was then added to the NiNb_2O_6 , vibro-milled and calcined in closed alumina crucible. All powders were prepared by using a simple mixed oxide method via a rapid-vibro milling technique for 30 min (instead of 2 [5] or 12 h [3]) with corundum media in isopropyl alcohol, as detail described in earlier works [5,11,12]. Columbite-route mixtures were then calcined at 950 °C for 2 h with heating/cooling rates of 10 °C/min [12]. Ceramic fabrication was achieved by adding 3 wt-% polyvinyl alcohol (PVA) binder, prior to pressing as

pellets in a pseudo-uniaxial die press. Each pellet was placed in an alumina crucible together with an atmosphere powder of identical chemical composition [13,14]. After the binder burn out at 500 °C for 1 h, sintering was carried out with constant heating/cooling rates of 5 °C/min at various temperatures (1100-1250 °C) and dwell time (1-2 h) [3,15].

Densities of the final sintered products were measured by using the Archimedes principle. Sintered ceramics were examined by room-temperature X-ray diffraction (XRD, Siemen D-500 diffractometer) using $\text{CuK}\alpha$ radiation to identify the phase formed. The microstructural development was characterized using a scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-840A). Mean grain size of the sintered ceramics was subsequently estimated by employing the linear intercept method [16]. The chemical composition of the ceramic was also elucidated by an energy-dispersive X-ray (EDX) analyzer with an ultra-thin window. EDX spectra were quantified with the virtual standard peaks supplied with the Oxford Instruments eXL software. In order to evaluate the surface chemistry of the sintered PNN ceramics, XPS spectra were collected using a PHI 5700 X-ray photoelectron spectrometer equipped with PHI 04091 neutralizer and a monochromatic Al $\text{K}\alpha$ X-ray source ($h\nu = 1486.7 \text{ eV}$) incident at 90° relative to the axis of a hemispherical energy analyzer. The spectrometer was operated at high resolution with a pass energy of 23.5 eV, a photoelectron takeoff angle of 45° from the surface, and an analyzer spot diameter of 1.1 mm. The base pressure in the chamber during measurement was 1×10^{-9} Torr. After collection of the data, the binding energies were referenced by setting the C 1s binding energy to 284.8 eV. All peaks were fit with respect to spin-orbit splitting.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The X-ray diffraction patterns of columbite-route PNN ceramics sintered at various temperatures for 1 and 2 h are given in Figure 1. (a-c) and 1(e-f), respectively. In general, all XRD patterns show 100% perovskite $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ phase and could be matched with JCPDS file no. 34-103 [17], in agreement with other works [5,7,9]. To a first approximation, this phase has a cubic perovskite-type structure with cell parameter $a = 403$ pm in space group $pm\bar{3}m$ (no. 221). It should be noted that no evidence of either unreacted precursors or pyrochlore-type phases such as $\text{Pb}_{1.45}\text{Nb}_2\text{O}_{6.26}$, $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, and $\text{Pb}_{15}\text{NiNb}_{10}\text{O}_{41}$ has been found here whereas these phases were found

in other works [7,10,18]. Therefore, XRD results clearly show that, in general, the methodology employed in this work provides a simple method for the production of pure perovskite PNN ceramics via a solid-state mixed oxide synthetic route in which columbite- NiNb_2O_6 was employed as key precursor together with the optimized sintering conditions without the addition of PbO and NiO in excess [7-8].

The densification data of all samples is shown in Table 1. It is observed that the density of about 93-96% of the theoretical value can be achieved for the columbite mixed-oxide route PNN ceramics. Density increases as sintering temperature increases from 1100 to 1200 °C, consistent with Alberta

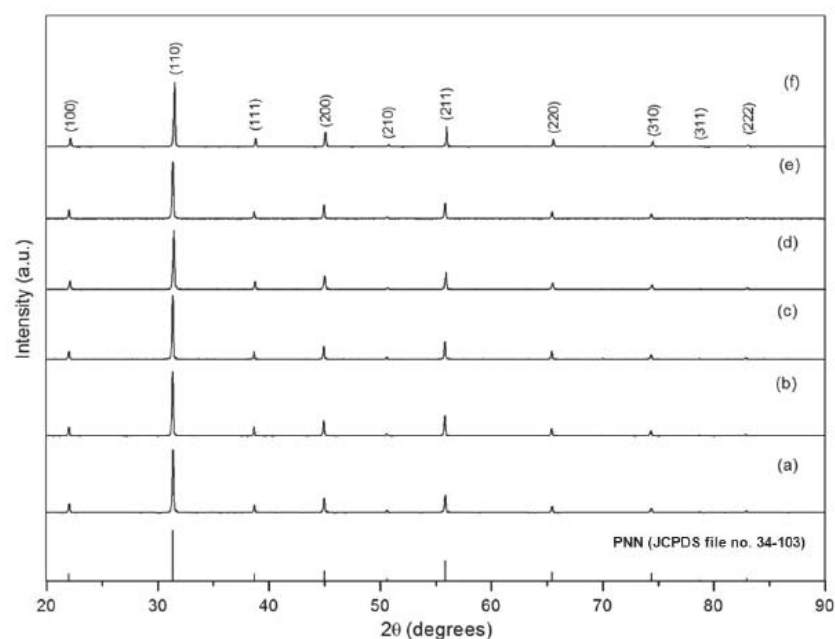


Figure 1. XRD patterns of the columbite-route PNN ceramics sintered for 1 h at (a) 1100, (b) 1150 and (c) 1200 °C, and for 2 h at (d) 1100, (e) 1150 and (f) 1200 °C, with the corresponding JCPDS pattern.

Table 1 Physical properties of the columbite-route PNN ceramics sintered at various conditions.

Sintering condition							
Dwell-time (h)	1			2			
Temperature (°C)	1100	1150	1200	1100	1150	1200	1200 [Ref. 3]
Physical properties							
Relative density (%) ^a	93	94	95	94	95	96	94
Grain size range	0.7-3.3	1.2-5.5	1.5-10	1.2-4.2	1.3-5.0	2.0-13	-
(mean) (μm) ^b	(1.7)	(3.2)	(4.2)	(2.2)	(3.3)	(5.5)	(3.7)
Perovskite phase (%) ^c	100	100	100	100	100	100	100

^a The estimated precision of the relative density is $\pm 0.1\%$.

^b The estimated precision of the grain size is $\pm 10\%$.

^c Calculated from XRD data [11, 12]

and Bhalla [3]. However, further increase in the sintering temperature up to 1250 °C caused the critical damage of the PNN samples (with some melted areas), in contrast to earlier report [3]. This may be attributed to the loss of lead oxide at high sintering temperatures, which is similar to the results found in other Pb-based perovskite systems [14,15,18]. In addition, in the present study, it was found that apart from the sintering temperature, the effect of dwell time was also found to be quite significant for the densification of PNN ceramics (higher density values were observed after longer dwell time applied). Based on the results obtained here, it may be concluded that the optimal sintering condition for the production of columbite-route PNN ceramics with maximum bulk density is 1200 °C for 2 h (in good agreement with other researchers [3,6]), with heating/cooling rates of 5 °C/min.

SEM micrographs of as-fired (i) and fracture (ii) surfaces of columbite-route PNN ceramics sintered at various conditions are compared in Figure 2. The influence of sintering conditions on grain size of these PNN ceramics is also given in Table 1. In general, typical perovskite-type PNN ceramic microstructures consisting of highly dense

grain-packing are observed in both samples and in good agreement with literature [3,6,7]. The grain sizes are in the range of 1.5 to 10 μm, which is slightly lower than those observed in the typical columbite-route PNN ceramics [6,7]. The results also indicate that average grain size tends to increase with sintering temperature and dwell time, as also found in other perovskite materials [13,14,19]. Micrographs of fracture surface (Figure 2(ii)) show highly dense microstructures consisting of equiaxed grains, in agreement with other researchers [7]. The PNN ceramics also have an intergranular fracture mechanism, indicating that the grain boundaries are mechanically weaker than the grains [20], similar to the results previously observed in the relaxor perovskite ceramic systems [4,19].

It should be noted that some minor phases can be found in these micrographs (circled), in particular at the grain boundaries and at the triple point junctions. In general, EDX analysis using a 20 nm probe from a large number of areas of these sintered PNN ceramics confirmed the parent composition to be $\text{Pb}(\text{Ni}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})\text{O}_3$, in agreement with XRD result. However, a combination of SEM and EDX techniques has also demonstrated

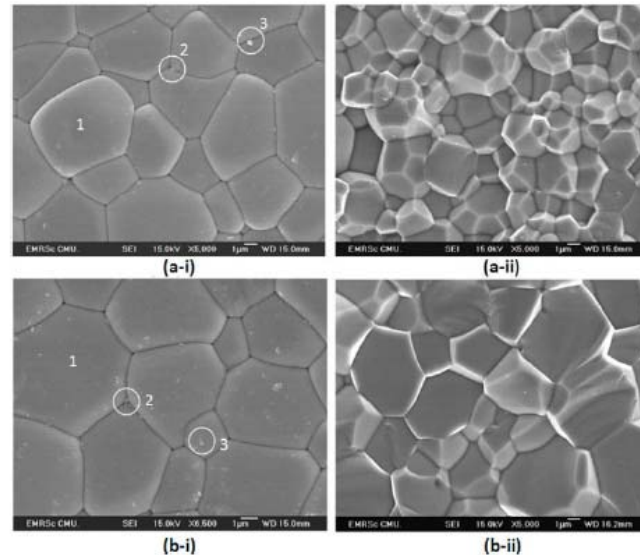


Figure 2. SEM micrographs of (i) as-sintered and (ii) fracture surfaces for columbite-route PNN ceramics sintered for 1 h at (a) 1100 °C and (b) 1200 °C.

that the chemical compositions of the minor phases, neighbouring the parent PNN phase (marked as “1”), are identified as pyrochlore-type $\text{Pb}(\text{Ni}_{0.12}\text{Nb}_{1.66})\text{O}_{3.33}$ (dark area; marked as “2”), and unreacted precursor NiO (bright area; marked as “3”). As expected, based on the SEM-EDX data, it may be concluded that, single-phase perovskite PNN ceramics cannot be straightforwardly fabricated by sintering pure PNN powders derived from a well-known mixed oxide columbite B-site precursor method. However, these minor phases could not be detected by XRD technique (one of the most widely used techniques to characterize ceramics), suggesting low concentration of those components which is consistent with earlier work [9].

So far, the employed characterization techniques explore both the surface and the bulk information. As is well documented, whether the sample is crystalline or not, the nature of the surface is often important.

Is the chemical composition the same throughout the PNN sample, especially at the surface? In connection with this, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) which is one of the most used surface-sensitive techniques [21–25] was adopted to obtaining data on the chemistry and bonding close to the surface. A wide energy range of XPS spectrum of the PNN ceramics (Figure 3) shows all elementary compositions of the PNN compound including the Auger lines. Carbon peak was found in the spectra due to contamination in the samples, which is generally found in ceramic materials [21–23]. The binding energy of all compositions was referred to C 1s line at 284.8 eV. The core levels of Pb, Ni, Nb and O are presented in Figure 4. The line position of $\text{Pb } 4f_{7/2}$ (Figure 4(a)) shows at 138.1 eV, which is consistent with Pb in the $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics [22]. The binding energy of $\text{Ni } 2p_{3/2}$ (Figure 4(b)) is 855.3 eV, which is in good

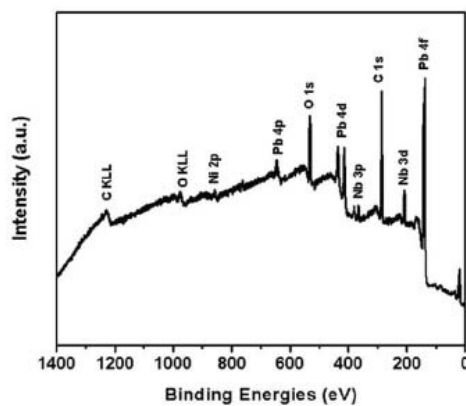


Figure 3. The XPS spectrum measured in the wide energy range of the surface of $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics.

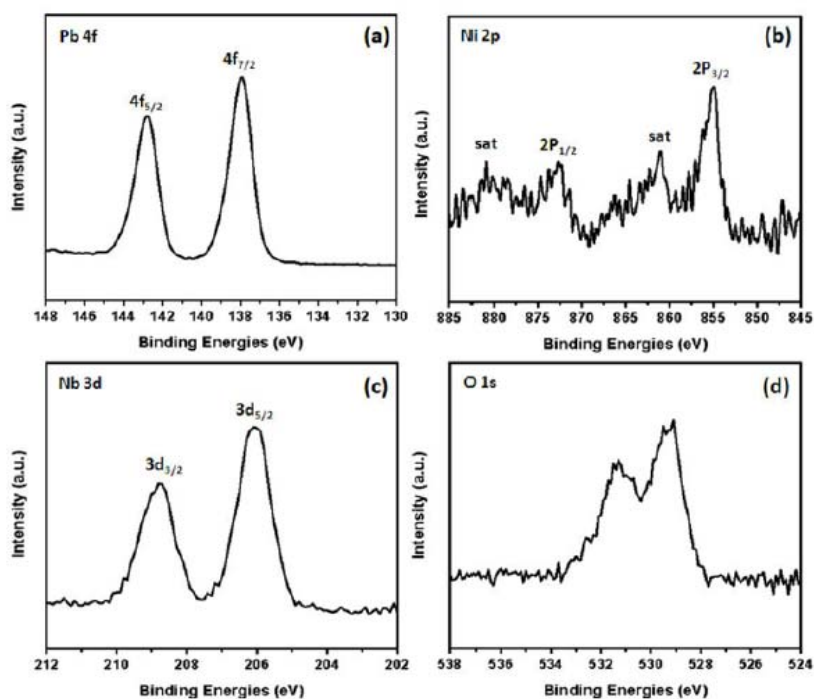


Figure 4. The XPS (a) Pb 4f, (b) Ni 2p, (c) Nb 3d, and (d) O 1s lines of $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics.

agreement with Rivas *et al.* [24]. In the present study, the satellite peaks (sat) of Ni 2p which is the typical characteristic of Ni 2p peak, are also found in the PNN spectrum, as shown in Figure 4(b). From Figure 4(c), it is seen that the binding energy of Nb 3d_{5/2} is 206.4 eV and the spin-orbit splitting is 2.8 eV. The binding energy of Nb 3d here is slightly lower than those obtained from the typical relaxor perovskite Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics (206.8 eV) [25]. This could be attributed to different environment of Nb in the crystal structure. The O 1s core level spectrum of sintered PNN is shown in Figure 4(d) with two peaks, in good agreement with literature [23-26]. The first peak at 529.6 eV is typically assigned to O₂²⁻ and the second peak at 531.6 eV commonly found at the surface of several perovskite ceramics might be attributed to the hydroxyl species [24-26].

To the author's knowledge, the present data are the first results for the surface chemistry analysis of relaxor perovskite PNN ceramics fabricated via a columbite B-site precursor method. The results obtained in this study suggest that a systematic study of the chemical (elemental) distribution for each layer from the ceramic surface deep down into the bulk (chemical depth profile) are further required for better understanding the chemical characteristics and the homogeneity of the well-known mixed-oxide derived PNN ceramics.

4. CONCLUSIONS

Evidence gained from a typical XRD analysis technique revealed that single-phase of perovskite PNN ceramics can be successfully formed by employing a mixed oxide columbite B-site precursor method under optimized sintering conditions. However, fluctuation in chemical composition, precipitation of unreacted precursor and the formation of unwanted

pyrochlore phases different from perovskite PNN especially at the surface were detected by a combination of SEM, EDX and XPS techniques.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), and the Faculty of Science, Chiang Mai University.

REFERENCES

- [1] Ichinose N., Miyamoto N., and Takahashi S., Ultrasonic Transducers with Functionally Graded Piezoelectric Ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004; **24**: 1681-1685.
- [2] Moulson A.J., and Herbert J.M., *Electroceramics*, 2nd Edn., Wiley, Chichester, 2003.
- [3] Alberta E.F., and Bhalla A.S., Low-Temperature Properties of Lead Nickel Niobate Ceramics, *Mater. Lett.*, 2002; **54**: 47-54.
- [4] Shrout T.R., and Halliyal A., Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1987; **66**: 704-711.
- [5] Khamman O., Yimnirun R., and Ananta S., Effect of Niobate B-Site Precursors on Phase Formation and Particle Size of Lead Nickel Niobate Powders, *J. Alloys. Compd.*, 2008; **465**: 522-526.
- [6] Veitch L.C., *Processing Lead Nickel Niobate and Its Dielectric Properties*, BS Thesis, Pennsylvania State University, University Park, PA, 1983.
- [7] Lu C.H., and Hwang H.J., Phasic and Microstructural Developments for Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Prepared by The Columbite Precursor Method, *Ceram. Int.*, 1996; **22**: 373-379.
- [8] Lu C.H., and Wu J.F., Barium Titanate-Added Lead Nickel Niobate Ferroelectrics: Accelerated Perovskite Formation and Dielectric Properties, *J. Mater. Res.*, 1996; **11**: 3064-3070.

- [9] Lu C.H., and Hwang H.J., Hydrothermal Synthesis and Dielectric Properties of Lead Nickel Niobate Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999; **38**: 5478-5482.
- [10] Yoshikawa Y., Chemical Preparation of $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Powders, *Key Eng. Mater.*, 2002; **206-213**: 87-90.
- [11] Wongmaneerung R., Yimnirun R., and Ananta S., Synthesis and Characterization of Lead Titanate Nano-sized Powders Via a Rapid Vibro-Milling, *Chiang Mai J. Sci.*, 2005; **32**: 399-404.
- [12] Khamman O., Yimnirun R., and Ananta S., Effect of Calcination Conditions on Phase Formation and Particle Size of Nickel Niobate Powders Synthesized by Solid-State Reaction, *Mater. Lett.*, 2007; **61**: 639-643.
- [13] Ananta S., Sintering Behavior of Lanthanum Magnesium Niobate Ceramics, *Chiang Mai J. Sci.*, 2001; **28**: 125-130.
- [14] Tipakontitkul R., Ananta S., and Yimnirun R., Effect of Sintering Conditions on Densification and Dielectric Properties of PZT Ceramics, *Chiang Mai J. Sci.*, 2005; **32**: 323-329.
- [15] Ananta S., Yimnirun R., and Khamman O., Effect of Nickel Niobate B-Site Precursor on Phase Formation, Microstructure and Dielectric Properties of Perovskite PNN Ceramics, *Funct. Mater. Lett.*, 2008; **1**: 1-5.
- [16] Fullman R.L., Measurement of Particle Size in Opaque Bodies, *Trans AIME*, 1953; **197**: 447-452.
- [17] Powder Diffraction File No. 34-103, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2000.
- [18] Balzer B., and Langbein H., Formation of The Perovskite Phase $\text{Pb}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$, *Cryst. Res. Technol.*, 1997; **32**: 955-962.
- [19] Ananta S., and Thomas N.W., Relationships Between Sintering Condition, Microstructure and Dielectric Properties of Lead Iron Niobate, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999; **19**: 1873-1881.
- [20] Guillon O., Thiebaud F., Perreux D., Courtoris C., Champagne P., Leriche A., Crampon J., New Considerations About The Fracture Mode of PZT Ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005; **25**: 2421-2424.
- [21] Xu Q., Huang D.P., Chen W., Wang H., Wang B.T. and Yuan R.Z., X-ray Photoelectron Spectroscopy Investigation on Chemical States of Oxygen on Surfaces of Mixed Electronic-Ionic Conducting $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ Ceramics, *Appl. Surf. Sci.*, 2004; **228**: 110-114.
- [22] Molak A., Talik E., Kruczek M., Paluch M., Ratuszna A. and Ujma Z., Characterisation of $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics by SEM, XRD, XPS and Dielectric Permittivity Test, *Mater. Sci. Eng. B*, 2006; **128**: 16-24.
- [23] Pham Q.N., Bohnke C. And Bohnke O., Effect of Surface Treatments on $\text{Li}_{0.30}\text{Ln}_{0.57}\text{TiO}_3$ (Ln = La, Nd) Perovskite Ceramics: An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study, *Surf. Sci.*, 2004; **572**: 375-384.
- [24] Rivas M.E., Fierro J.L.G., Guil-Lopez R., Pena M.A., La Parola V. And Goldwaser M.R., Preparation and Characterization of Nickel-Based Mixed-Oxides and Their Performance for Catalytic Methane Decomposition, *Catal. Today.*, 2008; **133-135**: 367-373.
- [25] Gupta S.M., Kulkarni A.R., Vedathak M. and Kulkarni S.K., Surface Study of Lead Magnesium Niobate Ceramic Using X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Mater. Sci. Eng. B*, 1996; **39**: 34-40.
- [26] Xia Z., Li Q., and Cheng M., Role of Oxygen Vacancies in The Coloration of $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.35PbTiO_3 Single Crystal, *Cryst. Res. Technol.*, 2007; **42**: 511-516.

XPS Characterization of Perovskite Relaxor PNN Ceramics Prepared by Corundum Precursor Method

Laongnuan Srisombat^{1*}, Orawan Khamman², Rattikorn Yimnirun³, Supon Ananta² and T. Randall Lee⁴

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200 Thailand

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

⁴School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000 Thailand

³Department of Chemistry, University of Houston, Houston, TX 77204-5003, USA

Keywords: Lead nickel niobate, perovskite, corundum, X-ray Photoelectron spectroscopy

ABSTRACT

Perovskite ferroelectric PNN ceramics have been obtained from oxides by sintering in air, using a two-stage process with corundum $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ precursor. Under suitable firing condition, XRD analysis revealed that the ceramics consist of 100% perovskite phase. The SEM, EDX, and XPS techniques were employed to investigate the chemical composition of the surfaces of the PNN ceramics. Fluctuation in chemical composition, precipitation of NiO and the Pb-Ni-Nb-O phase different from perovskite were found.

INTRODUCTION

Perovskite relaxor ferroelectric lead nickel niobate $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ or PNN, based-ceramics are widely employed for electronic applications [1]. However, these applications have limitation due to the lack of a simple, reproducible preparation method for a pure perovskite phase with consistent properties [1-3]. It has been known that electrical properties of relaxor ferroelectric materials are related to the bulk as well as the interfacial characteristics [2, 3]. However, a limited number of studies have been paid on pure PNN ceramics unlike that of PNN-based systems [1]. Moreover, the study of the surface characteristics of the PNN ceramics derived from corundum *B*-site precursor has not been reported. Thus, the aim of this work is to characterize chemical composition of PNN ceramics especially at the surfaces by using a combination of several techniques including XRD, SEM, EDX, and XPS.

EXPERIMENTAL

Perovskite $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics were prepared by a similar methodology of *B*-site precursor mixed oxide synthetic route, as reported earlier [4, 5]. Starting materials were as follows: PbO , NiO , and Nb_2O_5 (Aldrich, 99% purity). Corundum $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ precursor was separately prepared by the solid-state reaction method previously reported [5], employing an optimized calcination of 1050 °C for 2 h. After mixing $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ and PbO via a rapid vibro-milling technique for 30 min, the mixtures were calcined at 950 °C for 1 h to generate PNN powder [4]. The PNN ceramics were sintered in air at 1200 °C for 2 h, with heating/cooling rates of 5 °C/min.

Phase formation, densification, microstructure, and chemical composition of the ceramics were examined by using X-ray diffraction (XRD; Philips PW 1729 diffractometer), the Archimedes principle, scanning electron microscopy (SEM; JEOL JSM-840A), and an energy-dispersive X-ray (EDX) analyzer, respectively. In order to examine the surface characteristics of the ceramics, XPS spectra were collected using a PHI 5700 X-ray photoelectron spectrometer equipped with PHI 04091 neutralizer and a monochromatic Al $K\alpha$ X-ray source ($h\nu = 1486.7$ eV) incident at 90°

relative to the axis of a hemispherical energy analyzer. The spectrometer was operated at high resolution with a pass energy of 23.5 eV, a photoelectron takeoff angle of 45° from the surface, and an analyzer spot diameter of 1.1 mm. The base pressure in the chamber during measurement was 1×10^{-9} Torr. After collection of the data, the binding energies were referenced by setting the C 1s binding energy to 284.8 eV. All peaks were fit with respect to spin-orbit splitting. Standard curve-fitting software (Multipak V5.0A; Physical Electronics, Inc.) using Shirley background subtraction and Gaussian-Lorentzian profiles was used to determine the peak intensities.

RESULTS AND DISCUSSION

XRD and Microanalysis

X-ray diffraction pattern of the corundum-route PNN ceramics sintered at 1200°C for 2 h is given in Fig. 1(a), indicating the formation of the $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ perovskite phase, which could be matched with JCPDS file no. 34-103, in agreement with other works [6, 7]. It is observed that the density of about 95% of the theoretical value can be achieved in this study. In general, SEM micrograph of the PNN ceramics (Fig. 1(b)) exhibits dense microstructure consisting of equiaxed and elongated grains with abnormal grains of size around $\sim 7\text{--}10\ \mu\text{m}$, probably due to the recrystallization during firing and variation of stoichiometric compositions [8], in agreement with other works [1, 6]. The grain size is in the range of 1 to $10\ \mu\text{m}$, which is significantly lower than those observed in the typical columbite-route PNN ceramics [6, 7]. Minor phases can be found in this micrograph, in particular at the grain boundaries and at the triple point junctions. By using EDX analysis, the chemical compositions of these minor phases, neighbouring the parent PNN phase (marked as “1”), are identified as $\text{Pb}(\text{Ni}_{0.12}\text{Nb}_{1.66})\text{O}_{3.33}$ (dark area; marked as “2”), and NiO (bright area; marked as “3”). However, these minor phases could not be detected by XRD technique, suggesting low concentration of those components which is consistent with earlier work [9].

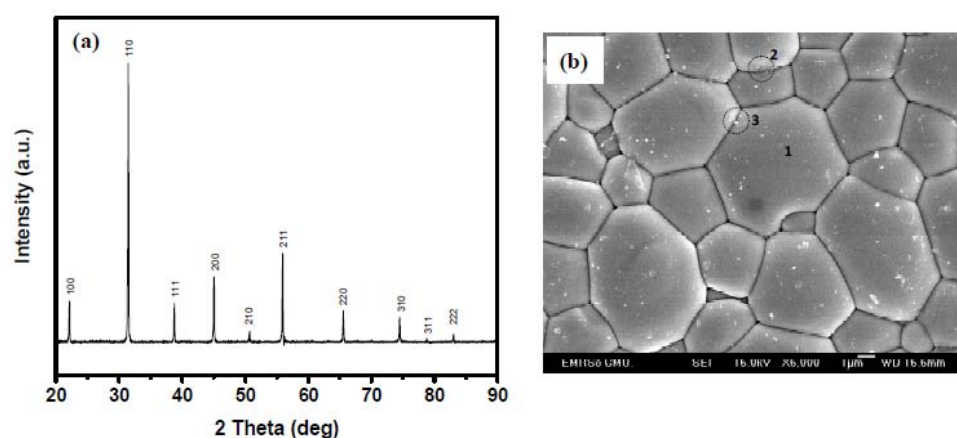


Fig. 1 (a) XRD and (b) SEM analysis of PNN ceramics

XPS Analysis

A wide energy range of XPS spectrum of the PNN ceramics is shown in Fig. 2. The peaks were labeled on the spectra, showing all elementary compositions of the compound. The Auger lines also present in the spectrum. Carbon peak was found in the spectra due to contamination in the samples, which is generally found in ceramic materials [10-12]. The binding energy of all compositions was referred to C 1s line at 284.8 eV. The core levels of Pb, Ni, Nb, and O are shown in Fig. 3. The line position of Pb $4f_{7/2}$ (Fig. 3(a)) shows at 138.1 eV. It should be noted that there has been no previous

investigation on perovskite PNN ceramics using XPS analysis. However, the line position of Pb 4f_{7/2} obtained in this study is in agreement of Pb in the perovskite Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics [11].

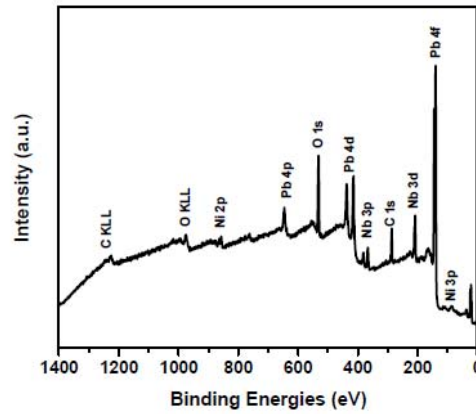


Fig. 2 The XPS spectrum measured in the wide energy range of the surface of PNN ceramics.

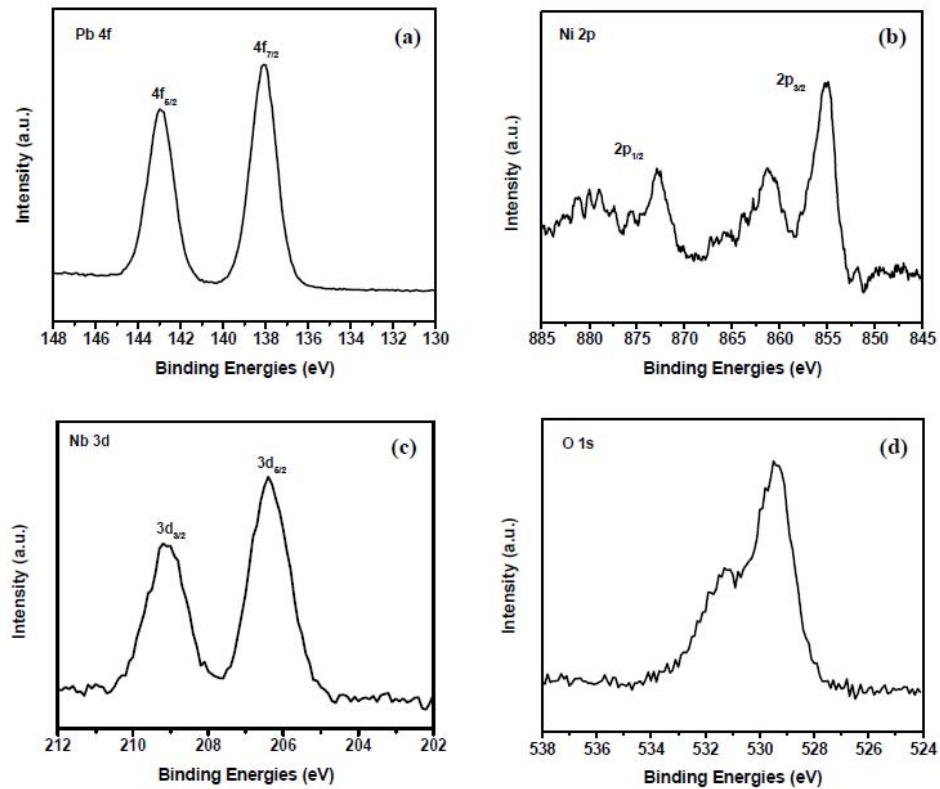


Fig. 3 The XPS (a) Pb 4f, (b) Ni 2p, (c) Nb 3d, and (d) O 1s lines of PNN ceramics.

The binding energy of Ni 2p_{3/2} (Fig. 3(b)) is 855.3 eV, which is consistent with the value previously reported by Rivas *et al.* [13]. In this work, the satellite peaks of Ni 2p, characteristic of Ni 2p peak, are also found in the PNN samples. The XPS spectrum of Nb 3d is shown in Fig. 3(c). The binding energy of Nb 3d_{5/2} is 206.4 eV and the spin-orbit splitting is 2.8 eV. The binding energy of Nb 3d here is slightly lower than those obtained from the typical relaxor perovskite Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics (206.8 eV) [14]. This could be attributed to different environment of Nb in the crystal structure. The O 1s core level spectrum of sintered PNN is shown in Fig. 3(d) with two peaks, in good agreement with literature [12-15]. The first peak at 529.5 eV is typically assigned to O₂²⁻ and the second peak at 531.4 eV might be attributed to the hydroxyl species commonly found at the surface of the perovskite ceramics [13].

CONCLUSIONS

For the first time, the chemical composition of the perovskite relaxor ferroelectric PNN ceramics derived from a corundum *B*-site precursor route were investigated by using a combination of XRD, SEM, EDX and XPS techniques. The results indicate the significant fluctuation in chemical composition especially at the surface of the PNN ceramics which could not be solely distinguished by XRD.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Thailand research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), the Synchrotron Light Research Institute (Public Organization) (SLRI), and the Faculty of Science, Chiang Mai University.

REFERENCES

- [1] G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (1999), 797.
- [2] E. F. Alberta and A. S. Bhalla, *J. Phys. Chem. Solids*, **63** (2002), 1759.
- [3] T. R. Shrout and A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66** (1987), 704.
- [4] O. Khamman, R. Yimnirun and S. Ananta, *Mater. Lett.*, **61** (2007), 4466.
- [5] O. Khamman, R. Yimnirun and S. Ananta, *Mater. Lett.*, **61** (2007), 2565.
- [6] C.-H. Lu and W.-J. Hwang, *Ceram. Int.*, **22** (1996), 373.
- [7] C.-H. Lu and W.-J. Hwang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999), 5478.
- [8] S. H. Hur, J.-K. Lee, K.-W. Park, K.-S. Hong and S. J. Park, *Mater. Lett.*, **35** (1998), 78.
- [9] O. Khamman, R. Yimnirun and S. Ananta, *J. Alloys Compd.*, **465** (2008), 522.
- [10] Q. Xu, D.-P. Huang, W. Chen, H. Wang, B.-T. Wang and R.-Z. Yuan, *Appl. Surf. Sci.*, **228** (2004), 110.
- [11] A. Molak, E. Talik, M. Kruczek, M. Paluch, A. Ratuszna and Z. Ujma, *Mater. Sci. Eng., B*, **128** (2006), 16.
- [12] Q. N. Pham, C. Bohnke and O. Bohnke, *Surf. Sci.*, **572** (2004), 375.
- [13] M. E. Rivas, J. L. G. Fierro, R. Guil-Lopez, M. A. Pena, V. La Parola and M. R. Goldwasser, *Catal. Today*, **133-135** (2008), 367.
- [14] S. M. Gupta, A. R. Kulkarni, M. Vedpathak and S. K. Kulkarni, *Mater. Sci. Eng., B*, **B39** (1996), 34.
- [15] Z. Xia, Q. Li and M. Cheng, *Cryst. Res. Technol.*, **42** (2007), 511.

e-mail: slaongnuan@yahoo.com

Fax: +66-53-892277

Surface Characterization of PZN Ceramics Prepared by a Columbite B-Site Precursor

LA-ONGNUAN SRISOMBAT,^{1,*} ATHIPONG
NGAMJARUROJANA,² RATTIKORN YIMNIRUN,³
AND SUPON ANANTA²

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

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

³School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

Pyrochlore-type PZN ceramics have been obtained from a two-stage process with columbite B-site precursor. In order to determine the chemical composition of these samples, a combination between X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques has been performed. XRD analysis revealed the coexistence of unreacted PbO starting precursor and major phase of the pyrochlore-type PZN phase as average composition from the bulk volume. While different binding energies (multicomponents) of each chemical element e.g. Pb, Zn, Nb and O from the surface of PZN ceramics were identified by XPS, indicating inhomogeneous surface chemical distribution within these columbite-route samples.

Keywords Lead zinc niobate; columbite precursor; surface characterization; X-ray photoelectron spectroscopy

Introduction

Complex perovskite relaxor ferroelectric lead zinc niobate, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ or PZN, based-ceramics are widely employed as the key components for electronic applications such as capacitors, sensors, actuators and transducers [1–6]. However, these applications have limitation due to the lack of a simple, reproducible preparation method for a pure perovskite phase with consistent properties [1–3]. It has been known that electrical properties of relaxor ferroelectric materials are related to the bulk as well as the interfacial characteristics [2, 3]. Moreover, it has been noticed that the performance of these relaxor perovskite materials during practical applications depended on the behavior of oxygen on the surface of the materials [1, 2]. Therefore, it is useful to examine the chemical state of oxygen on the surface to increase the understanding about surface kinetic process of the materials during applications. It should be noted that the XRD and other crystallographic techniques used to examine the pure perovskite ferroelectric materials may only provide information of bulk structure, not the surface composition, which may lead to a clue of why the PZN

Received August 23, 2009; in final form October 9, 2009.

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

[1102]/76

always forms in pyrochlore type. Hence this study is aimed to provide more information on the material. Moreover, so far the study of the surface chemical characteristics of the PZN ceramics derived from columbite *B*-site precursor method has not been reported. In addition, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) which is an effective surface analytical technique for providing qualitative and quantitative information about chemical states of constituents has been successfully performed for the characterization of the chemical states of oxygen on the surfaces for various perovskite ceramics [7–9]. Thus, the aim of this work is to characterize chemical composition of PZN ceramics especially at the surfaces by using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Experimental

Samples (both powder and ceramic forms) with general formula of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ were prepared by a similar methodology of *B*-site precursor mixed oxide synthetic route, as reported earlier [4, 5]. Starting materials were as follows: PbO, ZnO, and Nb_2O_5 (Aldrich, 99% purity). Columbite ZnNb_2O_6 precursor was separately prepared by using a rapid vibro-milling technique previously reported [5], employing an optimized calcination of 1100°C for 2 h. After mixing ZnNb_2O_6 and PbO, the mixtures were calcined at 1100°C for 1 h to generate PZN powder [4]. The PZN ceramics were sintered in air at 1100°C for 2 h, with heating/cooling rates of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Phase formation of the ceramics were examined by using X-ray diffraction (XRD; Philips PW 1729 diffractometer). In order to examine the surface characteristics of the ceramics, XPS spectra were collected using a PHI 5700 X-ray photoelectron spectrometer equipped with PHI 04091 neutralizer and a monochromatic Al $K\alpha$ X-ray source ($h\nu = 1486.7$ eV) incident at 90° relative to the axis of a hemispherical energy analyzer. The spectrometer was operated at high resolution with a pass energy of 23.5 eV, a photoelectron takeoff angle of 45° from the surface, and an analyzer spot diameter of 1.1 mm. The base pressure in the chamber during measurement was 1×10^{-9} Torr. After collection of the data, the binding energies were referenced by setting the C 1s binding energy to 284.8 eV. All peaks were fit with respect to spin-orbit splitting. Standard curve-fitting software (Multipak V5.0A; Physical Electronics, Inc.) using Shirley background subtraction and Gaussian-Lorentzian profiles was used to determine the peak intensities [6].

Results and Discussion

XRD Analysis

X-ray diffraction pattern of the columbite-route PZN ceramics sintered at 1100°C for 2 h is given in Fig. 1. In general, this pattern indicates the formation of the $\text{Pb}_{1.83}\text{Zn}_{0.29}\text{Nb}_{1.71}\text{O}_{6.39}$ pyrochlore-type phase, which could be matched with JCPDS file no. 34-0315. Moreover, it should be noted that the small amount of PbO (JCPDS file no. 77-1971 and 35-1482) starting material was also detected by XRD. These observations could be attributed mainly to the PbO volatilization effect during high firing temperature [1, 3] and poor degree of mixing derived from a mixed oxide method [1, 3]. So far, XRD data obtained in this work may only show the bulk composition, not surface, which is more important and critical in further development of the material during grain-growth process. In order to provide the chemical information of surface of these PZN ceramics, the XPS analysis has been performed on these Columbite derived PZN ceramics.

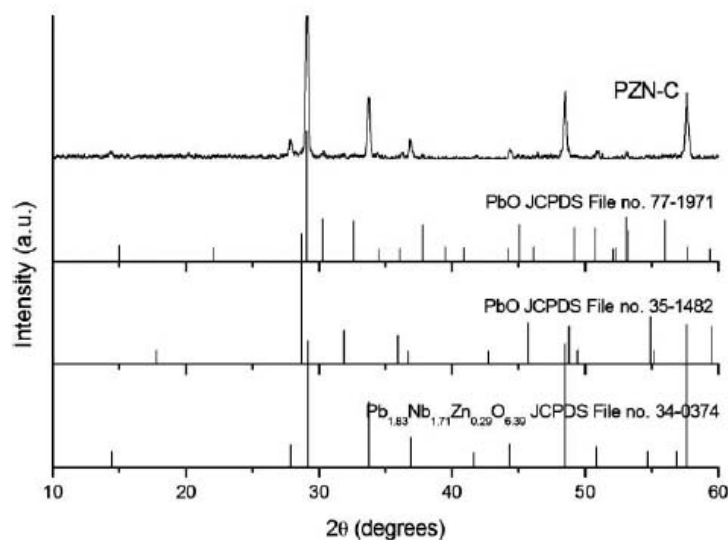


Figure 1. XRD pattern of PZN ceramics prepared by a columbite B-site precursor method.

XPS Analysis

A wide energy range of XPS spectra of the pyrochlore-type PZN ceramics prepared by columbite method is shown in Fig 2. The peaks were labeled on the spectra, showing all elementary compositions of the compound. The Auger lines also present in the spectra. Carbon peak was found in the spectra due to contamination in the samples, which is generally found in ceramic materials [7–9]. The binding energy of all compositions was referred to C 1s line at 284.8 eV.

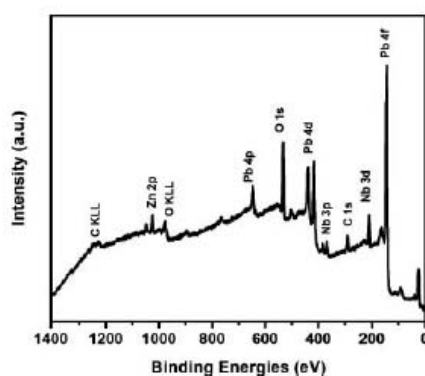


Figure 2. The XPS spectrum measured in the wide energy range of the surface of PZN ceramics prepared by columbite B-site precursor method.

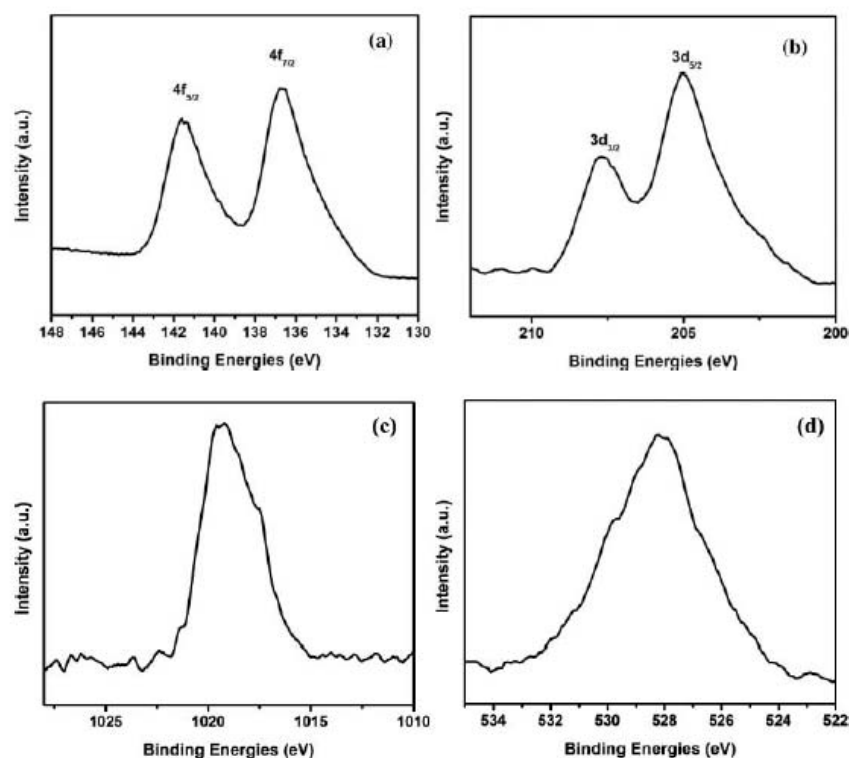


Figure 3. The XPS (a) Pb 4f, (b) Nb 3d, (c) Zn 2p_{3/2}, and (d) O 1s lines of PZN ceramics prepared by columbite B-site precursor method.

The core levels of Pb, Ni, Nb, and O of the pyrochlore-type PZN ceramics prepared by columbite method are shown in Fig. 3. The bands of Pb 4f_{7/2} and 4f_{5/2} (Fig. 3(a)) exhibit shoulder peaks. After performing peak deconvolution, it was found that Pb 4f_{7/2} bands compose of two components at approximately 138.0 eV and 136.2 eV. The first band is assigned to Pb²⁺ which is in agreement of Pb in Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics [8, 10]. The assignment of second peak is slightly difficult because it is near the binding energies of both Pb⁰ (~136 eV) which is in agreement to that reported by Mastelaro *et al.* [11] and Pb⁴⁺ (136.7 eV) which reported by Gupta *et al.* [10]. From Fig. 3(b), it can be seen that the bands of Nb 3d_{5/2} and 3d_{3/2} also show shoulder peaks. After performing peak deconvolution, it was found that Nb 3d_{5/2} bands exhibit two components at approximately 204.6 eV and 206.3 eV. The component at higher binding energy is associated with Nb located in the lattice, which is slightly lower than that obtained from the typical relaxor perovskite Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics (206.8 eV) [10]. This observation could be attributed mainly to different crystal structure and environment. From the first approximation, the lower binding energy component could be assigned to NbO [12]. Furthermore, the XPS spectrum of Zn 2p_{3/2} (Fig. 3(c)) also exhibits two components at approximately 1019.3 eV and 1021.1 eV. Since the binding energy of the latter component is close to that of Zn²⁺ in ZnO (1021.8

eV) [12], we may assign the latter component to Zn^{2+} . However, the first component cannot be correctly indexed due to no related information is available so far. The O 1s core level spectrum of the sintered PZN is shown in Fig. 3(d) with broad peak. After performing the peak fitting, it was shown that this peak composes of 4 components at approximately 527.2, 529.4, 531.1 and 532.6 eV. The component at 529.4 eV is similar to general oxygen component which is commonly found in ceramics [13, 14]. The other components might be related to surface contaminations [10, 13, 14].

Finally, it should be noted here that the common XRD analysis employed in this study indicates that the columbite derived PZN ceramics compose of the pyrochlore-type PZN as major phase and small amount of PbO precursor. Whilst XPS results provide complementary information that all elements (Pb, Zn, Nb and O) compose of more than one component or more than one chemical state. It might be due to the oxygen vacancy in the crystal structure of the pyrochlore-type PZN phases or the forming of other phases aside from $\text{Pb}_{1.83}\text{Zn}_{0.29}\text{Nb}_{1.71}\text{O}_{6.39}$ and PbO. Such crucial surface information cannot be determined directly by using only XRD technique. Hence, a combination of both XRD and XPS techniques was found very useful for the chemical characteristic measurement of such inhomogeneous samples, in analogous to a combination of SEM-EDX commonly used for the microstructural investigation. Hence, in order to clarify the difference in chemical state or binding energy of each element, further study employing a powerful technique such as X-ray absorption spectroscopy e.g. EXAFS or XANES will be very helpful.

Conclusions

Even though a columbite method, which is generally used to obtain single perovskite phase of ceramic materials, was applied to the fabrication of PZN ceramics, the pyrochlore-type PZN phases are still obtained and coexist with minor amount of unreacted PbO precursor. For the first time, the chemical composition of pyrochlore PZN ceramics derived from a corundum B-site precursor route were investigated by using XPS technique. The results indicate that for all compositions, the Pb 4f, Nb 3d, Zn 2p and O 1s spectra compose of more than one component. Even though XRD technique can be used to obtain the bulk information, the surface information and some small impurity could not be detected by XRD. This information could be obtained by using XPS technique.

Acknowledgments

This work was supported by the Thailand research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), the Synchrotron Light Research Institute (Public Organization) (SLRI), and the Faculty of Science, Chiang Mai University.

References

1. G. H. Haertling, Ferroelectric ceramics: History and technology. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797–818 (1999).
2. E. F. Alberta and A. S. Bhalla, Low-temperature property investigation of the lead indium-niobate-lead nickel-niobate solid solution. *J. Phys. Chem. Solids*. **63**, 1759–1769 (2002).
3. T. R. Shrout and A. Halliyal, Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 704–711 (1987).
4. O. Khamman, R. Yimnirun, and S. Ananta, Effect of calcination conditions on phase formation and particle size of nickel niobate powders synthesized by solid-state reaction. *Mater. Lett.* **61**, 639–643 (2007).

5. O. Khamman, R. Yimnirun, and S. Ananta, Effect of niobate B-site precursors on phase formation and particle size of lead nickel niobate powders. *J. Alloys Compd.* **465**, 522–526 (2008).
6. L. Srisombat, O. Khamman, R. Yimnirun, S. Ananta, and T. R. Lee, Lead nickel niobate ceramics fabricated via a columbite precursor method. *Chiang Mai J. Sci.* **36**(1), 69–76 (2009).
7. Q. Xu, D.-P. Huang, W. Chen, H. Wang, B.-T. Wang, and R.-Z. Yuan, X-ray photoelectron spectroscopy investigation on chemical states of oxygen on surfaces of mixed electronic-ionic conducting $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ceramics. *Appl. Surf. Sci.* **228**, 110–114 (2004).
8. A. Molak, E. Talik, M. Kruczek, M. Paluch, A. Ratuszna, and Z. Ujma, Characterization of $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics by SEM, XRD, XPS and dielectric permittivity tests. *Mater. Sci. Eng. B* **128**, 16–24 (2006).
9. Q. N. Pham, C. Bohnke, and O. Bohnke, Effect of surface treatments on $\text{Li}_{0.30}\text{Ln}_{0.57}\text{TiO}_3$ (Ln = La, Nd) perovskite ceramics: An X-ray photoelectron spectroscopy study. *Surf. Sci.* **572**, 375–384 (2004).
10. S. M. Gupta, A. R. Kulkarni, M. Vedpathak, and S. K. Kulkarni, Surface study of lead magnesium niobate ceramic using X-ray photoelectron spectroscopy. *Mater. Sci. Eng. B* **B39**, 34–40 (1996).
11. V. R. Mastelaro, P. N. Lisboa-Filho, P. P. Neves, W. H. Schreiner, P. A. P. Nascente, and J. A. Eiras, X-ray photoelectron spectroscopy study on sintered $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics. *J. Electron. Spectrosc Relat Phenom.* **156–158**, 476–481 (2007).
12. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota: Physical Electronics, Inc. (1995).
13. S. Kumar, V. S. Raju, and T. R. N. Kutty, Investigation on the chemical states of sintered barium titanate by X-ray photoelectron spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* **206**, 250–261 (2003).
14. Q. Xu, W. Chen, and R. Yuan, XPS analysis of Ni and oxygen in single-sintered SrTiO_3 multi-function ceramic. *J. Mater. Sci. Technol.* **17**(5), 535–537 (2001).



Contents lists available at ScienceDirect

Current Applied Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cap

Chemical changes of PNN ceramics induced by ion bombardment and characterized by X-ray photoelectron spectroscopy

La-ongnuan Srisombat^{a,*}, Supon Ananta^b, T. Randall Lee^c, Rattikorn Yimnirun^d

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

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

^c Department of Chemistry and the Texas Center for Superconductivity, University of Houston, 4800 Calhoun Rd, Houston, TX 77204-5003, USA

^d School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 June 2010

Received in revised form

3 October 2010

Accepted 13 January 2011

Available online xxx

Keywords:

Lead nickel niobate

Sputtering

Ion bombardment

X-ray photoelectron spectroscopy

ABSTRACT

In this work, the surface composition and chemistry of perovskite PNN ceramics obtained from a columbite precursor were investigated using X-ray photoelectron spectroscopy. The PNN ceramics were bombarded with argon ions, after which the chemical state and composition were determined. The results show that the sputtering technique caused substantial changes in the chemical states of Pb and Nb, but no detectable change in the chemical state of Ni. Notably, ion bombardment led to the removal of absorbed oxygen species. Furthermore, the chemical composition of the PNN ceramics was altered by the sputtering process, where decreases in the atomic percentages of Pb and oxygen were observed, while increases in the atomic percentages of Ni and Nb were observed.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ceramics based on the relaxor ferroelectric lead nickel niobate $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PNN) perovskite are widely employed in micro-electronics as multilayer capacitors, actuators, and components that operate via the induced piezoelectric effect [1–3]. Applications involving these materials vary with their mechanical, electrical, and piezoelectric properties, which depend on the composition and the nature of the defects in the sample. Several studies have focused on the microstructure [4], morphology [5], and electrical properties [6] of this material.

In practical electronic devices, the sputtering of noble gas ions is used to etch the surface of these materials [7]. Therefore, the chemical composition and chemical states of the surface must be precisely known. Zhu and Lu [8] used XPS to investigate changes in the chemical state and composition of the perovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ system after bombardment with argon ions. These studies found a change in the chemical state only of Pb^{2+} to Pb^0 , with no concomitant change on the chemical states of Zr or Ti ions. Also, the atomic ratio of $\text{Pb}/(\text{Pb} + \text{Zr} + \text{Ti})$ was observed to decrease upon sputtering. Mukhopadhyay and Chen [7] studied the surface properties of the perovskites SrTiO_3 and $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ and their

response to ion bombardment. Here, changes in the chemical states of Pb and Ti were observed, but no changes were observed for the other elements. Further, it was found that ion bombardment caused almost no change in the surface composition of SrTiO_3 , while that of PZT was substantially altered. Similarly, XPS studies by Kim et al. [9] revealed changes in the chemical behavior of PZT during argon ion bombardment. Specifically, it was found that the chemical states of Pb and Ti changed upon argon ion bombardment, while the chemical state of Zr remained constant. Also, the relative percentages of all elements were altered by ion bombardment due to the preferential removal of oxygen.

More recently, Singh et al. [10] used XPS to study the $\text{BaSn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ system. The studies found no change in the chemical states of Ba and Sn, but the chemical state of Nb was reduced from Nb^{5+} to Nb^{4+} at high energy argon sputtering at 140 K, which disappeared at 298 K. Separately, Kumar et al. [11] used XPS to investigate the changes of sintered barium titanate induced by argon ion sputtering. The studies found that the Ba spectra undergo subtle modification upon argon ion bombardment, and the titanium ions undergo a small fractional reduction of Ti^{4+} to Ti^{3+} .

These studies and others have shown that each chemical/substance responds to ion bombardment differently. To our knowledge, there are no prior reports of the influence of argon ion bombardment on PNN ceramics. Here, our attention focuses on changes in the surface properties of perovskite PNN ceramics induced by

* Corresponding author. Tel.: +66 53943342; fax: +66 53892277.
E-mail address: slaongnuan@yahoo.com (L. Srisombat).

bombardment with argon ions. The influence of ion etching on the surface chemical composition and chemical states of the perovskite PNN ceramics are specifically investigated.

2. Experimental

2.1. Sample preparation

$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics were synthesized using a methodology similar to the B-site precursor mixed oxide synthetic route, as reported earlier [12]. Details of the synthesis and sample preparation are described in a previous report [13]. The perovskite PNN ceramics were characterized by X-ray diffraction (XRD) before analysis by XPS.

2.2. XPS measurements

XPS spectra were collected using a PHI 5700 X-ray photoelectron spectrometer equipped with PHI 04091 neutralizer and a monochromatic Al K α X-ray source ($h\nu = 1486.7$ eV) incident at 90° relative to the axis of a hemispherical energy analyzer. The spectrometer was operated at high resolution with a pass energy of 23.5 eV, a photoelectron takeoff angle of 45° from the surface, and an analyzer spot diameter of 1.1 mm. The base pressure in the chamber during measurement was 1×10^{-9} Torr. After collection of the data, the binding energies were referenced by setting the C 1s binding energy to 284.8 eV. All peaks were fit with respect to spin-orbit splitting. Standard curve-fitting software (Multipak V5.0A; Physical Electronics, Inc.) using Shirley background subtraction and Gaussian–Lorentzian profiles was used to determine the peak intensities. The XPS results have been collected from non-sputtered and sputtered PNN ceramics with 0.5 keV argon ion.

3. Results and discussion

3.1. Changes in chemical states

From Fig. 1, the XRD pattern shows a 100% perovskite phase of $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ that could be matched with JCPDS file no. 34-103, in agreement with a previous report [13]. Survey spectra of sputtered PNN ceramics showed the presence of all elements of the PNN ceramics, with no significant differences from that of non-sputtered surfaces that have been reported earlier [13] (data not shown). Figs. 2–5 show the narrow-scan XPS spectra of Pb, Ni, Nb and O core level, respectively. The line position of non-sputtered Pb 4f $_{7/2}$ (Fig. 2a) appears at ~ 138.0 eV, which can be assigned to Pb^{2+} in the perovskite structure [14]. After sputtering with argon ion for 5 min (Fig. 2b), the second component corresponding to metallic Pb (Pb^0) appears at ~ 136.5 eV, consistent with observations by Kim et al. [9], Mastelaro et al. [15], and Watt et al. [16]. The presence of metallic Pb can be attributed to the reduction of Pb^{2+} to Pb^0 , which

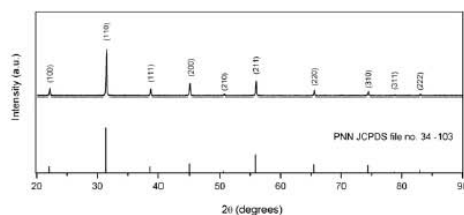


Fig. 1. The X-ray diffractogram of $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics.

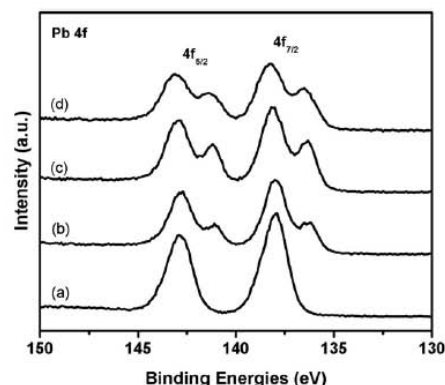


Fig. 2. Narrow-scan XPS spectra of Pb 4f for PNN ceramics (a) before Ar^+ sputtering, and after Ar^+ sputtering for (b) 5 min, (c) 15 min, and (d) 30 min.

is caused by the argon ion sputtering as earlier suggested by Mastelaro et al. [15]. The intensity of the latter component increases with sputtering time as shown in Fig. 2c and d.

The XPS narrow-scan spectrum of Ni 2p is presented in Fig. 3. The binding energy of Ni 2p $_{3/2}$ for the non-sputtered sample (Fig. 3a) is ~ 855.3 eV, which is consistent with the value previously reported for the perovskite structure [17]. Fig. 3b–d shows the narrow-scan XPS spectra of Ni 2p for argon ion-bombarded PNN ceramics. The data demonstrate that no other component of Ni was observed here, but the intensity of the peak increases with sputtering time. This trend might indicate an increased relative concentration of Ni.

The XPS spectrum of Nb 3d for the non-sputtered ceramics is shown in Fig. 4a. The spectrum shows only one signal for Nb 3d $_{5/2}$ at ~ 206.4 eV, which corresponds to Nb^{5+} in the perovskite structure [18]. After sputtering the sample for 5 and 15 min (Fig. 4b and c), slightly/almost no second peak of Nb 3d $_{5/2}$ was detected. After sputtering the sample for 30 min (Fig. 4d), the Nb 3d $_{5/2}$ peak shows asymmetry and broadening. The peak can be deconvoluted into two components. The first peak at ~ 207.2 can be assigned to Nb^{5+} ,

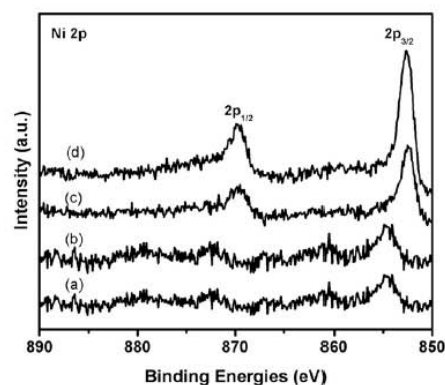


Fig. 3. Narrow-scan XPS spectra of Ni 2p for PNN ceramics (a) before Ar^+ sputtering, and after Ar^+ sputtering for (b) 5 min, (c) 15 min, and (d) 30 min.

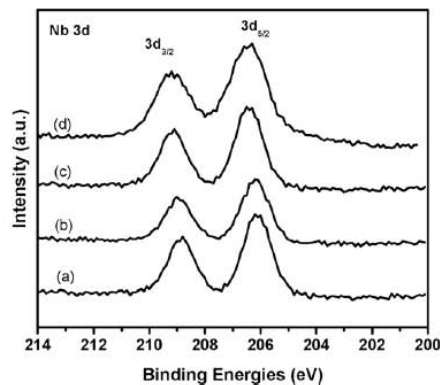


Fig. 4. Narrow-scan XPS spectra of Nb 3d for PNN ceramics (a) before Ar^+ sputtering, and after Ar^+ sputtering for (b) 5 min, (c) 15 min, and (d) 30 min.

while the second peak at ~ 205.6 eV suggests that Nb^{4+} was generated by a chemical reduction of Nb^{5+} to Nb^{4+} during ion bombardment, which can be regarded as sputtering-induced [10].

The narrow-scan of O 1s core level spectrum of a sintered sample in Fig. 5a shows two peaks, which agrees with studies reported by Pham et al. [19], Xia et al. [20], and Cho [21]. The first peak appears at ~ 529.5 eV, which is usually assigned to oxygen in the PNN lattice [22]. The second peak appears at ~ 531.4 eV, which might be attributed to absorbed oxygen species as suggested by several researchers who investigated similar perovskite ferroelectric ceramic systems [15,19,22]. After Ar^+ bombardment, the intensity of higher binding energy peak, which is assigned to hydroxyl absorbed species, decreases as a function of sputtering time. This trend indicates that the absorbed oxygen species can be removed by the sputtering process. A shift in the binding energy is also observed, which is in agreement with observations by Lu et al. [22].

From the overall results here, the interesting points are, first of all, that the sputtering process affects the chemical states of Pb and

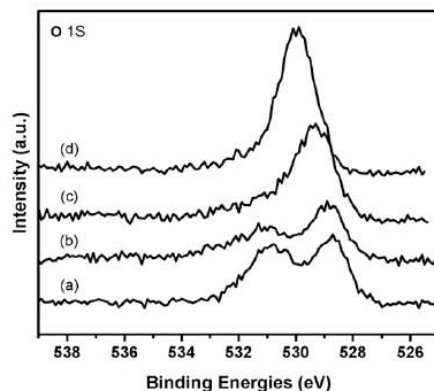


Fig. 5. Narrow-scan XPS spectra of O 1s for PNN ceramics (a) before Ar^+ sputtering, and after Ar^+ sputtering for (b) 5 min, (c) 15 min, and (d) 30 min.

Table 1

Atomic composition of the PNN ceramics before and after Ar^+ bombardment.

Sample	Atomic percentage			
	Pb 4f	Ni 2p	Nb 3d	O 1s
Before sputtering	22.3	1.4	8.6	68.7
After sputtering for				
5 min	29.8	4.5	9.8	55.9
15 min	26.9	8.2	13.8	51.2
30 min	17.6	10.5	22.8	48.1

Nb, but not the chemical state of Ni. Second, bombardment by argon ions can eliminate absorbed oxygen species. Third, it is easier to induce a change in the chemical state of Pb than it is to induce a change in the chemical state of Nb. This phenomenon might be due to the fact that the Pb–O bond is broken more easily than the Nb–O bond.

3.2. Change in chemical composition

Using sensitivity factors, the atomic percentages of the elements can be obtained from the area of each photoelectron peak. Using the Multipak Physical Electronics program, the surface chemical compositions of the PNN ceramics are shown in Table 1. Sputtering-induced changes in the chemical compositions are observed. In particular, the atomic percentages of Ni and Nb increase with the sputtering time, while those of Pb and oxygen decrease with sputtering time. These results are in agreement with those observed from PZT ceramics, where the sputtering process causes a decrease of Pb and oxygen percentages and an increase of Zr and Ti percentages [7]. The decrease in oxygen percentage is due to preferential removal of oxygen atoms [8,11]. The fractional concentration of Pb diminishes with increasing sputtering times due to the loss of Pb ions, since the sputtering process often generates heat. Lead is a relatively volatile component in the solid, which is known to evaporate during high temperature sintering of lead-based materials [2]. The decrease in the atomic percentages of Pb is likely responsible for the observed increase in the atomic percentages of Ni and Nb.

4. Conclusions

The XPS studies presented here show that the sputtering process can cause changes in both the chemical states and the chemical compositions of PNN ceramics fabricated via the columbite route. However, the sputtering process affects each element differently. The chemical states of Pb and Nb change due to the sputtering process, while that of Ni is unaltered. In addition, absorbed oxygen species are removed by the sputtering process. The chemical compositions of PNN ceramic can also be altered by the sputtering process. The compositions of both Pb and oxygen decrease, while those of Ni and Nb increase. Even though the sputtering process can be used to clean the ceramic surfaces, compositional and electronic changes induced by the sputtering might affect the electrical properties of the materials. These potential effects warrant additional investigation.

Acknowledgment

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), and Chiang Mai University. Partial support was provided by the Robert A. Welch Foundation (Grant No. E-1320) and the Texas Center for Superconductivity.

Please cite this article in press as: La-ongnuan Srisombat, et al., Chemical changes of PNN ceramics induced by ion bombardment and characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, Current Applied Physics (2011), doi:10.1016/j.cap.2011.01.013

References

- [1] A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics*, second ed. Wiley, Chichester, 2003.
- [2] G.H. Haertling, *Ferroelectric ceramics: history and technology*, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 797–818.
- [3] E.F. Alberta, A.S. Bhalla, Low-temperature property investigation of the lead indium-niobate-lead nickel-niobate solid solution, J. Phys. Chem. Solids 63 (2002) 1759–1769.
- [4] S. Ananta, R. Yimnirun, O. Khamman, Effect of nickel niobate B-site precursors on phase formation, microstructure and dielectric properties of perovskite PNN ceramics, *Funct. Mater. Lett.* 1 (2008) 229–233.
- [5] O. Khamman, R. Yimnirun, S. Ananta, Effect of calcination conditions on phase formation and particle size of lead nickel niobate powders synthesized by using $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ precursor, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4466–4470.
- [6] Y.-C. Liou, Y.-C. Huang, C.-T. Wu, Preparation and phase formation of perovskite $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ by a reaction-sintering process, J. Mater. Sci. 42 (2007) 2612.
- [7] S.M. Mukhopadhyay, T.C.S. Chen, Surface properties of perovskites and their response to ion bombardment, J. Appl. Phys. 72 (1993) 872–876.
- [8] T.J. Zhu, L. Lu, X-ray diffraction and photoelectron spectroscopic studies of (001)-oriented $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin films prepared by laser ablation, J. Appl. Phys. 95 (2004) 241–247.
- [9] J.-N. Kim, K.-S. Shin, D.-H. Kim, B.-O. Park, N.-K. Kim, S.-H. Cho, Changes in chemical behavior of thin film lead zirconate titanate during Ar^+ -ion bombardment using XPS, *Appl. Surf. Sci.* 206 (2003) 119–128.
- [10] P. Singh, B.J. Brandenburg, C.P. Sebastian, D. Kumar, O. Parkash, XPS and Mössbauer studies on $\text{BaSn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.100$), *Mater. Res. Bull.* 42 (2008) 2078–2084.
- [11] S. Kumar, V.S. Raju, T.R.N. Kutty, Investigation on the chemical states of sintered barium titanate by X-ray photoelectron spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 206 (2003) 250–261.
- [12] O. Khamman, R. Yimnirun, S. Ananta, Phase and morphology evolution of corundum-type $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ powders synthesized by solid-state reaction, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2565–2570.
- [13] L. Srisombat, O. Khamman, R. Yimnirun, S. Ananta, T.R. Lee, Lead nickel niobate ceramics fabricated via a columbite precursor method, *Chiang Mai J. Sci.* 36 (2009) 69–76.
- [14] A. Molak, E. Talik, M. Kruczek, M. Paluch, A. Ratuszna, Z. Ujma, Characterization of $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics by SEM, XRD, XPS and dielectric permittivity tests, *Mater. Sci. Eng., B* 128 (2006) 16–24.
- [15] V.R. Mastelaro, P.N. Lisboa-Filho, P.P. Neves, W.H. Schreiner, P.A.P. Nascente, J.A. Eiras, X-ray photoelectron spectroscopy study on sintered $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 156–158 (2007) 476–481.
- [16] B.E. Watt, F. Leccabue, G. Bocelli, G. Padeletti, S. Kaciulis, L. Pandolfi, Lead enrichment at the surface of lead zirconate titanate thin films, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2495–2498.
- [17] M.E. Rivas, J.L.G. Fierro, R. Guil-Lopez, M.A. Pena, V. La Parola, M.R. Goldwasser, Preparation and characterization of nickel-based mixed-oxides and their performance for catalytic methane decomposition, *Catal. Today* 133–135 (2008) 367–373.
- [18] S.M. Gupta, A.R. Kulkarni, M. Vedpathak, S.K. Kulkarni, Surface study of lead magnesium niobate ceramic using X-ray photoelectron spectroscopy, *Mater. Sci. Eng., B* B39 (1996) 34–40.
- [19] Q.N. Pham, C. Bohnke, O. Bohnke, Effect of surface treatments on $\text{Li}_{0.30}\text{Ln}_{0.57}\text{TiO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) perovskite ceramics: an X-ray photoelectron spectroscopy study, *Surf. Sci.* 572 (2004) 375–384.
- [20] Z. Xia, Q. Li, M. Cheng, Role of oxygen vacancies in the coloration of $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – 0.35PbTiO_3 single crystal, *Cryst. Res. Technol.* 42 (2007) 511–516.
- [21] C.R. Cho, Surface chemical bonding states and ferroelectricity of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin films, *Cryst. Res. Technol.* 35 (2000) 77–86.
- [22] C.J. Lu, A.X. Kuang, G.Y. Huang, X-ray photoelectron spectroscopy study on composition and structure of sol-gel derived PbTiO_3 thin films, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 202–206.