



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ : อิทธิพลของการเผาซินเตอร์แบบสองชั้นต่อการเกิดเฟส
โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์โร
อิเล็กทริกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดไทเทเนตที่เตรียมโดยวิธี
คอรันดัม

โดย ดร. เรวดี วงศ์มณีรุ่ง และคณะ

เดือน ปีที่เสร็จโครงการ: มีนาคม 2554

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ : อิทธิพลของการเผาซินเตอร์แบบสองชั้นต่อการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกเพอร์โร อิเล็กทริกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดไทเทเนตที่เตรียมโดยวิธีคอรันดัม

คณะผู้วิจัย

ดร. เรวดี วงศ์มณีรุ่ง

สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

ผศ. ดร. รัตติกกร ยิ้มนิรันดร์

สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รศ. ดร. สุพล อนันตา

ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. และ สกอ. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	2
บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	3
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	4
Excusive summary	5
เนื้อหางานวิจัย	7
1. บทนำ	7
2. วัตถุประสงค์	9
3. วิธีการทดลอง	9
4. ผลการทดลอง	12
5. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง	33
6. ข้อเสนอแนะ	33
7. เอกสารอ้างอิง	33
Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.	35
1. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ	35
2. กิจกรรมอื่นๆที่เกี่ยวข้อง	35
- การนำเสนอผลงานวิชาการ	35
- การได้รับรางวัล	36
- ผลงานอื่นๆ	36
ภาคผนวก	37

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบพระคุณ สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ได้ให้การสนับสนุนงานวิจัยทุนพัฒนาศักยภาพการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ประจำปี พ.ศ. 2552 ขอขอบคุณ ผศ. ดร. รัตติกกร ยิ้มนิริฐ และ รศ. ดร. สุปล อนันตา ที่ปรึกษาโครงการที่ได้ให้การสนับสนุนและคำแนะนำในทุกด้านเพื่อช่วยให้อาชีพนักวิจัยของผู้วิจัยเริ่มต้นได้ ขอขอบคุณสาขาวิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ อุปกรณ์ และสถานที่ ขอขอบคุณผู้ร่วมงานทุกท่านที่มีส่วนช่วยเหลือผู้วิจัยให้ดำเนินงานโครงการนี้สำเร็จลุล่วงได้ดี

เรวัต วงศ์มณีรุ่ง

(ดร. เรวัต วงศ์มณีรุ่ง)

หัวหน้าโครงการ

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG5280031

ชื่อโครงการ: อิทธิพลของการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนต่อการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกเลดแมกนีเซียมในโอเบต-เลดไทเทเนตที่เตรียมโดยวิธีคอรันดัม

ชื่อนักวิจัย: ดร. เรวดี วงศ์มณีรุ่ง

สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รัตติกร ยี่มนิรันดร์

สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รองศาสตราจารย์ ดร. สุกุล อนันตา

ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

E-mail Address: re_nok@yahoo.com

ระยะเวลาโครงการ: 15 มีนาคม 2552 ถึง 14 มีนาคม 2554

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนต่อการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกเลดแมกนีเซียมในโอเบต-เลดไทเทเนตที่เตรียมโดยวิธีคอรันดัม โดยขั้นตอนแรกจะเป็นการเตรียมเซรามิกเลดแมกนีเซียมในโอเบตจากสารแมกนีเซียมในโอเบตที่มีโครงสร้างเป็นโคลัมไบต์และคอรันดัม เพื่อศึกษาผลของสารตั้งต้นที่มีต่อการเกิดเฟส ความแน่นตัว โครงสร้างจุลภาคและสมบัติไดอิเล็กทริก โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และเครื่องแอล ซี แซต ที่ใช้ในการวัดค่าไดอิเล็กทริก ในส่วนที่สองเป็นการเตรียมเซรามิกเลดแมกนีเซียมในโอเบต-เลดไทเทเนตจากผงของเลดแมกนีเซียมในโอเบตที่เตรียมด้วยวิธีคอรันดัม และผงเลดไทเทเนต จากนั้นนำสารมาผ่านการเผาซินเตอร์แบบขั้นตอนเดียวและสองขั้นตอน เพื่อศึกษาอิทธิพลของเงื่อนไขการเผาซินเตอร์ที่มีต่อการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบนี้ จากผลการทดลองพบว่าการเลือกใช้เทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนทำให้เซรามิกที่ได้มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูง และมีค่าไดอิเล็กทริกที่ดีกว่าเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบขั้นตอนเดียว

คำหลัก: เลดแมกนีเซียมในโอเบต-เลดไทเทเนต การเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน สมบัติไดอิเล็กทริก

Abstract

Project Code: MRG5280031

Project Title: Effects of Two-Stage Sintering on Phase Formation, Microstructure and Dielectric Properties of Ferroelectric Ceramics Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate Prepared by a Corundum Route

Investigators: Dr. Rewadee Wongmaneerung

Materials Science Program, Faculty of Science, Maejo University

Assistant Professor Dr. Rattikorn Yimnirun

School of Physics, Institute 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: re_nok@yahoo.com

Project Period: March 15, 2009 to March 14, 2011

In this study, effects of two-stage sintering on phase formation, microstructure and dielectric properties of ferroelectric ceramics lead magnesium niobate-lead titanate prepared by a corundum route have been investigated. First, lead magnesium niobate ceramics are fabricated by using *B*-site precursor method where both MgNb_2O_6 and $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ are employed as magnesium niobate precursors. Effects of *B*-site precursors on phase formation, densification, microstructure and dielectric properties of lead magnesium niobate ceramics are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and dielectric measurements, respectively. In the second part, lead magnesium niobate-lead titanate ceramics derived from a corundum-route lead magnesium niobate and lead titanate powders have been fabricated by two different sintering techniques: single-stage (or normal) and two-stage sintering. Effects of designed sintering conditions on phase formation, microstructure and dielectric properties of the ceramics are determined. The potentiality of a two-stage sintering technique as a simple ceramic fabrication method to obtain pure perovskite and highly dense lead magnesium niobate-lead titanate ceramics is demonstrated.

Keyword: Lead magnesium niobate-lead titanate, two-stage sintering, dielectric properties

Executive Summary

การดำเนินงานของโครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่มีผลต่อการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดไทเทเนตโดยวิธีคอรันต์ โดยเริ่มต้นจากกระบวนการเตรียมผง MgNb_2O_6 และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ และศึกษาอิทธิพลของสารแมกนีเซียมไนโอเบตทั้งสองชนิดที่มีต่อการสังเคราะห์ผง PMN รวมทั้งการศึกษากระบวนการประดิษฐ์เซรามิก PMN ด้วยเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนโดยใช้ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ เป็นสารตัวกลางและการประดิษฐ์เซรามิกในระบบ PMN-PT โดยวิธีคอรันต์ ด้วยการเผาซินเตอร์ทั้งแบบขั้นตอนเดียวและสองขั้นตอน โดยงานวิจัยได้ดำเนินงานตามแผนที่วางไว้ตามขั้นตอนต่อไปนี้

1. ผู้วิจัยสามารถสังเคราะห์ผง MgNb_2O_6 และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ พร้อมทั้งหาเงื่อนไขที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ผงที่มีคุณภาพ โดยพบว่าในการเตรียมผง MgNb_2O_6 ที่มีความบริสุทธิ์สูงต้องใช้อุณหภูมิในการเผาแคล์ไซน์ที่ 1100°C นาน 5 ชั่วโมง ในขณะที่การเตรียมผง $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ จะใช้อุณหภูมิเผาแคล์ไซน์ที่ 1150°C นาน 2 ชั่วโมง
2. ผู้วิจัยสามารถสังเคราะห์ผง PMN โดยใช้สารตั้งต้นทั้งสองชนิดในข้อที่ 1 ได้ รวมทั้งวิเคราะห์พฤติกรรมการเกิดเฟส และสัณฐานวิทยา เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมผง PMN ที่มีคุณภาพสูงและใช้เป็นสารตั้งต้นในการประดิษฐ์เซรามิก PMN ต่อไป
3. ผู้วิจัยสามารถประดิษฐ์เซรามิก PMN ด้วยเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบขั้นตอนเดียวและสองขั้นตอน ในการเผาซินเตอร์แบบขั้นตอนเดียวจะเป็นการเปรียบเทียบระหว่างสารตัวกลางที่เป็น MgNb_2O_6 และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ในส่วนของการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนจะใช้ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ เป็นสารตัวกลาง จากการทดลองพบว่าสามารถประดิษฐ์เซรามิก PMN ที่มีคุณภาพสูงได้จากการเผาซินเตอร์ทั้งสองวิธี และการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนยังใช้อุณหภูมิเผาที่ต่ำกว่าการเผาแบบขั้นตอนเดียวอีกด้วย
4. ผู้วิจัยสามารถสังเคราะห์ผง PT โดยใช้เทคนิคการบดย่อยแบบ vibro-milling และผงในระบบ $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$ จากการเผาแคล์ไซน์ผง PMN ร่วมกับผง PT โดยที่ $x = 0.1-0.9$ รวมทั้งวิเคราะห์พฤติกรรมการเกิดเฟส และสัณฐานวิทยา เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมผง PMN-PT ที่มีคุณภาพสูงและใช้เป็นสารตั้งต้นในการประดิษฐ์เซรามิก PMN-PT ต่อไป
5. ผู้วิจัยสามารถทำการประดิษฐ์เซรามิก PMN-PT ด้วยวิธีการเผาซินเตอร์แบบขั้นตอนเดียวและสองขั้นตอน และทำการตรวจสอบเซรามิกที่เตรียมได้ทุกสูตรด้วยการใช้เทคนิคต่างๆร่วมกัน เช่น XRD, SEM, TEM, EDX และ dielectric และ ferroelectric measurements เป็นต้น เพื่อทำการคำนวณหาปริมาณเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกและความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ในแต่ละเงื่อนไข

6. จากผลการวิจัยและความรู้ที่ได้จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการประดิษฐ์เซรามิก PMN, PT และ PMN-PT ผู้วิจัยสามารถส่งตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติได้

เนื้อหาทางวิจัย

1. บทนำ

ในปัจจุบันนี้ เป็นที่ทราบกันดีว่าวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีทางด้านเซรามิกได้เจริญก้าวหน้าไปอย่างรวดเร็ว ซึ่งอิเล็กทรอนิกส์ก็เป็นส่วนหนึ่งในวัสดุประเภทเซรามิกที่มีการศึกษา ค้นคว้า และวิจัยกันอย่างกว้างขวาง อีกทั้งยังมีการพัฒนาและปรับปรุงอย่างต่อเนื่องเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ เช่น ตัวเก็บประจุข้อมูล (Smart cards) ตัวตรวจจับแก๊ส (Gas sensors) ทรานสดิวเซอร์ (Transducers) และไฮโดรโฟน (Hydrophone) เป็นต้น ซึ่งทำรายได้จำนวนมากให้แก่หลายๆประเทศ การแผ่ขยายของการพัฒนาวัสดุอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกที่มีการประดิษฐ์คิดค้นวัสดุและกระบวนการผลิตแบบใหม่ การนำไปประยุกต์ใช้งานที่มีประสิทธิภาพและมีความหลากหลายมากขึ้น และสามารถนำมาทดแทนหรือใช้งานร่วมกับวัสดุเดิมที่มีขีดจำกัดในการใช้งาน ล้วนเป็นหัวใจสำคัญของการพัฒนาคุณภาพผลิตภัณฑ์ อีกทั้งยังเป็นหนึ่งในประเด็นสำคัญที่มีความท้าทายต่อนักวิจัยในวงการนี้ นอกจากนี้ การวิจัยเพื่อพัฒนาคุณภาพของผลิตภัณฑ์ก็มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องอาศัยความรู้ความเข้าใจในกระบวนการผลิตวัสดุแต่ละชนิด ตลอดจนถึงเรื่องของวัตถุดิบ เทคนิควิธีดำเนินการ การศึกษาหาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะโครงสร้างกับพฤติกรรมหรือสมบัติที่วัสดุแสดงออกมาภายใต้สภาวะเงื่อนไขต่างๆ อันจะนำไปสู่ความสามารถในการควบคุมคุณภาพและประสิทธิภาพในการทำงานของวัสดุที่เตรียมได้ให้เกิดประโยชน์สูงสุดต่อไป

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นหนึ่งในสารที่มีการนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ ส่วนมากจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) [1-3] โดยทั่วไป สารเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท โดยพิจารณาจากลักษณะของการเปลี่ยนเฟสและการตอบสนองต่อความถี่ของสัญญาณไฟฟ้า คือ สารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectrics) และสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ (relaxor ferroelectrics) ซึ่งสารในกลุ่มแรกจะมีการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว (sharp phase-transition) บริเวณอุณหภูมิคูรี (Curie temperature: T_C) และมีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงไปตามความถี่ ตัวอย่างสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติที่นิยมศึกษากันอย่างแพร่หลาย เช่น BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ และ PbTiO_3 [1,4] ส่วนสารในกลุ่มที่สองนั้นจะแสดงพฤติกรรมเปลี่ยนเฟสแบบช้าๆ (diffuse phase transition) และที่สำคัญต้องแสดงพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงสมบัติไดอิเล็กทริกตามการเปลี่ยนแปลงความถี่อย่างชัดเจน ตัวอย่างสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ที่สำคัญ ได้แก่ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PIN), $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PNN), $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) และ $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PCN) เป็นต้น [5-7]

นอกจากสารเฟอร์โรอิเล็กทริกทั้ง 2 ประเภทที่กล่าวมาข้างต้น สารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ได้รับความนิยมและมีการศึกษาค้นคว้ากันอย่างกว้างขวางคือสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบสารละลายของแข็ง เช่น PMN-PZT, PZT-BT และ PNN-PZT ซึ่ง PMN-PT ก็เป็นสารหนึ่งในระบบนี้ ที่เกิดมาจากการรวมกันของสาร PMN และ PT กลายเป็นสารละลายของแข็ง PMN-PT โดยทั่วไป PMN ถูก

จัดให้เป็นสารต้นแบบของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ ที่มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสต่ำกว่า อุณหภูมิห้อง (~ -10 °ซ) [1] นอกจากนี้ PMN ยังมีลักษณะทางจุลภาคที่ส่งผลทำให้มีการสูญเสีย พลังงานต่ำเมื่อผ่านการใช้งานและไม่มีสมบัติฮิสเทอรีซิส ทำให้มีประสิทธิภาพในการส่งถ่ายพลังงาน สูงมาก ส่วน PT ก็เป็นหนึ่งในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติที่มีการศึกษาการอย่างกว้างขวาง นอกจากนี้ PT ยังมีอุณหภูมิคูรี (T_c) ที่ค่อนข้างสูง (~ 490 °ซ) [4] มีสมบัติไพโรอิเล็กทริก (pyroelectric) และพิโซอิเล็กทริก (piezoelectric) ที่ดีเหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานในช่วง อุณหภูมิและความถี่สูง เช่น ตัวเก็บประจุ และอุปกรณ์ตรวจจับความดัน [8-10] เป็นต้น ซึ่งการเพิ่ม PT เข้าไปในระบบ PMN มากขึ้นจะทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสสูงขึ้น และสมบัติทางไฟฟ้าของ ระบบดังกล่าวจะเปลี่ยนจากพฤติกรรมแบบรีแลกเซอร์ไปเป็นแบบพิโซอิเล็กทริกแบบอ่อน (Soft piezoelectric) สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในทรานสดิวเซอร์พิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric Transducers) ตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (Multilayer capacitors) และตัวขับเคลื่อน (Actuators) แต่ อย่างไรก็ตาม ปัญหาสำคัญในกระบวนการประดิษฐ์เซรามิกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกคือการเตรียม สารให้มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูงนั้นทำได้ยาก เนื่องจากมักจะพบว่ามีเกิดการเกิดเฟสไพโร คลอร์ (Pyrochlores) ที่เป็นสารประกอบของ $PbO-Nb_2O_5$ เกิดขึ้นปะปนอยู่เสมอ ซึ่งจะส่งผลในแง่ลบ ต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก ซึ่งถ้าหากจะทำการแก้ไขด้วยการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ หรือซินเตอร์ให้สูงขึ้นก็มักจะเกิดปัญหาเกี่ยวกับการสูญเสียองค์ประกอบของตะกั่ว (PbO -loss) นักวิจัยจำนวนมากจึงพยายามพัฒนาเทคนิคการเตรียมสารเฟอร์โรอิเล็กทริกให้มีความบริสุทธิ์สูงด้วย วิธีการต่างๆ และวิธีที่ได้รับความนิยมมากก็คือการใช้เทคนิค *B-site precursor* (Columbite precursor) ที่มีการใช้สาร $MgNb_2O_6$ มาเป็นสารตัวกลาง [11] ซึ่งการเตรียมสาร $MgNb_2O_6$ ให้มี ความบริสุทธิ์สูงนั้นจำเป็นจะต้องใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สูงประมาณ 1100 °ซ ขึ้นไป ในขณะที่ นักวิจัยบางกลุ่มได้รายงานผลการทดลองเตรียมสาร $Mg_4Nb_2O_9$ ที่มีโครงสร้างคล้ายแร่คอร์นดัมได้ สำเร็จที่อุณหภูมิเพียง 550 °ซ ด้วยการใช้เทคนิคทางเคมี รวมทั้งกลุ่มของผู้วิจัยเอง [12-13] นอกจากนั้น ปัญหาสำคัญอีกประการหนึ่งที่กล่าวมาข้างต้นคือการทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นตัวสูง ซึ่ง ทางผู้วิจัยได้ทำการศึกษาทดลองโดยนำเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนมาใช้ในการเตรียม เซรามิก PT [14] จากผลการทดลองพบว่าสามารถประดิษฐ์เซรามิกที่มีความบริสุทธิ์และความ หนาแน่นสูงได้ แต่อย่างไรก็ตาม การศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการนำเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสอง ขั้นตอนมาใช้ในการเตรียมสารเฟอร์โรอิเล็กทริกยังไม่เป็นที่แพร่หลายมากนัก ซึ่งเทคนิคการเผาซิน เตอร์แบบสองขั้นตอนสามารถช่วยให้เซรามิกมีความแข็งแรงมากขึ้น สามารถคงรูปอยู่ได้โดยการใช้ อุณหภูมิไม่สูงมากนัก ผู้วิจัยเห็นว่าเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนี้น่าจะสามารถนำมา ประยุกต์ใช้กับการประดิษฐ์สารเซรามิก PMN-PT โดยเตรียมจากวิธีคอร์นดัม นอกจากนี้ ยังเป็นการ สร้างองค์ความรู้ใหม่เพื่อการเผยแพร่ในระดับสากลต่อไป

2. วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อศึกษาอิทธิพลของปัจจัยในกระบวนการสังเคราะห์สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดไทเทเนตโดยวิธีคอรันดัมที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟส สัณฐานวิทยาและองค์ประกอบทางเคมีระดับจุลภาคเปรียบเทียบกับวิธีการเตรียมแบบดั้งเดิม
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนต่อการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก PMN-PT ที่เตรียมโดยวิธีคอรันดัมเปรียบเทียบกับวิธีการเผาซินเตอร์แบบขั้นตอนเดียว
3. เพื่อตีพิมพ์เผยแพร่ผลการวิจัยลงในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ รวมทั้งการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

3. วิธีทดลอง

โครงการวิจัยนี้ประกอบด้วยวิธีการทดลองอยู่ 3 ส่วนหลัก คือ

- [1] การประดิษฐ์และตรวจสอบเซรามิก PMN ที่เตรียมด้วยวิธี mixed oxide แบบดัดแปลง ซึ่งใช้ MgNb_2O_6 และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ เป็นสารตั้งต้น และผ่านการเผาซินเตอร์แบบขั้นตอนเดียวและสองขั้นตอน
- [2] การเตรียมและตรวจสอบผง PT ที่เตรียมด้วยวิธี mixed oxide โดยใช้เทคนิคการบดย่อยแบบ vibro-milling
- [3] การประดิษฐ์และตรวจสอบเซรามิก PMN-PT จากการใช้ผง PMN ที่เตรียมได้ในข้อที่ 1 และผง PT ที่เตรียมได้ในข้อที่ 2 โดยผ่านการเผาซินเตอร์แบบขั้นตอนเดียวและสองขั้นตอน

โดยมีรายละเอียดของแต่ละส่วนดังนี้

วิธีการทดลองในปีที่ 1

- 1.1 ศึกษาค้นคว้ารวบรวมข้อมูลจากเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง
- 1.2 ทำการสังเคราะห์สาร MgNb_2O_6 และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ด้วยวิธีการ mixed oxide เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผง PMN
- 1.3 ทำการสังเคราะห์ผง PMN ด้วยวิธี mixed oxide โดยใช้สารตั้งต้นจากข้อ 1.2

- 1.4 ทำการตรวจวิเคราะห์สารที่เตรียมได้ด้วยการใช้เทคนิคต่างๆร่วมกัน เช่น TGA, DTA, XRD, SEM, TEM, EDX และ laser diffraction เป็นต้น
- 1.5 ทำการประดิษฐ์เซรามิก PMN จากผงที่เตรียมได้ในข้อ 1.3 ด้วยเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบขั้นตอนเดียว (Single stage sintering) และสองขั้นตอน (Two stage sintering)
- 1.6 ทำการคำนวณหาปริมาณเฟสเพอรอฟสไกต์และความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ในแต่ละเงื่อนไข นำเสนอกลไกเพื่ออธิบายพฤติกรรมของการก่อเกิดเฟส การแน่นตัวและสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิก PMN พร้อมทั้งวิเคราะห์เปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้

วิธีการทดลองในปีที่ 2

- 1.7 ทำการสังเคราะห์ผง PT ด้วยวิธีการ mixed oxide โดยใช้เทคนิคการบดย่อยแบบ vibro-milling
- 1.8 ทำการสังเคราะห์ผงในระบบ $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$ จากการเผาแคลไซน์ผง PMN ที่เตรียมได้ในข้อ 1.3 ร่วมกับผง PT ที่เตรียมได้จากข้อ 1.7 โดยที่ $x = 0.1-0.9$
- 1.9 ทำการประดิษฐ์เซรามิก PMN-PT จากผงที่เตรียมได้ในข้อ 1.8 ด้วยวิธีการเผาซินเตอร์แบบขั้นตอนเดียวและสองขั้นตอน
- 1.10 ทำการตรวจสอบเซรามิกที่เตรียมได้ทุกสูตรด้วยการใช้เทคนิคต่างๆร่วมกัน เช่น XRD, SEM, TEM, EDX และ dielectric และ ferroelectric measurements เป็นต้น
- 1.11 ทำการคำนวณหาปริมาณเฟสเพอรอฟสไกต์และความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ในแต่ละเงื่อนไข นำเสนอกลไกเพื่ออธิบายถึงอิทธิพลของการเผาซินเตอร์ต่อการเกิดเฟส การแน่นตัว โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PMN-PT
- 1.12 นำความรู้ที่ได้จากงานวิจัยตีพิมพ์เผยแพร่ผลการวิจัยลงในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ รวมทั้งการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

ตารางแสดงกิจกรรมและผล (output) ที่จะได้ในปีที่ 1

แผนดำเนินงาน	ปีที่ 1											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. ศึกษาค้นคว้ารวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง												
2. สั่งซื้อสารเคมีและวัสดุอุปกรณ์ต่างๆ												
3. ทำการสังเคราะห์สาร MgNb_2O_6 และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ พร้อมกับการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมผงคุณภาพสูง												

แผนดำเนินงาน	ปีที่ 1											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4. ทำการสังเคราะห์ผง PMN จากการใช้ $MgNb_2O_6$ และ $Mg_4Nb_2O_9$ เป็นสารตั้งต้น												
5. ศึกษาอิทธิพลของปัจจัยหลักในกระบวนการสังเคราะห์ที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟสและสัณฐานวิทยาของสาร พร้อมทั้งวิเคราะห์ผลและเขียนรายงานความก้าวหน้า												
6. ทำการประดิษฐ์เซรามิก PMN โดยใช้ $MgNb_2O_6$ และ $Mg_4Nb_2O_9$ เป็นสารตั้งต้นด้วยวิธีการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน												
7. ศึกษาอิทธิพลของปัจจัยหลักในกระบวนการเผา sintering ที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟสโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก												
8. วิเคราะห์ผล เตรียมต้นฉบับเพื่อส่งตีพิมพ์ เผยแพร่และเขียนรายงานประจำปี ที่ 1												

ตารางแสดงกิจกรรมและผล (output) ที่จะได้ในปีที่ 2

แผนดำเนินงาน	ปีที่ 2											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. ทำการสังเคราะห์ผง PT ด้วยวิธีการ mixed oxide												
2. ทำการสังเคราะห์ผง PMN-PT ด้วยวิธีการ mixed oxide (โดยการใช้ผง PMN จากตาราง 11.4.1 ข้อ 4 และผง PT จากข้อ 1)												
3. ศึกษาอิทธิพลของปัจจัยหลักในกระบวนการสังเคราะห์ที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟสและสัณฐานวิทยาของผง PMN-PT												

แผนดำเนินงาน	ปีที่ 2											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4. วิเคราะห์ผลและเขียนรายงานความก้าวหน้า												
5. ทำการประดิษฐ์เซรามิก PMN-PT ด้วยวิธีการเผาซินเตอร์แบบขั้นตอนเดียวและสองขั้นตอน												
6. ศึกษาอิทธิพลของปัจจัยหลักในกระบวนการเผา sintering ที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟสโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PMN-PT												
7. วิเคราะห์ผล เตรียมต้นฉบับเพื่อส่งตีพิมพ์ เผยแพร่และเขียนรายงานฉบับสมบูรณ์												

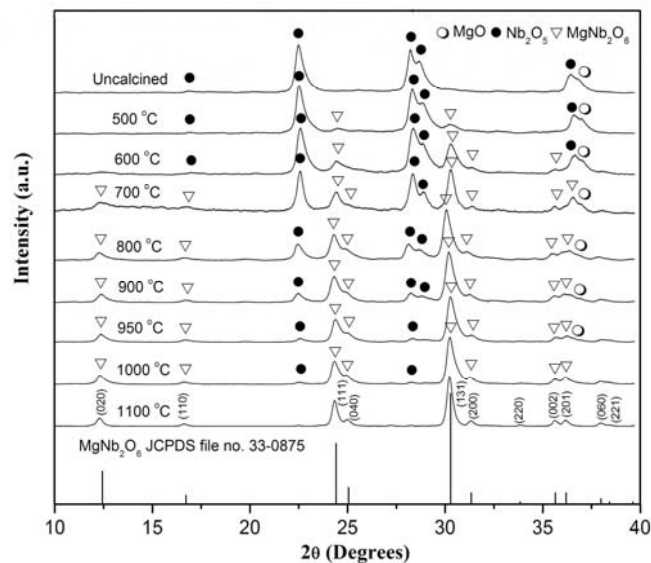
4. ผลการทดลอง

ผลการทดลองที่ได้จะประกอบด้วยการหาลักษณะเฉพาะของผง MgNb_2O_6 , $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ และ PMN ที่เตรียมได้ จากนั้นจะนำเสนอผลการตรวจสอบเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PMN และ PMN-PT ที่เตรียมโดยการเผาซินเตอร์แบบขั้นตอนเดียวและแบบสองขั้นตอน พร้อมทั้งอภิปรายผลการทดลองที่ได้ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

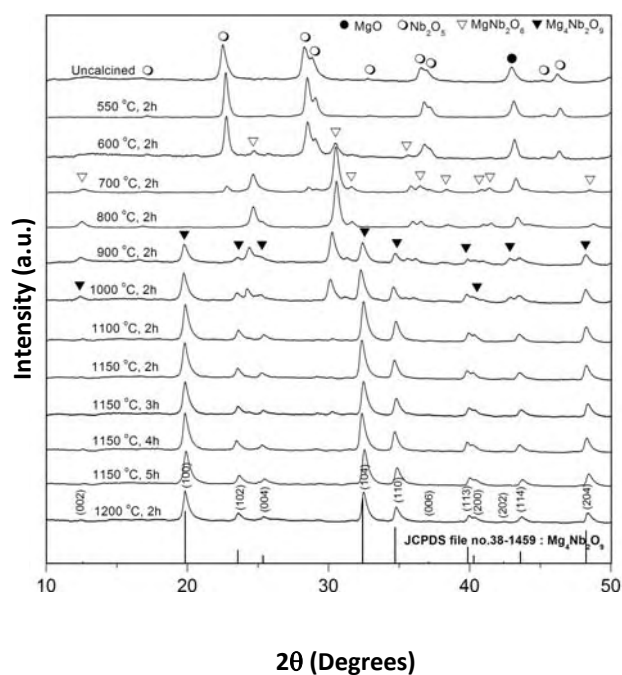
4.1 ผลการตรวจสอบสารตัวอย่าง MN

4.1.1 ผลการตรวจสอบเฟสของผง MgNb_2O_6 และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

จากการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสและการเปลี่ยนแปลงเฟสของผง MgNb_2O_6 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ตามเงื่อนไขที่กำหนด พบว่าได้ผลดังแสดงในรูป 4.1 โดยที่อุณหภูมิ 500 °ซ สารตั้งต้นเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสไปเป็น MgNb_2O_6 และเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ให้สูงขึ้นพบว่า ปริมาณเฟส MgNb_2O_6 ก็จะเพิ่มขึ้นด้วย จนถึงอุณหภูมิแคลไซน์ 1100 °ซ จะได้เฟสของสาร MgNb_2O_6 ที่มีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 33-875 ที่มีเฟสเป็นแบบออร์โทโรมบิก ในส่วนของผง $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ เมื่อเผาแคลไซน์ตามเงื่อนไขที่กำหนด พบว่าได้ผลการทดลองดังรูป 4.2 โดยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นตั้งแต่ 600 °ซ จะเริ่มเกิดเฟสของ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ โดยยังคงมีเฟสของสารตั้งต้นปะปนอยู่ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นถึง 1150 °ซ จะได้เฟสของสารที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 38-1459 ที่มีเฟสเป็นแบบเฮกซะโกนอล



รูป 4.1 แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผง MgNb_2O_6 ที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 33-875

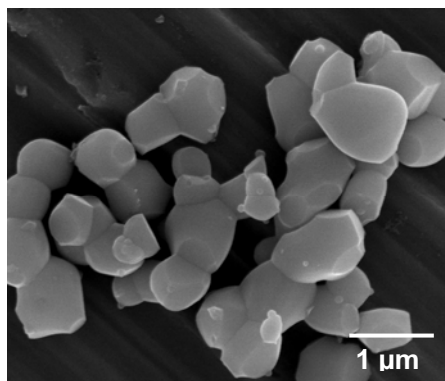


รูป 4.2 แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผง $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 38-1459

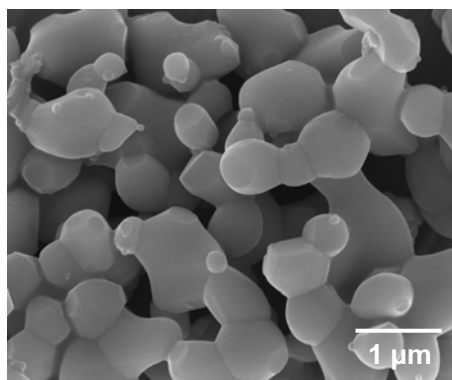
4.1.2 ผลการตรวจสอบสัณฐานของผง MgNb_2O_6 และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

จากการนำผง MgNb_2O_6 และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ที่เตรียมได้ (ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 1100 และ 1150 °ซ ตามลำดับ) ไปทำการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM เพื่อตรวจสอบสัณฐาน

วิทยาของผง พบว่า ลักษณะสัณฐานของผงเหล่านี้โดยทั่วไปแล้วมีรูปร่างหลายแบบ ทั้งแบบที่ค่อนข้างเป็นทรงกลม, มน และแบบที่มีรูปร่างเป็นเหลี่ยม โดยมีขนาดอนุภาคทั้งเล็กและใหญ่ปะปนกันอยู่ โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยจากรูปภาพอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1-1.8 และ 0.17-1.69 ไมโครเมตร นอกจากนี้อนุภาคผงที่เกิดขึ้นยังเกิดการยึดเกาะกันอยู่เป็นก้อนกระจุกที่มีขนาดใหญ่อีกด้วย แสดงดังรูป 4.3 และ 4.4



รูป 4.3 ภาพถ่าย SEM ของผง MgNb_2O_6 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 1100 °ซ เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง



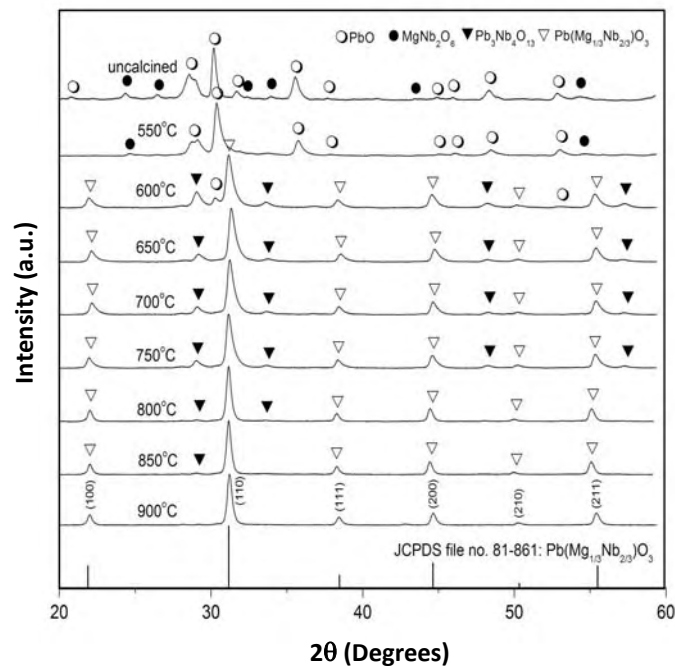
รูป 4.4 ภาพถ่าย SEM ของผง $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 1150 °ซ เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง

4.2 ผลการตรวจสอบสารตัวอย่าง PMN

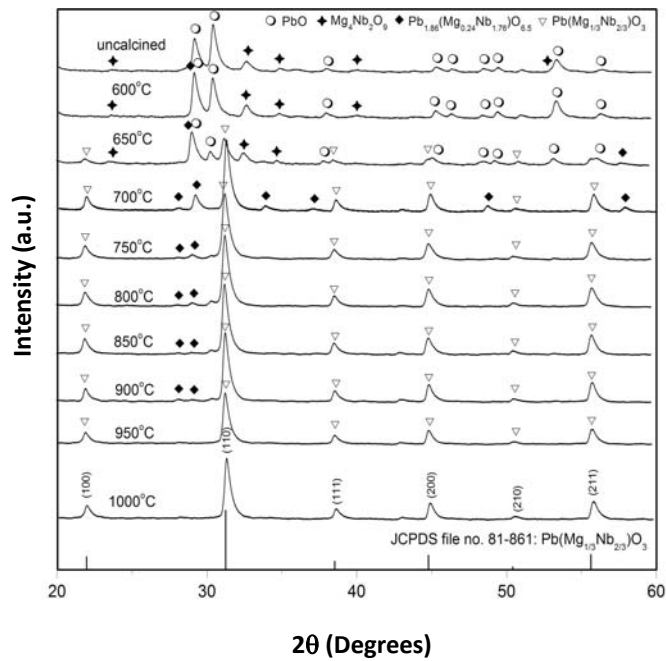
4.2.1 ผลการตรวจสอบเฟสของผง PMN ที่เตรียมจากสาร MgNb_2O_6 และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

จากการตรวจสอบพฤติกรรมของการเกิดเฟสและการเปลี่ยนแปลงเฟสของผง PMN จากสารตัวกลางที่เป็น MgNb_2O_6 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ตามเงื่อนไขที่กำหนด และเปรียบเทียบข้อมูล XRD ที่ได้มา กับข้อมูลในแฟ้มข้อมูลมาตรฐานพบว่า เมื่อทำการเผาแคลไซน์สารที่อุณหภูมิในช่วง 600-850 °ซ โดยใช้ระยะเวลาในการเผาแซ่ชาน 2 ชั่วโมง จะมีเฟสของสารแปลกปลอมเกิดขึ้น (▼ $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$)

ปะปนอยู่กับเฟสหลักของ PMN อย่างชัดเจน แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อได้ทำการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ให้สูงขึ้นเป็น 900 °ซ โดยใช้เวลาเผาแซ่ห่าน 2 ชั่วโมง จะได้เฟสที่บริสุทธิ์ของสาร PMN เท่านั้น โดยมีแบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่สอดคล้องกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 81-861 ของ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นคิวบิก ดังรูปที่ 4.5 และในรูปที่ 4.6 แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผง PMN ที่ใช้สาร $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ เป็นตัวกลาง พบว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ในช่วง 600-900 °ซ โดยใช้ระยะเวลาในการเผาแซ่ห่าน 2 ชั่วโมง จะเกิดเฟสของสารแปลกปลอมปะปนอยู่ (◆) ซึ่งสารแปลกปลอมที่เกิดขึ้นคือ $\text{Pb}_{1.86}(\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76})\text{O}_{6.5}$ ซึ่งเป็นเฟสที่แตกต่างจากการใช้ MgNb_2O_6 เป็นตัวกลาง



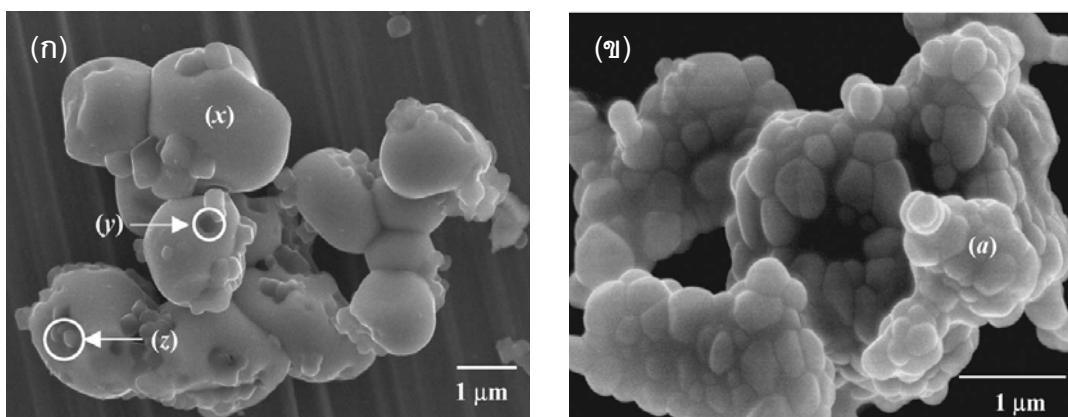
รูป 4.5 แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผง PMN ที่ใช้สาร MgNb_2O_6 เป็นตัวกลางเปรียบเทียบกับข้อมูลของ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ใน JCPDS file no. 81-861



รูป 4.6 แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผง PMN ที่ใช้สาร $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ เป็นตัวกลางเปรียบเทียบกับข้อมูลของ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ใน JCPDS file no. 81-861

4.2.2 ผลการตรวจสอบสัณฐานของผง PMN ที่เตรียมจากสาร MgNb_2O_6 และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

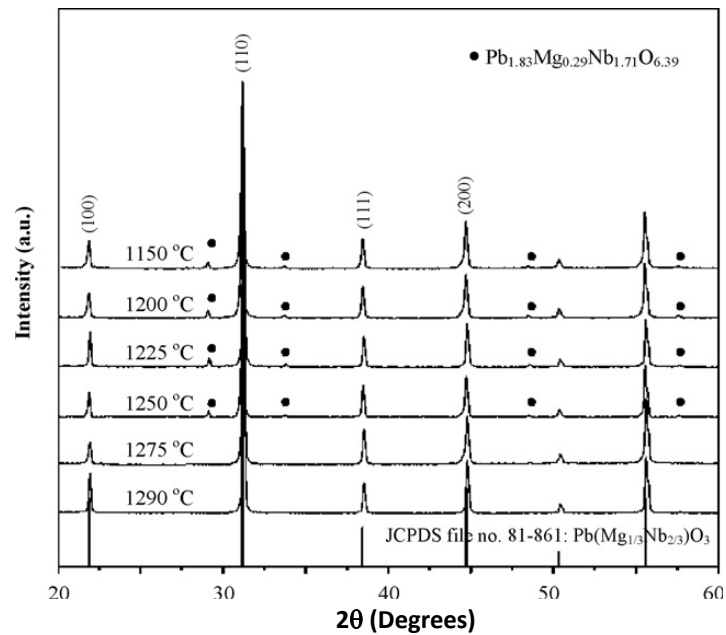
จากการนำผง PMN ที่เตรียมได้จากการเผาแคลไซน์ภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสมไปทำการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM พบว่า ลักษณะสัณฐานของผง PMN ที่เตรียมจากสารตัวกลางทั้งสองชนิดจะมีลักษณะที่แตกต่างกันอย่างมากระหว่างกัน โดยผง PMN ที่เตรียมจาก MgNb_2O_6 จะมีทั้งอนุภาคที่ขนาดใหญ่มากและเล็กมากปะปนกันอยู่ โดยมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงประมาณ 0.25-3.1 ไมโครเมตร (รูป 4.7(ก)) และมีเฟสของสารแปลกปลอมปะปนอยู่ (y และ z) ในขณะที่ผง PMN ซึ่งเตรียมจากสาร $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ จะมีขนาดเล็กใกล้เคียงกันและเกิดการยึดเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนกระจุกแข็ง (hard agglomerates) โดยมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงประมาณ 0.2-1.25 ไมโครเมตร (รูป 4.7 (ข))



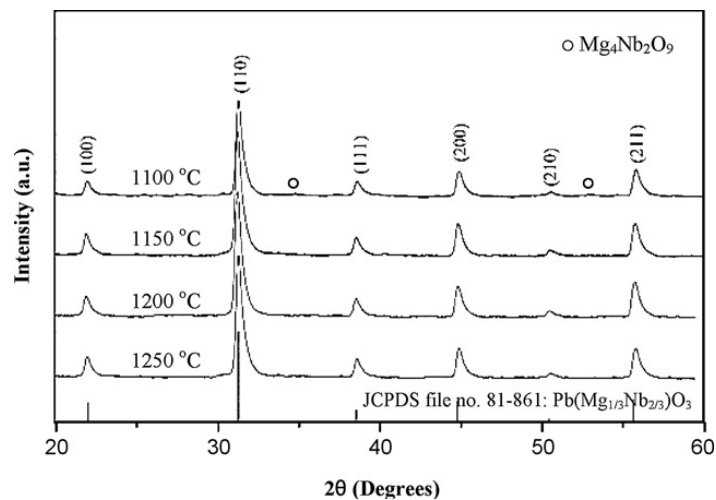
รูป 4.7 ภาพถ่าย SEM ของผง PMN ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยเงื่อนไขที่เหมาะสม โดย (ก) เตรียมจาก MgNb_2O_6 และ (ข) เตรียมจาก $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

4.2.3 ผลการตรวจสอบเฟสของเซรามิก PMN ที่เตรียมจากสาร MgNb_2O_6 และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

จากการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสและการเปลี่ยนแปลงเฟสของเซรามิก PMN ที่เตรียมจากสารตัวกลาง MgNb_2O_6 และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ โดยใช้อุณหภูมิซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขที่กำหนดจากการทดลองพบว่า เมื่อเตรียมเซรามิก PMN จากสาร MgNb_2O_6 จะต้องใช้อุณหภูมิซินเตอร์ที่ 1275°C นาน 2 ชั่วโมง จึงจะได้เฟสของ PMN ที่มีความบริสุทธิ์สูง ในขณะที่การเผาซินเตอร์เซรามิก PMN จากสาร $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ จะใช้อุณหภูมิที่ 1150°C นาน 2 ชั่วโมง และเมื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิกที่เตรียมจากสารตัวกลางทั้งสองชนิด พบว่าการเตรียมจากสาร $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ จะใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่า ดังแสดงในรูป 4.8 และ 4.9 ตามลำดับ โดยเซรามิก PMN ที่เตรียมจากทั้งสองวิธีนั้นจะมีแบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่สอดคล้องกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 81-861 ของ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นคิวบิก



รูป 4.8 แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PMN ที่ใช้สาร MgNb_2O_6 เป็นตัวกลาง

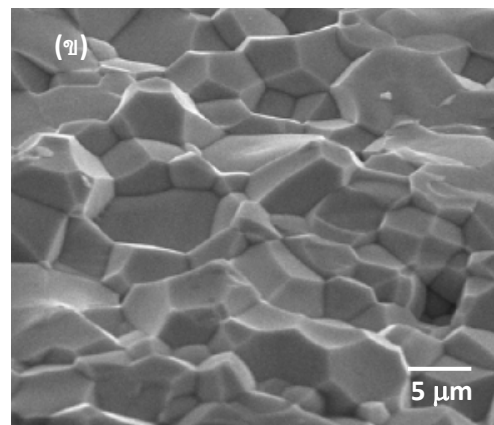
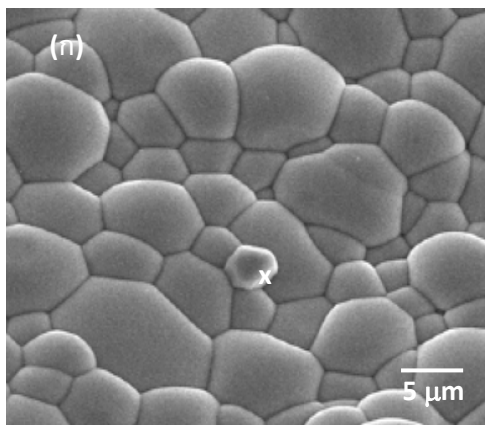


รูป 4.9 แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PMN ที่ใช้สาร $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ เป็นตัวกลาง

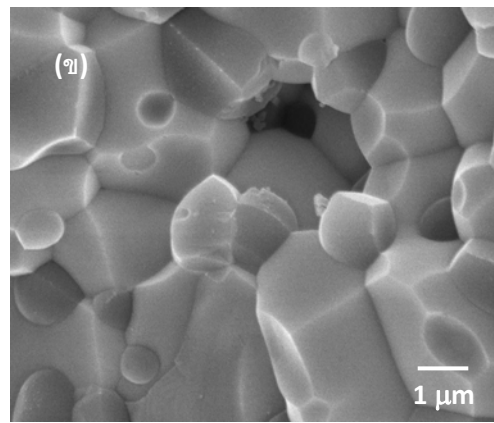
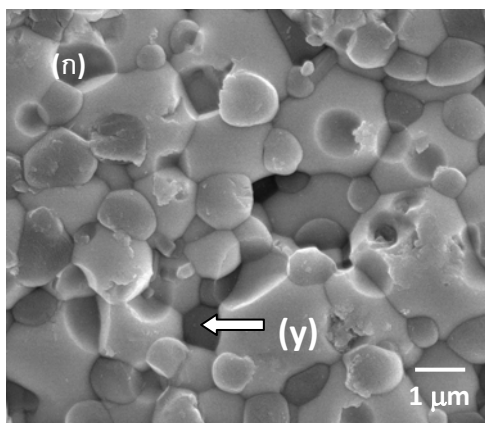
4.2.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PMN ที่เตรียมจากสาร MgNb_2O_6 และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

จากการนำเซรามิก PMN ที่เตรียมได้จากสารตัวกลางทั้งสองชนิดมาตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผิวหน้าและรอยแตกพบว่าจะได้ผลดังแสดงในรูป 4.10 และ 4.11 เมื่อพิจารณา รูป 4.10 (ก) ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM ของบริเวณผิวหน้าชิ้นงานเซรามิก PMN ที่เตรียมจากสาร MgNb_2O_6 พบว่า เกรนของเซรามิก PMN จะมีรูปร่างคล้ายคลึงกันโดยมีทั้งขนาดเล็กและใหญ่กระจายตัวอยู่ทั่วไปในโครงสร้าง โดยมีขนาดเกรนอยู่ในช่วงประมาณ 2-12 ไมโครเมตร และมีเฟสของสารแปลกปลอมปรากฏอยู่เล็กน้อย ($x = \text{Pb}_{1.83}(\text{Mg}_{0.37}\text{Nb}_{3.06})\text{O}_{10}$) เมื่อพิจารณาจากภาพถ่ายที่

บริเวณรอยหักของเซรามิก (รูป 4.10 (ข)) ก็จะสามารถสังเกตเห็นความเป็นเหลี่ยมเป็นมุมของเกรนได้อย่างชัดเจนมากยิ่งขึ้น ในขณะที่เมื่อพิจารณาจากรูป 4.11 (ก) ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM ของบริเวณผิวหน้าชิ้นงานเซรามิก PMN ที่เตรียมจากสาร $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ พบว่าเกรนมีทั้งขนาดเล็กและใหญ่กระจายอยู่เช่นกัน รวมทั้งมีรูพรุนปรากฏอยู่บ้าง ขนาดของเกรนจะอยู่ในช่วง 0.8-2.3 ไมโครเมตร นอกจากนี้ยังมีเฟสของสารแปลกปลอมสีดำ (y) ที่คาดว่าจะน่าจะเป็น MgO ปรากฏอยู่ ส่วนรูป 4.11 (ข) ซึ่งเป็นภาพถ่ายที่บริเวณรอยหักของเซรามิกจะมีลักษณะคล้ายคลึงกับภาพถ่ายในรูป 4.10 (ข) แต่จะมีรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าเกิดขึ้น



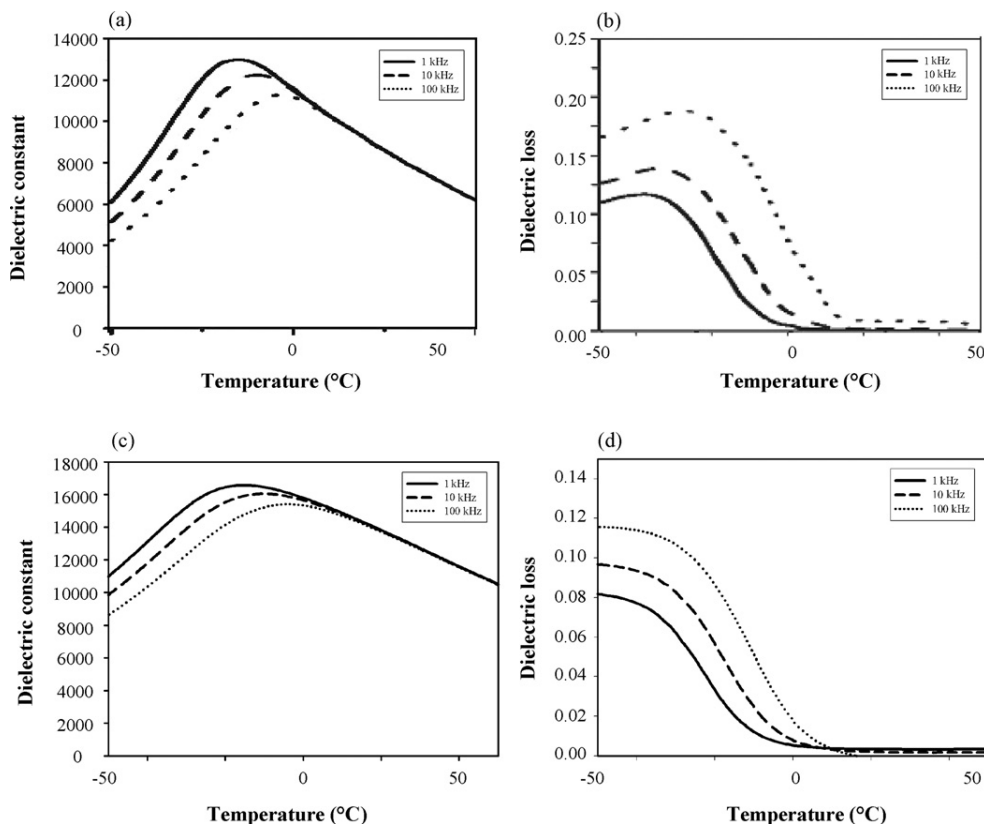
รูป 4.10 ภาพถ่าย SEM ของ (ก) ผิวหน้าและ (ข) รอยหักของเซรามิก PMN ที่เตรียมจากสาร $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$



รูป 4.11 ภาพถ่าย SEM ของ (ก) ผิวหน้าและ (ข) รอยหักของเซรามิก PMN ที่เตรียมจากสาร $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

4.2.5 ผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PMN ที่เตรียมจากสาร MgNb_2O_6 และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

จากการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PMN ที่เตรียมจากสารตัวกลางทั้งสองชนิด พบว่าเซรามิก PMN มีค่าไดอิเล็กทริกที่ T_{max} เท่ากับ 12984 และ 16566 ตามลำดับ ที่ความถี่ 1 kHz ดังแสดงในรูป 4.12 ส่วน T_{max} นั้นจะมีค่า -10 และ -15 °ซ เมื่อเปรียบเทียบทั้งค่าไดอิเล็กทริกและ T_{max} จะเห็นได้ว่าเซรามิก PMN ที่เตรียมจากสาร $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ จะให้ค่าไดอิเล็กทริกที่สูงกว่า ซึ่งน่าจะมีสาเหตุมาจากการมีเฟส MgO ปะปนอยู่

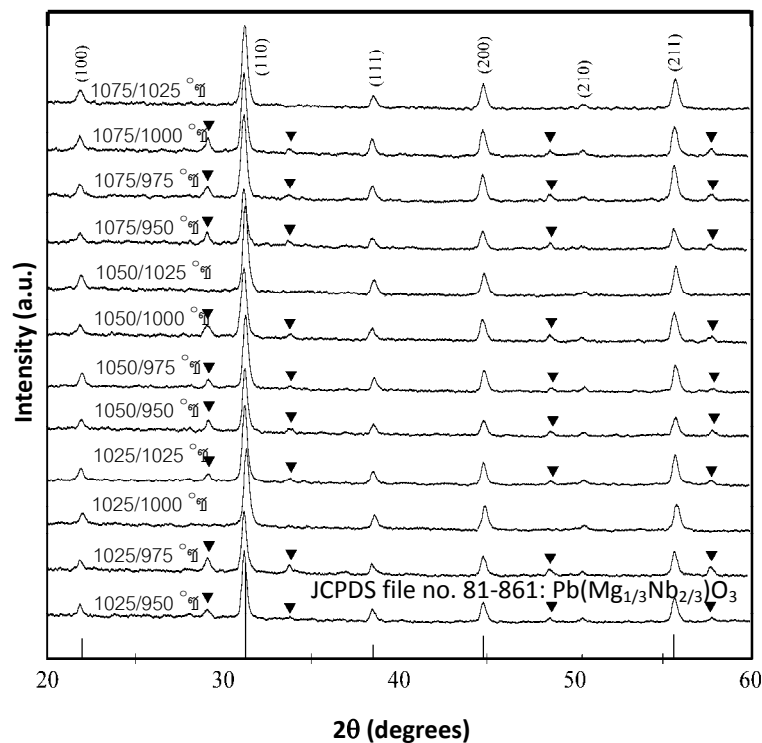


รูป 4.12 กราฟแสดงค่าไดอิเล็กทริกและการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก PMN ที่เตรียมจากสาร (ก) MgNb_2O_6 และ (ข) $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ภายใต้ความถี่ต่างๆ

จากผลการทดลองที่ผ่านมาจะเห็นได้ว่าเซรามิกที่เตรียมโดยใช้ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ เป็นสารตัวกลาง จะใช้อุณหภูมิซินเตอร์ที่ต่ำกว่า และได้ค่าไดอิเล็กทริกที่สูงกว่า ดังนั้นในงานวิจัยต่อไปนี้จะเป็นการวิจัยเฉพาะเซรามิก PMN ที่เตรียมจาก $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ เท่านั้น

4.2.6 ผลการตรวจสอบเฟสของเซรามิก PMN โดยเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน

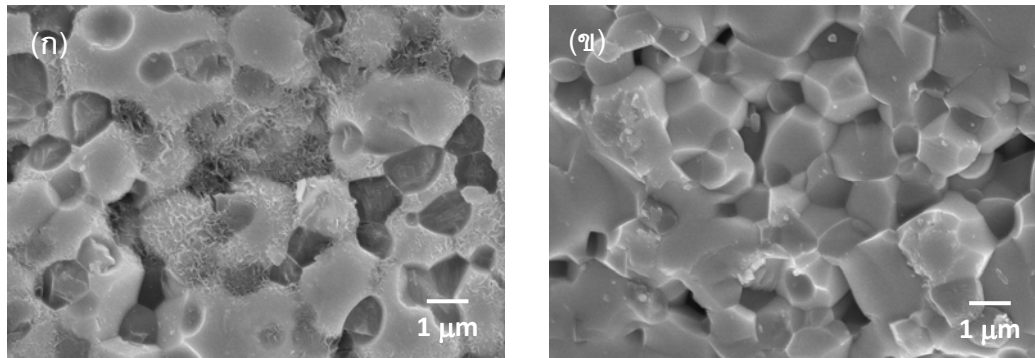
จากการตรวจสอบแบบอย่างการเลี้ยวเบนของเซรามิก PMN โดยการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนพบว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์แล้วทำให้เกิดเฟสของสาร PMN ที่มีความบริสุทธิ์สูงมีอยู่สามอุณหภูมิ คือ 1025/1000, 1050/1025 และ 1075/1025 °ซ จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิที่ทำให้ได้ PMN ที่มีความบริสุทธิ์สูงจะอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 1025 °ซ และเมื่อนำข้อมูลที่ได้มาเปรียบเทียบกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐานพบว่ามีความสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 81-861 ของ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นคิวบิก



รูป 4.13 แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PMN โดยเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน

4.2.7 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PMN โดยเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน

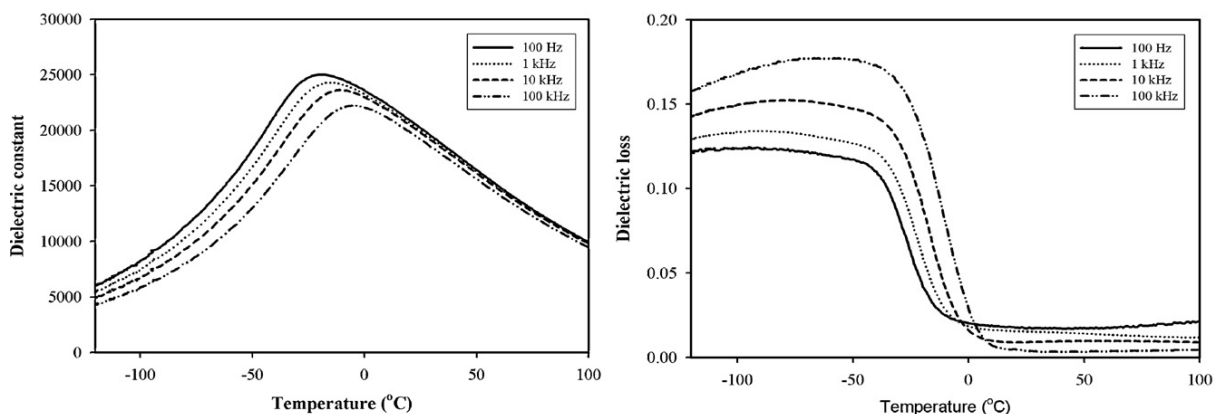
จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PMN จะใช้เซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075/1025 °ซ เนื่องจากมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงที่สุด (~ 96%) พบว่าภาพถ่ายบริเวณผิวหน้า (รูป 4.14 (ก)) ของเซรามิกจะมีขนาดของเกรนที่ค่อนข้างใหญ่ โดยมีขนาดเกรนอยู่ในช่วง 3.2-15.6 ไมโครเมตร นอกจากนี้ยังมีรูพรุนปรากฏอยู่กระจายในโครงสร้าง รวมทั้งเฟสของสารแปลกปลอมที่เป็นสีดำ (MgO) และเส้นใยที่มีความยาว 300-500 นาโนเมตร กว้าง 60-100 นาโนเมตร ปะปนอยู่ที่ผิวหน้าอีกด้วย เมื่อพิจารณาภาพถ่ายบริเวณรอยหัก (รูป 4.14 (ข)) พบว่าเกรนมีความเป็นเหลี่ยมเป็นมุมอย่างชัดเจนและยังคงมีรูพรุนกระจายอยู่ระหว่างรอยต่อของเกรนเช่นกัน



รูป 4.14 ภาพถ่าย SEM ของ (ก) ผิวหน้าและ (ข) รอยหักของเซรามิก PMN เมื่อเผาซินเตอร์ที่ 1075/1025 °ซ

4.2.8 ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PMN โดยเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน

จากการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PMN เมื่อผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075/1025 °ซ พบว่าเซรามิก PMN มีอุณหภูมิที่ทำให้ค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดอยู่ที่ -15 °ซ, ค่าไดอิเล็กทริก 24291 และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเท่ากับ 0.14 โดยวัดที่ความถี่ 1 kHz ดังแสดงในรูป 4.15



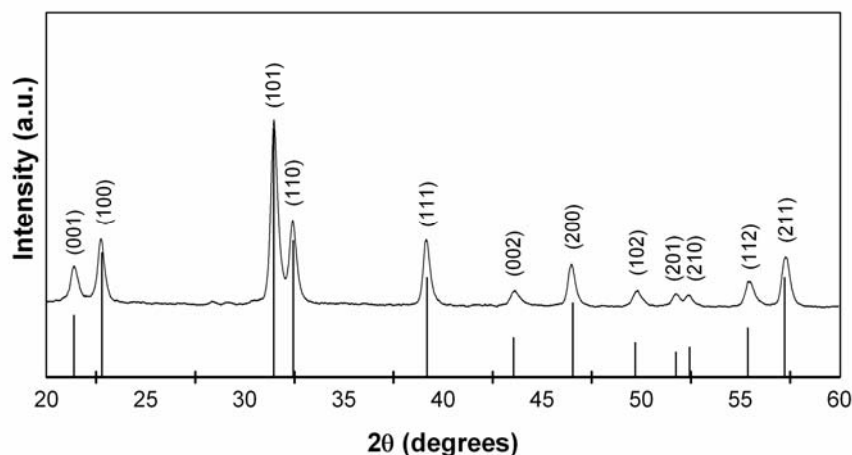
รูป 4.15 กราฟแสดงค่าไดอิเล็กทริกและการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก PMN เมื่อผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075/1025 °ซ ภายใต้ความถี่ต่างๆ

4.3 ผลการตรวจสอบสารตัวอย่าง PT

4.3.1 ผลการตรวจสอบเฟสของผง PT

จากการตรวจสอบพฤติกรรม การเกิดเฟสและการเปลี่ยนแปลงเฟสของผง PT ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ตามเงื่อนไขที่ได้กำหนดไว้ โดยการนำข้อมูล XRD ที่ได้มาทำการเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้มข้อมูลมาตรฐานพร้อมกับการคำนวณหาปริมาณเฟสของ PT ที่เกิดขึ้นควบคู่กันไปด้วย พบว่า

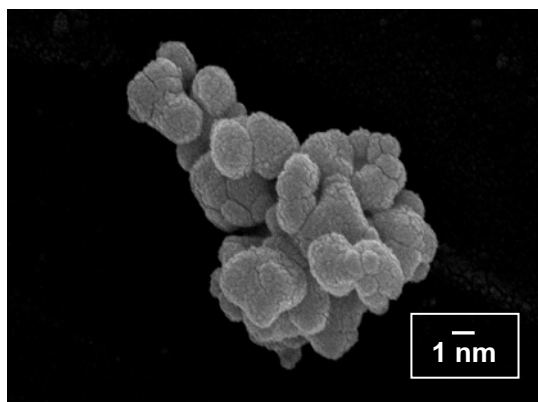
ได้ผลดังแสดงในรูป 4.16 ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า PT ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 600 °ซ นาน 2 ชั่วโมงมีความสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลหมายเลข 6-452 ซึ่งมีเฟสเป็นแบบเทตระโกนอล และมีปริมาณเฟสของ PT ที่คำนวณได้ร้อยละ 100



รูป 4.16 แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผง PT ที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับข้อมูลของ PbTiO_3 ใน JCPDS file no. 6-452

4.3.2 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของผง PT

จากการนำผง PT ที่เตรียม (ผ่านการแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 600 °ซ) ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM พบว่าได้ผลดังแสดงในรูป 4.17 ซึ่งจะเห็นได้ว่าลักษณะสัณฐานของผงค่อนข้างเป็นทรงกลม และแนวโน้มของขนาดอนุภาคผง PT จะมีขนาดใกล้เคียงกัน แต่มีการเกาะกันเป็นกระจุกอนุภาคแข็ง (hard agglomerates) ทำให้ไม่สามารถมองเห็นขอบเขตของแต่ละอนุภาคได้อย่างแม่นยำพอ โดยจะมีขนาดอยู่ในช่วง 100-200 นาโนเมตร

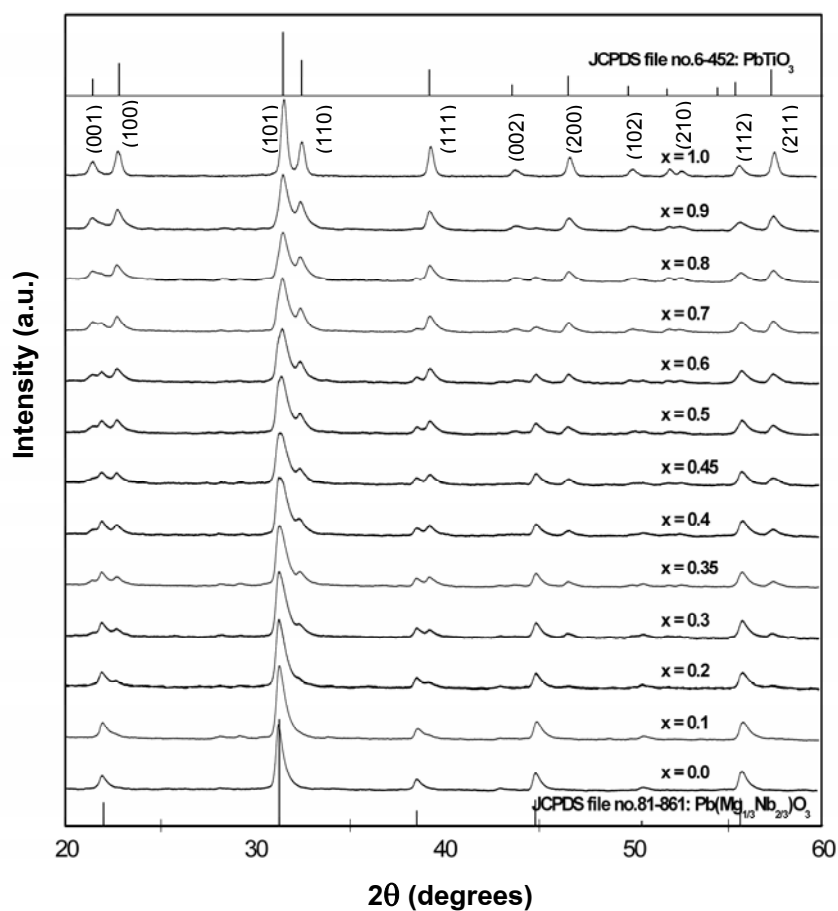


รูป 4.17 ภาพถ่าย SEM ของผง PT ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 600 °ซ เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที

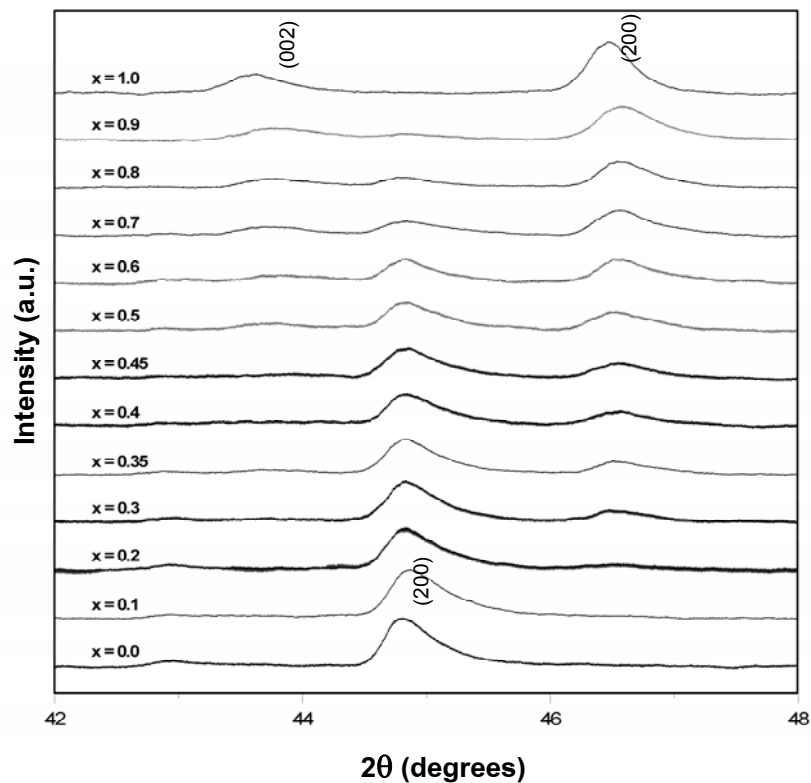
4.4 ผลการตรวจสอบสารตัวอย่าง PMN-PT

4.4.1 ผลการตรวจสอบเฟสของผง PMN-PT

จากการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสและการเปลี่ยนแปลงเฟสของผง PMN-PT ที่เตรียมจากผง PMN และ PT บริสุทธิ์ และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °ซ นาน 2 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่าสารที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง และเมื่อปริมาณของ PT มีมากขึ้น รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะเริ่มกว้างขึ้นและเกิดการแยกออกเป็น 2 พีคที่ {111} และ {200} บ่งบอกว่าเกิดการเปลี่ยนเฟสจากคิวบิกไปเป็นเทตระโกนอล ดังรูป 4.18 และ 4.19



รูป 4.18 แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผง PMN-PT ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่ 600 °ซ นาน 2 ชั่วโมง



รูป 4.19 แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผง PMN-PT ที่ {200}

4.4.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิกในระบบ PMN-PT

นำเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ($x = 0.1-0.5$) และผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ตามตาราง 4.1 แล้วมาตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ พบว่าเซรามิกที่เตรียมได้มีรูปร่างเป็นแผ่นที่ค่อนข้างสมส่วน ไม่มีการบิดเบี้ยวหรือแตกร้าวเกิดขึ้นแต่อย่างใด สำหรับเซรามิก PT ($x = 1.0$) จะมีสีน้ำตาลเข้มและขนาดเล็กกว่าเซรามิก PMN ซึ่งมีสีเหลืองนวล เนื่องจากการหดตัวในระหว่างการเผาซินเตอร์มากกว่า ส่วนในเซรามิก PMN-PT ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ก็จะมีสีที่เปลี่ยนแปลงจากสีเหลืองนวลไปเป็นสีน้ำตาลเข้มตามปริมาณของ PT ที่เพิ่มขึ้นและขนาดก็จะเล็กลงตามลำดับด้วย

ตาราง 4.1 สมบัติทางกายภาพของเซรามิกในระบบ PMN-PT

T_1/T_2 (°ซ นาน 2 ชั่วโมง)	ปริมาณ PT (x)	ความ หนาแน่น ¹ (กรัม/ลูกบาศก์ เซนติเมตร)	น้ำหนักที่ สูญเสีย ² (ร้อยละ)	ขนาดเกรน ³ (ไมโครเมตร)
1100/1200	0.1	7.62	8.54	0.31-3.73
	0.2	7.66	8.32	0.42-3.80
	0.3	7.84	8.41	0.45-3.82
	0.4	7.81	8.65	0.53-3.98
	0.5	7.86	8.60	0.55-4.12
1150/1200	0.1	7.79	9.63	0.73-4.01
	0.2	7.73	9.55	0.96-4.01
	0.3	7.85	9.62	1.46-4.12
	0.4	7.90	9.43	1.55-5.76
	0.5	7.94	9.48	3.01-8.32
1240 [13]	0.1	7.98	12.75	0.42-3.66
	0.2	7.94	12.54	0.44-3.02
	0.3	7.86	12.23	0.41-2.80
1220 [13]	0.4	7.83	12.37	0.41-3.45
	0.5	7.78	12.46	0.48-3.72

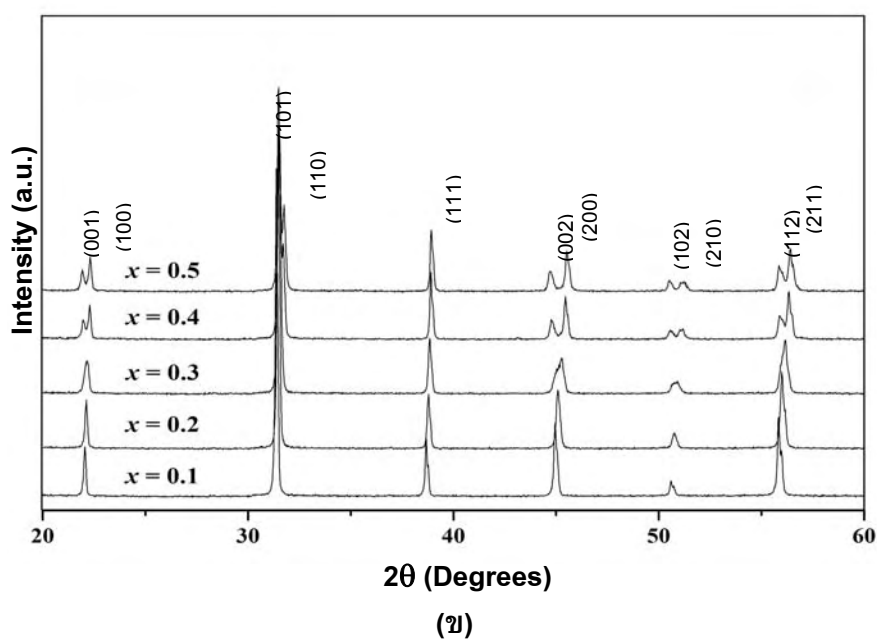
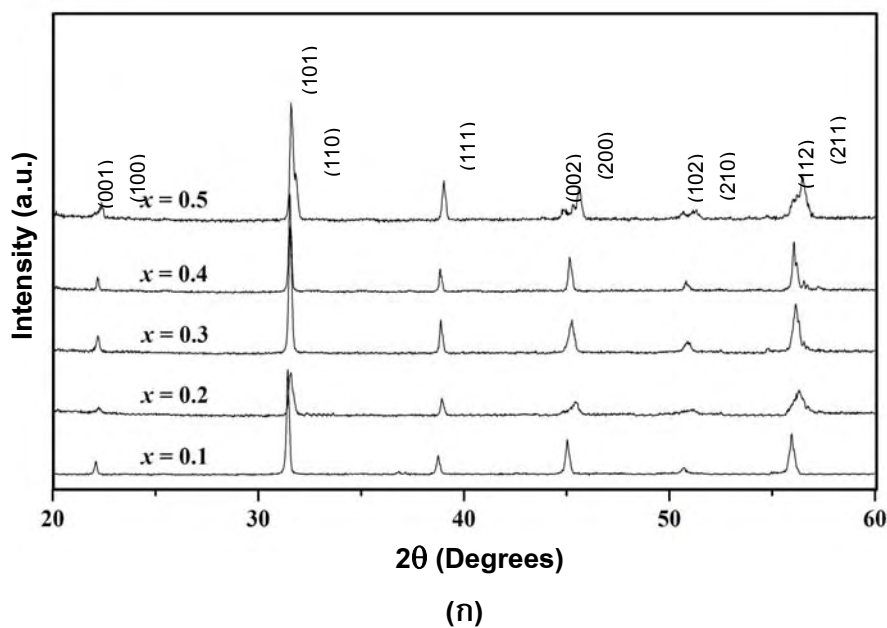
¹ ค่าความถูกต้องของความหนาแน่น ± 0.05 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร

² ค่าความถูกต้องของน้ำหนักที่สูญเสีย $\pm$ ร้อยละ 0.1

³ ค่าความถูกต้องของขนาดเกรน ± 0.05 ไมโครเมตร

4.4.3 ผลการตรวจสอบเฟสของเซรามิก PMN-PT

หลังจากที่ทำการเผาชินเตอร์และทำการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิกในระบบ (1-x)PMN-xPT โดยที่ $x = 0.1-0.5$ ได้ทำการเลือกเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงสุดของทุกองค์ประกอบมาตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ได้ผลดังรูป 4.20



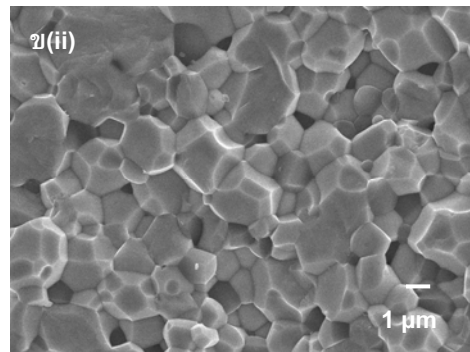
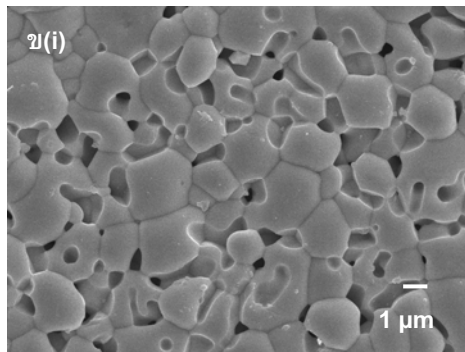
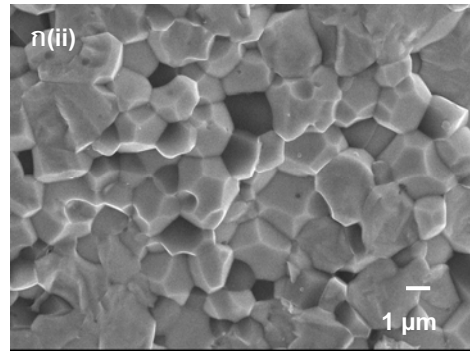
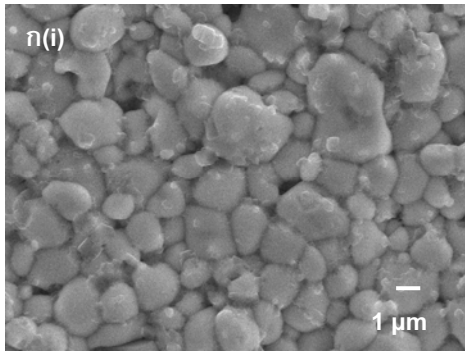
รูป 4.20 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ และผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) $1100/1200^{\circ}\text{C}$ และ (ข) $1150/1200^{\circ}\text{C}$ นาน 2 ชั่วโมง

จากรูป 4.20 (ก) และ (ข) จะเห็นว่าเซรามิกที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูง โดยไม่ปรากฏเฟสของสารแปลกปลอมให้เห็น นอกจากนี้เซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนทั้งที่อุณหภูมิ $1100/1200^{\circ}\text{C}$ และ $1150/1200^{\circ}\text{C}$ นาน 2 ชั่วโมงนั้น จะมีการเปลี่ยนแปลงเฟสที่คล้ายคลึงกัน นั่นคือ เซรามิกที่องค์ประกอบ $x = 0.1$ และ 0.2 นั้นจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์คล้ายกับ

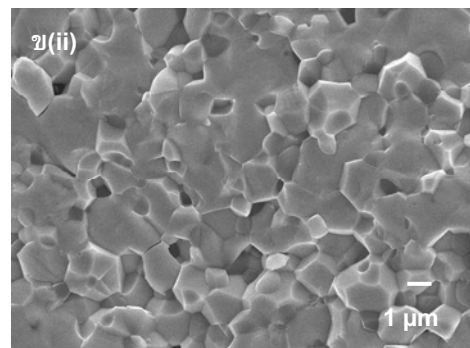
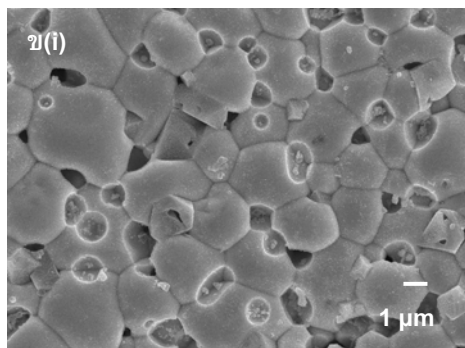
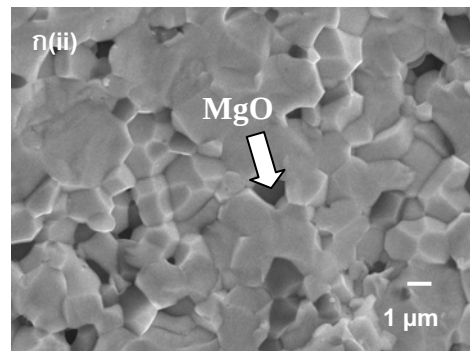
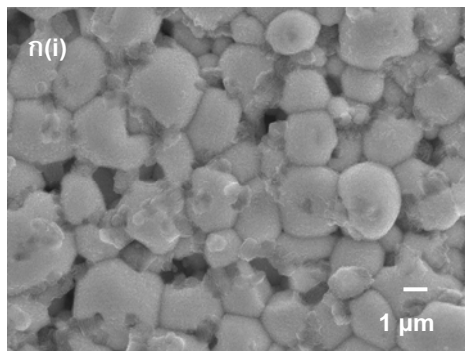
ข้อมูลของสาร PMN สูตร $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 81-865 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก ส่วนเซรามิกที่องค์ประกอบ $x = 0.4$ และ 0.5 นั้นจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สอดคล้องกับข้อมูลของสาร PT สูตร PbTiO_3 ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 6-452 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบเทตระโกนอล และสำหรับเซรามิกที่องค์ประกอบ $x = 0.3$ นั้นจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ผสมกันระหว่างโครงสร้างคิวบิกของสาร PMN และโครงสร้างเทตระโกนอลของสาร PT แต่เซรามิกที่เผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ $1150/1200^\circ\text{C}$ นั้นจะเกิดการเปลี่ยนเฟสจากคิวบิกไปเป็นเทตระโกนอลที่มีปริมาณของ PT น้อยกว่า ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากอุณหภูมิที่ใช้สูงกว่าส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาระหว่าง PMN และ PT ได้ดีกว่า

3.3.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ PMN-PT

ทำการเลือกชิ้นงานเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ที่มีความหนาแน่นสูงที่สุดขององค์ประกอบ $x = 0.1$ และ 0.3 มาตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาค โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าได้ผลดังแสดงในรูป 4.21 ($x = 0.1$) และ 4.22 ($x = 0.3$) ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM ของบริเวณผิวหน้า (surface) และรอยแตก (fracture) เพื่อเป็นการเพิ่มข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะการเกาะตัวกัน (pack) ของเกรนว่ามีลักษณะเป็นอย่างไร มีความหนาแน่นและทาบสนิทกันเพียงไร รวมถึงลักษณะและปริมาณของความพรุนที่เกิดขึ้นภายในเนื้อสารด้วย ซึ่งจากรูปจะเห็นได้ว่าเซรามิกทั้งสององค์ประกอบเมื่อผ่านการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนจะมีโครงสร้างจุลภาคที่แตกต่างจากเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบขั้นตอนเดียวอย่างมีนัยสำคัญ รูป 4.21 ก(i) จะเห็นได้ว่าขนาดเกรนมีทั้งขนาดเล็ก (0.3 ไมโครเมตร) และขนาดใหญ่ (3.7 ไมโครเมตร) ซึ่งเกิดจากการเติบโตของเกรนแบบผิดปกติ และอีกเหตุผลหนึ่งน่าจะเกิดมาจากเฟสของสารแปลกปลอมที่แทรกตัวอยู่ในโครงสร้างจุลภาคแต่มีปริมาณน้อยซึ่ง XRD ไม่สามารถตรวจสอบได้ ส่งผลให้เกิดการขัดขวางการเติบโตของเกรนบางบริเวณทำให้ขนาดของเกรนที่เกิดขึ้นมีทั้งเล็กและใหญ่ ซึ่งเกรนของสารแปลกปลอมสามารถพบได้จากภาพรอยแตกของเซรามิก ดังรูป 4.21 ก(ii) นอกจากนี้ยังมีการเกาะตัวกันของเกรนค่อนข้างแน่นสนิททำให้มีรูพรุนปรากฏอยู่เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ส่วนเซรามิก $0.7\text{PMN}-0.3\text{PT}$ (ดังรูป 4.22) พบว่ามีลักษณะของการจับตัวกันคล้ายกัน แต่จะมีช่องว่างที่เป็นสาเหตุสำคัญของการเกิดความพรุนในชิ้นงานมากกว่าซึ่งเป็นผลมาจากขั้นตอนในระหว่างกระบวนการเตรียมและปริมาณสัณฐานผสม นอกจากนี้ เมื่อเปรียบเทียบเซรามิกที่สัดส่วน $0.9\text{PMN}-0.1\text{PT}$ และ $0.7\text{PMN}-0.3\text{PT}$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิเดียวกันจะพบว่ารอยแตกระหว่างเกรนของเซรามิก $0.9\text{PMN}-0.1\text{PT}$ นั้น เป็นแบบ intergranular หรือรอยแตกที่ผ่านระหว่างขอบเกรน ส่วนเซรามิก $0.7\text{PMN}-0.3\text{PT}$ จะเป็นแบบ transgranular หรือรอยแตกที่ผ่านเนื้อเกรน



รูป 4.21 ภาพถ่าย SEM ของผิวหน้า (surface) และรอยแตก (fracture) ของเซรามิก 0.9PMN-0.1PT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ ก 1100/1200 °ซ และ ข 1150/1200 °ซ



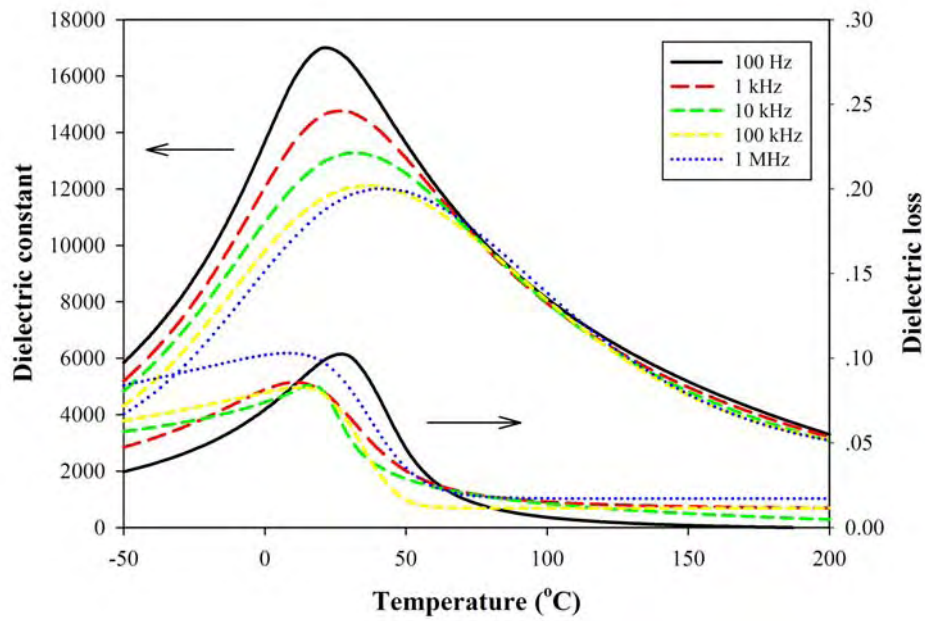
รูป 4.22 ภาพถ่าย SEM ของผิวหน้า (surface) และรอยแตก (fracture) ของเซรามิก 0.7PMN-0.3PT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ ก 1100/1200 °ซ และ ข 1150/1200 °ซ

4.3.5 ผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ PMN-PT

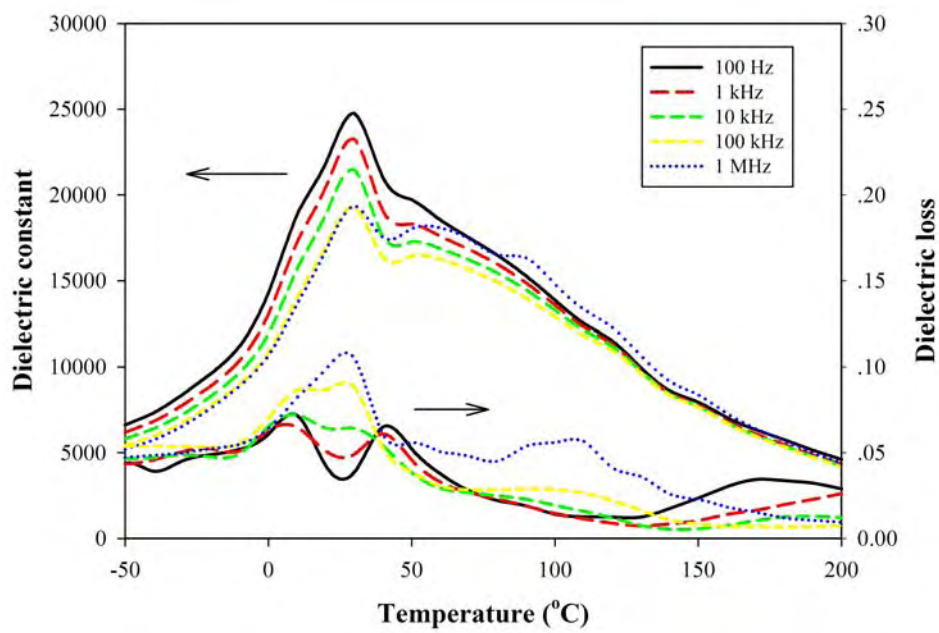
เซรามิก 0.9PMN-0.1PT และ 0.7PMN-0.3PT เมื่อนำมาทำการศึกษาค่าความถี่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ในช่วง 100 Hz ถึง 1 MHz ที่อุณหภูมิ -50 ถึง 200 °ซ โดยใช้เครื่อง LCR meter พบว่าได้ผลดังตารางที่ 4.2 และรูป 4.23 และ 4.24 โดยทั่วไปพฤติกรรมของสารเซรามิกในระบบนี้จะคล้ายคลึงกับสาร PMN คือขึ้นอยู่กับค่าความถี่ที่ใช้วัด หรือที่เรียกว่ามีพฤติกรรมแบบรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.9PMN-0.1PT (รูป 4.23) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ครั้งแรกสูงขึ้น แต่ลักษณะของกราฟเป็นไปในทิศทางเดียวกัน นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ทั้งสองเงื่อนไขก็มีค่าสูงขึ้นเมื่อความถี่สูงขึ้นเช่นเดียวกันกับค่าความสูญเสียทางไดอิเล็กทริกก็มีแนวโน้มที่สูงขึ้นด้วย ในขณะที่เมื่อเพิ่มปริมาณสาร PT พฤติกรรมของสมบัติไดอิเล็กทริกจะเป็นแบบปกติคือไม่ขึ้นอยู่กับความถี่ และลักษณะของกราฟจะมีความแคบมากขึ้น เนื่องจากว่าสาร PT นั้นมีพฤติกรรมเป็นแบบเฟอร์โรอิเล็กทริกปกติ นอกจากนี้ สารเซรามิก 0.9PMN-0.1PT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ 1100/1200 °ซ จะมีพีคของค่าไดอิเล็กทริกแค่พีคเดียว ในขณะที่เซรามิก 0.9PMN-0.1PT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ 1150/1200 °ซ จะมีอยู่ 2 พีค คือที่อุณหภูมิประมาณ 30 °ซ ซึ่งมีความสูงมากกว่าอีกพีคที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 50 °ซ ซึ่งเกิดมาจากความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของสารในบริเวณเล็กๆทำให้เกิดโครงสร้างที่เรียกว่า core-shell เกิดขึ้น การเกิดลักษณะนี้มีความคล้ายคลึงกันกับสารในระบบ BT และอีกสาเหตุหนึ่งน่าจะมาจากกระบวนการเผาซินเตอร์ที่ต้องผ่านอุณหภูมิสูง 2 ครั้ง สำหรับสารเซรามิก 0.7PMN-0.3PT จะมีพฤติกรรมของสมบัติไดอิเล็กทริกแบบผสมกันระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และที่สัดส่วนนี้ของสารจะอยู่ที่บริเวณ MPB จึงเกิดการผสมกันของโครงสร้างและสมบัติไดอิเล็กทริกขึ้น นอกจากนี้จะสังเกตเห็นได้ว่า มีพีคขนาดเล็กเกิดขึ้นที่อุณหภูมิห้องด้วย ซึ่งอธิบายได้ว่าเกิดมาจากการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบอีไดรัลไปเป็นเททระโกนอล เมื่อมีปริมาณ Ti น้อยๆ แต่อย่างไรก็ตาม ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกทั้ง 2 อัตราส่วนที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนมีค่าสูงกว่าค่าไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการเผาแบบขั้นตอนเดียว

ตาราง 4.2 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.9PMN-0.1PT และ 0.7PMN-0.3PT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน

T_1/T_2 (°ซ นาน 2 ชั่วโมง)	ปริมาณ PT (x)	T_m (°ซ)	Dielectric Properties	
			$\epsilon_{r,max}$	$\tan \delta_{max}$
1100/1200	0.1	26.2	14750	0.08
	0.3	160	12380	0.18
1150/1200	0.1	30	23245	0.06
	0.3	162	18745	0.08

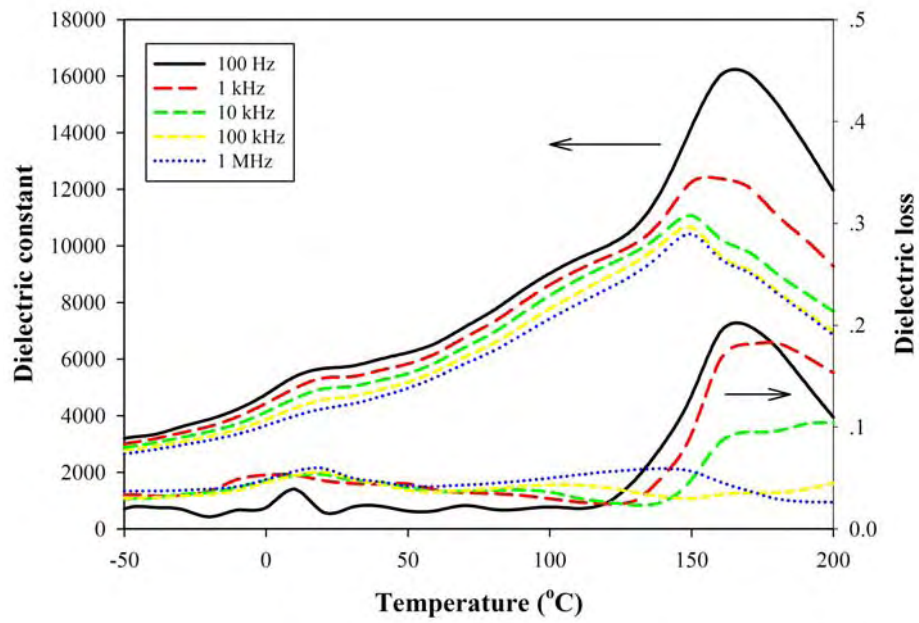


(ก)

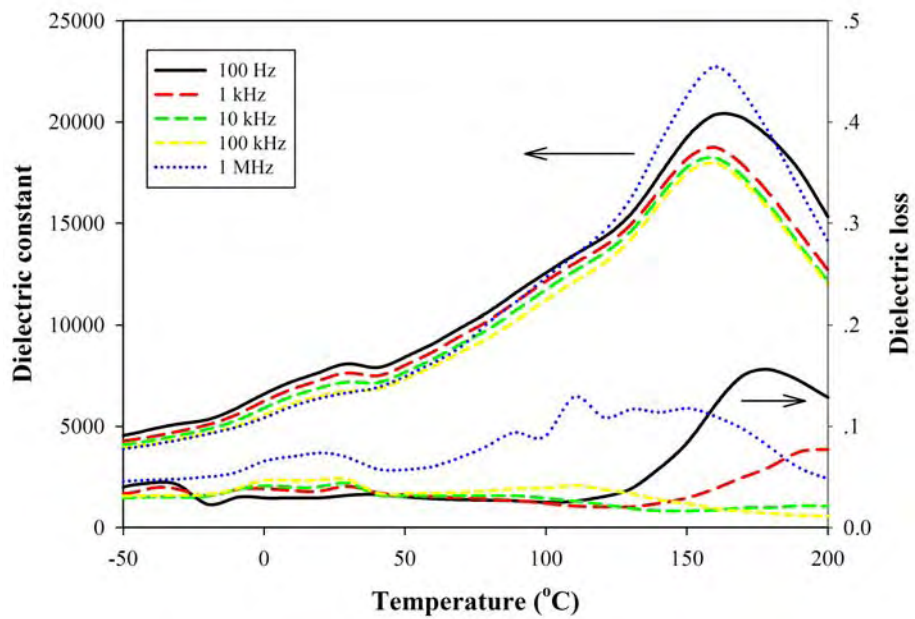


(ข)

รูป 4.23 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.9PMN-0.1PT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ (ก) 1100/1200 °ซ และ (ข) 1150/1200 °ซ



(ก)



(ข)

รูป 4.24 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.7PMN-0.3PT ที่ผ่านการเผาขึ้นเตอร์ด้วยอุณหภูมิ (ก) 1100/1200 °ซ และ (ข) 1150/1200 °ซ

5. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

จากการศึกษาอิทธิพลของการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่มีผลต่อการเกิดเฟส ลักษณะโครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PMN-xPT}$ ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ พบว่าสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

- 1) สามารถเตรียมเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PMN-xPT}$ ที่มีสัดส่วนขององค์ประกอบต่างๆ กัน ได้จากการใช้ผงที่เตรียมได้ด้วยวิธีผสมออกไซด์ ซึ่งเซรามิกที่ได้จะอยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่มีสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาคที่เปลี่ยนแปลงไปตามสัดส่วนองค์ประกอบระหว่างเฟส PMN และ PT
- 2) ในเซรามิกระบบ $(1-x)\text{PMN-xPT}$ พบว่าการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนมีผลต่อการเกิดเฟส การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริก
- 3) พบว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงของสมบัติไดอิเล็กทริกเมื่ออุณหภูมิการเผาซินเตอร์ในครั้งหนึ่งมีค่าสูงกว่า โดยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ในขณะเดียวกันค่าความสูญเสียทางไดอิเล็กทริกก็เพิ่มขึ้นด้วย

6. ข้อเสนอแนะ

- 1) ควรทดลองศึกษาการเตรียมเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PMN-xPT}$ โดยการควบคุมขั้นตอนในระหว่างการเตรียมและเงื่อนไขที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น เช่น ใช้อุณหภูมิการซินเตอร์ที่แตกต่างกัน รวมทั้งรูปแบบการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน โดยการขึ้น/ลงอุณหภูมิในครั้งเดียว
- 2) ควรทำการศึกษาถึงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิและความถี่ของสารเซรามิกในอัตราส่วนต่างๆ เพื่อจะได้ทราบถึงพฤติกรรมไดอิเล็กทริกที่ดีมากขึ้น

7. เอกสารอ้างอิง

- [1] A.J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics*, 2nd ed., Wiley-Interscience, Chichester, 2003.
- [2] R.C. Buchanan, *Ceramic Materials for Electronics*, 3rd ed., Marcel Dekker, New York, 2004.
- [3] A.S. Bhalla, R. Guo and R. Roy, *Mater. Res. Innov.*, **4**, 3 (2000).
- [4] B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, New York, 1997.

- [5] L.E. Cross, *Ferroelectrics*. **151**, 305 (1994).
- [6] N. Setter and R. Waser, *Acta Mater.*, **48**, 151 (2000).
- [7] S.E. Park and T.R. Shrout, *Mater. Res. Innov.*, **1**, 20 (1997).
- [8] G.H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 797 (1999).
- [9] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*, Marcel Dekker Inc., New York, 2000.
- [10] K. Uchino, *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors*, Kluwer Academic Publishers, London, 1997.
- [11] S.L. Swartz and T.R. Shrout, *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245 (1982).
- [12] R. Wongmaneerung, T. Sarakonsri, R. Yimnirun and S. Ananta, *Mater. Sci. Eng. B*, **130**, 246 (2006).
- [13] R. Wongmaneerung, T. Sarakonsri, R. Yimnirun and S. Ananta, *Mater. Sci. Eng. B*, **132**, 292 (2006).
- [14] R. Wongmaneerung, R. Yimnirun and S. Ananta, *Appl. Phys. A*, **86**, 249 (2007).
- [15] J. Kelly, G. Ferry and A. Safari, *Proc. IEEE 10th Int'l Symp. Application of Ferroelectrics.*, 699 (1991).
- [16] F. Abbattista, P. Rolando and G.B. Grassi, *Ann. Chim.(Rome)*, **60**, 426 (1970).
- [17] S. Ananta and N.W. Thomas, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 1873 (1999).
- [18] R.P. Tandon and A. Phar, *Proc. IEEE 7th Int'l Symp. Application of Ferroelectrics*, 573 (1991).
- [19] J.T. Fielding Jr., S.J. Jang and T.R. Shrout, *Proc. IEEE 7th Int'l Sym. Application of Ferroelectric*, 459 (1991).
- [20] K.R. Han and S. Kim, *J. Mater. Sci.*, **35**, 2055 (2000).
- [21] C.-H. Lu and H.-S. Yang, *Mater. Sci. Eng.*, **B84**, 159 (2001).
- [22] F.B. Song, Q. Li, C.H. Li, S.X. Zhao and D.Z. Shen, *J. Mater. Sci. Lett.*, **39**, 7391 (2004).
- [23] K.P. Han, H.J. Koo, M.J. Hong and C.S. Lim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 971 (2000).
- [24] T. Suwannasiri and A. Safari, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 3155 (1990).
- [25] X. Junmin, W. Dongmei and W. John, *Mater. Lett.*, **39**, 364 (1999).
- [26] A. Udomporn and S. Ananta, *Mater. Lett.*, **58**, 1554 (2003).
- [27] A. Udomporn, K. Pengpat and S. Ananta, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 185 (2004).
- [28] L.B. Kong, W. Zhu and O.K. Tan, *Mater. Res. Bull.*, **19**, 1963 (2000).
- [29] R. Wongmaneerung, R. Yimnirun and S. Ananta, *Mater. Lett.*, **60**, 1447 (2006).
- [30] R. Wongmaneerung, R. Yimnirun and S. Ananta, *Mater. Lett.*, **60**, 2666 (2006).

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

- 1.1 **R. Wongmaneerung**, R. Yimnirun and S. Ananta, "Effect of Magnesium Niobate Precursors on Phase Formation, Microstructure and Dielectric Properties of Perovskite Lead Magnesium Niobate Ceramics," Journal of Alloy and Compounds, **477** (2009) 805.
- 1.2 **R. Wongmaneerung**, R. Yimnirun and S. Ananta, "Effect of Two-stage Sintering on Phase Formation, Microstructure and Dielectric Properties of Perovskite PMN Ceramics Derived from a Corundum $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ Precursor," Materials Chemistry and Physics, **114** (2009) 569.
- 1.3 **R. Wongmaneerung**, S. Choopun, R. Yimnirun and S. Ananta, "Effects of ZnO Nanowhiskers Addition on Microstructure and Dielectric Properties of Lead Titanate Ceramics," Ferroelectric, **403** (2010) 150.
- 1.4 **R. Wongmaneerung**, S. Choopun, R. Yimnirun and S. Ananta, "Dielectric Properties of $\text{PbTiO}_3/\text{ZnO}$ Ceramic Nanocomposites Obtained by Solid-State Reaction Method," Journal of Alloy and Compounds, **509** (2011) 3547.
- 1.5 L. Srisombat, **R. Wongmaneerung**, R. Yimnirun and S. Ananta, "Surface Characterization of the Corundum-Route Lead Magnesium Niobate Ferroelectric Ceramics," Advanced Materials Research, **194-196** (2011) 2046.

2. กิจกรรมอื่นๆที่เกี่ยวข้อง

การนำเสนอผลงานวิชาการ

1. **R. Wongmaneerung**, R. Yimnirun and S. Ananta, "Effect of Sintering Temperature on Thermal Expansion and Dielectric Properties of PbTiO_3 Ceramics Prepared under various Sintering Conditions," ในงานวิชาการ The 7th Asian Meeting on Ferroelectricity and 7th Asian Meeting on ElectroCeramics (AMF-AMEC 2010). Ramada Plaza Jeju Hotel, Jeju, สาธารณรัฐเกาหลี.
2. **R. Wongmaneerung**, S. Choopun, R. Yimnirun and S. Ananta, "Effects of ZnO Nanowhiskers Addition on Microstructure and Dielectric Properties of Lead Titanate

ceramics,” ในการประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 36 (วทท 36) [โปสเตอร์], ศูนย์นิทรรศการและการประชุมไบเทค กรุงเทพฯ ประเทศไทย

3. **R. Wongmaneerung, S. Choopun, R. Yimnirun and S. Ananta, Two-Stage Sintering Technique for Ferroelectric PMN-PT Ceramic Fabrication,”** ในการประชุมจุลทรรศน์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 28 (MST28) [โปสเตอร์], มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง, เชียงราย, ประเทศไทย

รางวัลที่ได้รับ

1. รางวัลงานวิจัยของคณะวิทยาศาสตร์ ด้านผลงานวิจัยที่มีผู้อ้างอิงมากที่สุดของบุคลากรคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ประจำปีการศึกษา 2552
2. รางวัลนักวิจัยรุ่นใหม่ สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ประจำปีการศึกษา 2553

ผลงานอื่น ๆ

1. การได้รับเชิญวิทยากรเพื่อนำเสนอผลงานทางวิชาการในการประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ครั้งที่ 6 วันที่ 5 กุมภาพันธ์ 2553

ภาคผนวก

1. ผลงานจากการวิจัยที่ได้จัดส่งลงตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติ
2. manuscript ที่จัดส่งวารสาร Journal of materials processing technology
3. การไปเสนอผลงานทางวิชาการ
4. รางวัลที่ได้รับ

1. ผลงานจากการวิจัยที่ได้จัดส่งลงตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการระดับ

นานาชาติ

Journal of Alloys and Compounds 477 (2009) 805–810



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

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



Effect of magnesium niobate precursors on phase formation, microstructure and dielectric properties of perovskite lead magnesium niobate ceramics

R. Wongmaneeerung^{a,*}, R. Yimnirun^b, S. Ananta^b

^a Department of Physics, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 January 2008

Received in revised form 28 October 2008

Accepted 30 October 2008

Available online 12 December 2008

Keywords:

Lead magnesium niobate

Perovskite

Relaxor

B-site precursor

ABSTRACT

Lead magnesium niobate, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ or PMN, ceramics were fabricated by using B-site precursor method where both MgNb_2O_6 and $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ were employed as magnesium niobate precursors. It has been found that under suitable sintering condition highly dense and pure $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics can be successfully achieved in both processing routes. In addition, pure perovskite $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramic with slightly higher dielectric constant can be produced at lower sintering temperature by using a corundum-route.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Lead magnesium niobate, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ or PMN, is one of the most widely investigated perovskite relaxor ferroelectric materials, which has been extensively studied because of its high dielectric constant and electrostrictive coefficient [1–4]. The excellent properties make it a promising material for capacitor, actuator and transducer applications [5–7]. As is well-known, in the preparation of PMN via the conventional solid-state reaction using PbO , MgO and Nb_2O_5 [8,9], significant amount of the pyrochlore-type phases with relatively low dielectric constant are inevitably formed with PMN and these phases significantly degrade the overall electrical properties of the products. In order to avoid the formation of pyrochlores, several methods have been introduced [10–13]. So far, the columbite method [12,13], in which prefabricated MgNb_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 PMN-based materials. To date, only a few work [10,11] on the preparation of PMN powders by using a corundum $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ precursor have been reported. Moreover, effects of $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ precursor on phase formation, microstructure and dielectric properties of PMN ceramics has not been adequately characterized. Thus, in the present study, the PMN ceramics were fabricated by using both MgNb_2O_6 and $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ as precursor.

Their dielectric properties with respect to temperature and frequency were examined, compared and explained on the basis of their final composition, densification, and microstructural development.

2. Experimental

PMN powders were synthesized by employing two different B-site precursors (i.e. columbite-route versus corundum-route) mixed oxide synthetic route, as reported earlier [12,13]. Starting precursors were as follows: PbO (JCPDS file no. 77-1971), MgO (periclase: JCPDS file no. 71-1176) and Nb_2O_5 (JCPDS file no. 80-2493) (Aldrich, 99% purity). These three oxide powders exhibited an average particle size in the range of 3.0–5.0 μm . First, two intermediate phases of magnesium niobate: MgNb_2O_6 and $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ were separately prepared by the solid-state reaction method previously reported [14–16]. The appropriate amount of PbO was then added to the MgNb_2O_6 and $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, and vibro-milled in isopropanol alcohol for 1 h. Columbite- and corundum-route mixtures were then calcined at 900 and 950 °C, respectively, for 1 h with heating/cooling rates of 30 °C/min [15].

Green pellets were pressed into disks and sintered at various temperatures between 1100 and 1290 °C. Densities of the sintered pellets were determined by using the Archimedes principles. Room temperature X-ray diffraction (XRD; Philips PW 1729 diffractometer) was used to identify the phases formed and optimum sintering condition. The relative amounts of perovskite and pyrochlore phases were determined from XRD patterns of the samples by measuring the major peak intensities for the perovskite and pyrochlore phases. The following qualitative equation [12] was used.

$$\% \text{Perovskite} = 100 \times \frac{I_{\text{per}}}{I_{\text{per}} + I_{\text{pyr}}} \quad (1)$$

Here, I_{per} refers to the intensity of the perovskite (110) peak and I_{pyr} refers to the intensity of the pyrochlore (222) peak.

The microstructural development was examined by scanning electron microscopy (SEM; JEOL JSM-840A). Average grain size of the sintered ceramics was

* Corresponding author. Tel.: +66 81 8554973.

E-mail address: re_nok@yahoo.com (R. Wongmaneeerung).

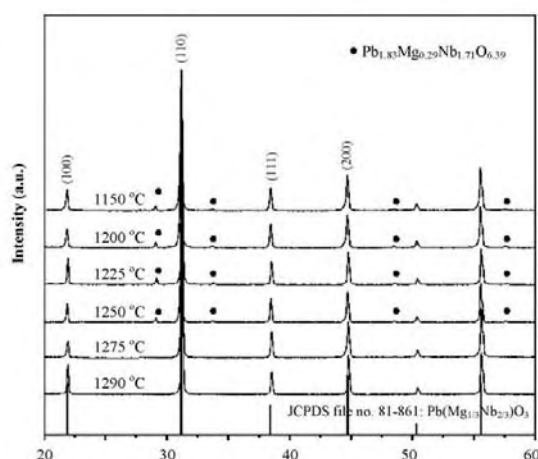


Fig. 1. XRD patterns of the columbite-route PMN ceramics sintered at various temperatures.

estimated by using a linear intercept method [17], in which the linear intercept length is determined by laying a series of uniformly distributed test lines on the planar section and counting the number of times the grain boundaries are intercepted. In this work, five samples from each processing condition were used in determining the average grain size and the standard deviation of the grain size was estimated as $\pm 0.05 \mu\text{m}$. For the dielectric measurement, ceramic surfaces were parallel polished and sputtered with gold. Dielectric characterization was performed with a LCR meter (HP-4284A, Hewlett-Packard) in conjunction with an environmental chamber (9023, Delta Design). A heating rate of $3^\circ\text{C}/\text{min}$ was used during the measurement.

3. Results and discussion

The X-ray diffraction patterns of columbite- and corundum-route PMN ceramics sintered at various temperatures are given in Figs. 1 and 2, respectively. As shown in Fig. 1, the strongest reflections in the majority of the XRD patterns indicate the formation of PMN phase, which could be matched with JCPDS file no. 81-861 [18], in agreement with other works [16,19]. To a first approximation, this phase has a pseudo-cubic perovskite-type structure with cell parameter $a = 404.41 \text{ pm}$ in space group $Pm\bar{3}m$ (no. 221). However, some additional reflections (marked by ●), which correlate with a pyrochlore phase of composition $\text{Pb}_{1.83}\text{Mg}_{0.29}\text{Nb}_{1.71}\text{O}_{6.39}$ (JCPDS file no. 33-769 [20]) are found in XRD patterns of columbite-route PMN samples sintered at low sintering temperatures (1150–1250 °C). This phase has orthorhombic structure with cell parameter $a = 105.9 \text{ pm}$ in space group $Fd\bar{3}m$ (no. 227) [21]. As shown in Fig. 2, XRD patterns of corundum-route PMN ceramics which sintered above 1100 °C show 100% perovskite

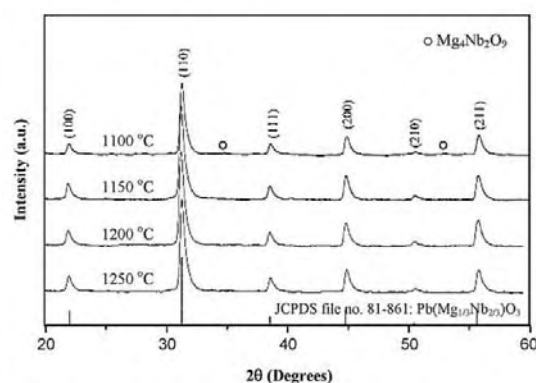


Fig. 2. XRD patterns of the corundum-route PMN ceramics sintered at various temperatures.

phase and could be matched with JCPDS file no. 81-861 [18], similar to PMN phase occurs in columbite-route. It should be noted that no evidence of pyrochlore phases such as $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ and $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ has been found here whereas these phases were found in other works [22,23]. However, some additional reflections (marked by ○), which correlate with $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ phase are found in XRD patterns of PMN sample sintered at 1100 °C. This observation indicates that $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ was formed at this low temperature at which the complete reaction between PbO and $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ could not occur. This is likely due to the poor reactivity of the solid-state reaction method commonly found in the mixed oxide perovskite compounds.

For the purpose of estimating the concentration of pyrochlore phase present, Eq. (1) has been applied to the obtained diffraction patterns, as given in Table 1. It can be noticed that pure PMN ceramics can be produced at the lower optimized sintering temperature by using corundum precursor. Moreover, the dense PMN ceramics can be formed by using both *B*-site precursors. Based on the XRD data obtained here, it may be concluded that the optimal sintering temperature for the production of columbite- and corundum-route PMN ceramic is 1275 °C for 4 h with heating/cooling rates of $10^\circ\text{C}/\text{min}$, and 1250 °C for 2 h with heating/cooling rates of $10^\circ\text{C}/\text{min}$, respectively.

The densification data of all samples are shown in Table 1. It is observed that the density of about 93–95% and 89–92% of the theoretical value can be achieved for columbite- and corundum-route PMN ceramics, respectively. Density increases as sintering temperature increases. Further, increase in the sintering temperature up to 1300 °C caused to the decrease in density values. This may be attributed to the loss of lead oxide at high sintering temperatures,

Table 1
Phase and densification characteristics of columbite- and corundum-route PMN ceramics from various sintering conditions.

Preparation route	Sintering temperature (°C)	Perovskite phase ^a (%)	Pyrochlore phase ^a (%)	Relative density ^b (%)
Columbite	1150	96.76	3.24	96.48
	1200	96.72	3.28	96.85
	1225	96.10	3.90	96.11
	1250	97.37	2.63	95.24
	1275	100.00	0.00	95.37
	1290	100.00	0.00	93.64
Corundum	1100	100.00	0.00	89.32
	1150	100.00	0.00	90.83
	1200	100.00	0.00	91.76
	1250	100.00	0.00	92.14

^a The estimated precision of the perovskite and pyrochlore phase is $\pm 0.1\%$.

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

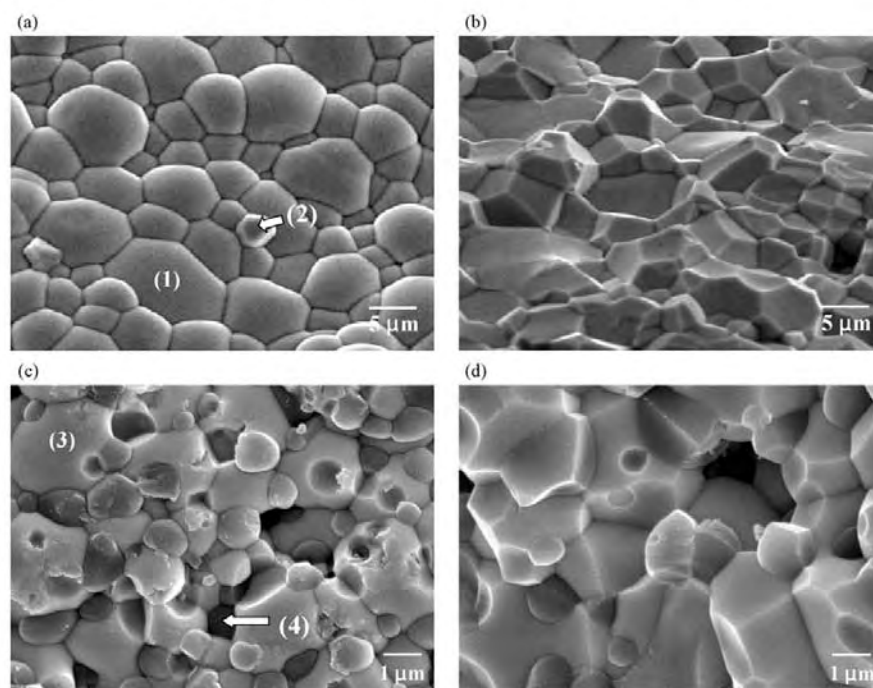


Fig. 3. SEM micrographs of (a) as-sintered and (b) fracture surfaces for columbite-route PMN ceramics, (c) as-sintered and (d) fracture surfaces for corundum-route PMN ceramics with maximum bulk density.

which is similar to the results found in other Pb-based perovskite systems [24,25].

Microstructural development was investigated by scanning electron microscopy. Free and fracture surface micrographs of columbite- and corundum-route PMN ceramics with maximum bulk density are compared in Fig. 3. In general, typical PMN microstructure consisting of highly dense grain-packing and round microstructural is observed in both samples and in good agreement with previous works [26,27]. Moreover, the grain sizes are in the range of 2–12 μm and 0.8–2.3 μm for columbite- and corundum-route PMN ceramics, respectively. In columbite-route sample, it is seen that a few facet grain is observed on the surface. By employing the combination of SEM/EDX techniques, more information is obtained as shown in Table 2 and Fig. 4 (a). EDX analysis of the facet grains (marked as “(2)”) indicated the chemical composition of $\text{Pb}_6(\text{MgNb}_{10})\text{O}_{32}$ or $\text{Pb}_{1.83}(\text{Mg}_{0.37}\text{Nb}_{3.06})\text{O}_{10}$, although the concentration is too low for XRD detection, consistent with earlier work [28]. It is, therefore, intriguing to note the advantage of a combination between SEM and EDX techniques, which lies in its ability to reveal microstructural features often missed by the XRD diffraction method which requires at least 5 wt% of the component [29]. It should be noted that in this sample, no unreacted MgO and PbO

liquid phase has been found on the grain boundary [22,26,30]. This phase is mainly observed between perovskite grains (marked as “(1)”). It should be noted here that EDX is now the most commonly used elemental analysis available within the SEM technique. This

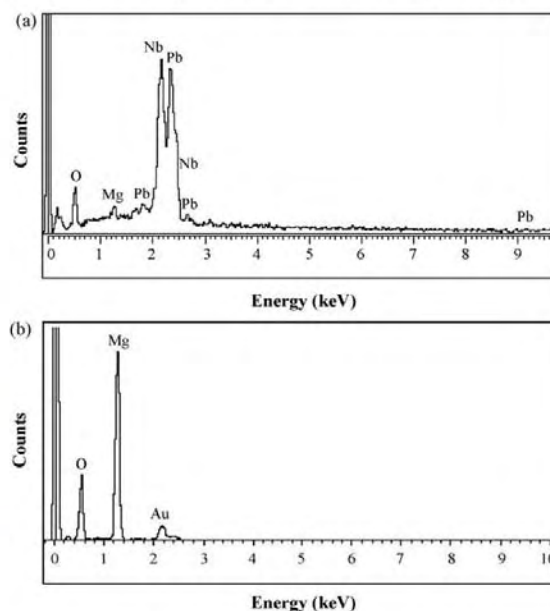


Fig. 4. EDX analysis of (a) the pyrochlore phase and (b) the MgO phase from both PMN ceramics (some spectra indexed as Au come from coated electrode).

Table 2
Chemical compositions of both PMN ceramics from EDX analyzer.

EDX positions	Composition (at%)			Possible phase
	Mg (K)	Nb (L)	Pb (M)	
(1)	16.13	33.34	50.52	$\text{Pb}_3(\text{MgNb}_2)\text{O}_9$
(2)	7.17	58.41	34.76	$\text{Pb}_6(\text{MgNb}_{10})\text{O}_{32}$
(3)	17.06	28.33	54.62	$\text{Pb}_3(\text{MgNb}_2)\text{O}_9$
(4)	100.00	–	–	MgO

Table 3
Comparison of $\epsilon_{T,max}$ and grain size of PMN ceramics obtained by various methods.

Sample from	Lejeune and Boilot [8]	Liou et al. [45]	Han and Kim [46]	This work	This work
Processing	Mixed oxide with $MgCO_3$	Simplified columbite	Mixed oxide with $Mg(NO_3)_2$	Columbite	Corundum
Calcination temperature/time	800/2 h	1100/3 h	950/2 h	900/1 h	950/1 h
Sintering temperature/time	900/2 h	1250/2 h	900/2 h	1275/4 h	1250/2 h
Relative density	96.0%	93.6%	95.6%	95.4%	92.1%
$\epsilon_{T,max}$	15400	17060	n.a.	12984	16566
Grain size (μm)	n.a.	7.1	2–4	2–12	0.8–2.3

technique offers a means of rapidly evaluating the elemental constituents of a sample; major constituents (10 wt% or more) can be indicated in 10 s and a 100-s accumulation is often sufficient for identification of minor elements (on the order of 1 wt%). In addition to rapid qualitative analysis, accurate quantitative analysis can also be achieved with EDX technique. However, there are techniques for microanalysis of inorganic materials. One of these techniques is electron probe microanalyzer (EPMA). The EPMA's usefulness is compositional information, using characteristic X-ray lines, with a spatial resolution on the order of 1 μm can be obtained from a sample. The EPMA technique will be used for analysis of the PMN samples and the results will be presented in the future. Nonetheless, for the purpose of comparison, the EDX results obtained in this study are used for preliminary analysis.

For corundum-route PMN sample, the as-sintered ceramic (Fig. 3 (c)) shows few apparent open pores at grain boundaries and triple points; but cracks and microcracks are not observed. These could be caused by MgO inclusions (the dark area) present at triple points. It seems that the grain boundary movement is depressed by the MgO phase; hence the open pores were formed. Furthermore, the dark areas are determined by SEM/EDX to be MgO inclusions

(marked as “(4)” in the microstructure in Fig. 4 (b)) neighbouring the parent PMN phase (marked as “(3)”) as shown in Table 2, similar to the inclusions observed in a series of non-stoichiometric PMN compositions as reported earlier [31]. Furthermore, there were the MgO inclusions previously observed by Goo et al. [32] in a stoichiometric PMN doped with excess MgO. It is believed to be another cause for the lower density values in corundum-route PMN ceramic compared to columbite-route. Similar finding was also reported in SiC reinforced PZT ceramics [33]. Moreover, the microstructure in Fig. 3 (c) displays few small grains. EDX analysis indicated the chemical composition of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. It is evident that the coarsening of big grains over small grains is through a process coherent with a solid-state sintering mechanism. Micrographs of fracture surface (Fig. 3 (b) and (d)) show highly dense microstructures consisting of equiaxed grains in agreement with other researchers [26,27,34]. The PMN ceramics also have an inter-granular fracture mechanism, indicating that the grain boundaries are mechanically weaker than the grains [35].

In order to evaluate the dielectric properties, both columbite- and corundum-route PMN ceramics with the maximum bulk density were measured at frequencies between 1 and 100 kHz in the

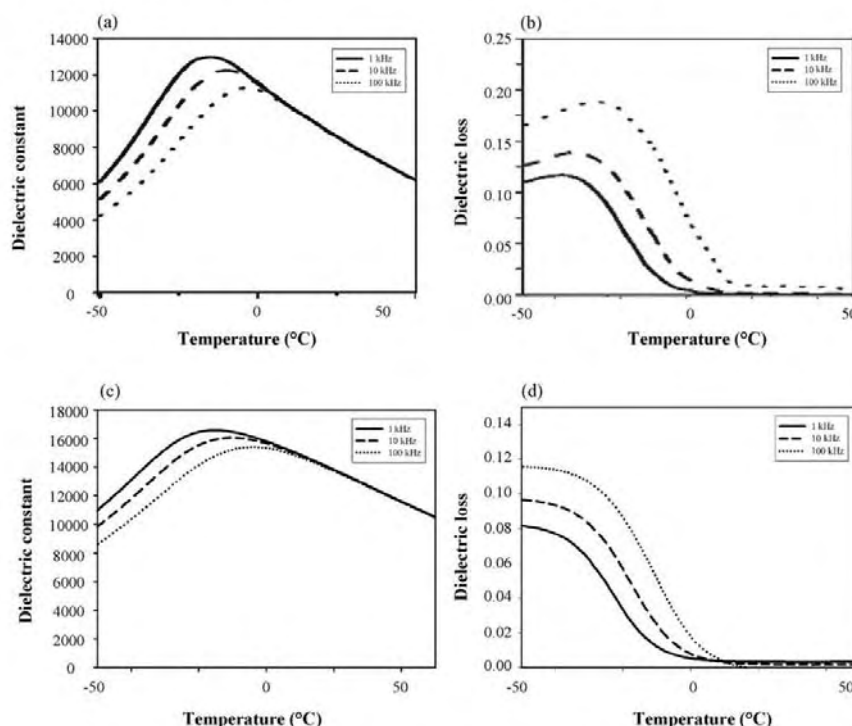


Fig. 5. Temperature dependence of (a) dielectric constant (ϵ_r) and (b) dielectric loss ($\tan \delta$) for the columbite-route PMN ceramic, (c) dielectric constant (ϵ_r) and (d) dielectric loss ($\tan \delta$) for the corundum-route PMN ceramic.

Table 4
Dielectric properties of PMN ceramics.

Preparation route	Frequency (kHz)	$T_{\max}$ (°C)	$\Delta T_{\max}$ (°C) (1–100 kHz)	$\varepsilon_{r,\max}$	$\tan \delta_{\max}$	Diffusivity (γ)	Diffuseness parameter (δ)
Columbite	1	–10.6	13.05	12960.7	0.12	1.98	42.03
	10	–5.2		12458.9	0.14	1.97	39.58
	100	2.5		11855.7	0.19	1.92	37.28
Corundum	1	–15.6	11.45	16566.5	0.07	1.79	35.64
	10	–10.0		16042.0	0.08	1.76	35.28
	100	–4.1		15406.5	0.11	1.73	32.73

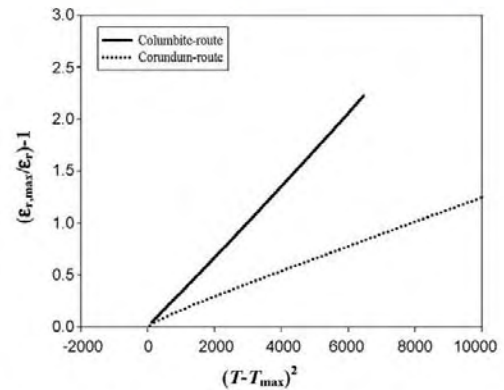
temperature range from –50 to +50 °C as shown in Fig. 5. In general, the typical relaxor behavior [36,37] with the characteristic dispersive frequency dependence of the dielectric maxima has been observed in both PMN samples. The dielectric constant (ε_r) and dielectric loss ($\tan \delta$) are compared in Fig. 5. The maximum dielectric constant reached 12984 and 16566 at 1 kHz, the temperatures for $\varepsilon_{r,\max}$ are –10 °C and –15 °C for columbite- and corundum-route samples, respectively, which are close to previously published values [26,38,39]. It can be noticed that the presence of MgO phase may slightly shift the temperature of $\varepsilon_{r,\max}$. Characteristics of various PMN obtained by different methods in this work and those reported in other works are compared in Table 3. By comparison to columbite-route PMN ceramic, $\varepsilon_{r,\max}$ of corundum-route ceramic is slightly higher. It should be noted that the presence of MgO resulted in an enhancement of the dielectric constant of PMN ceramics. This was originally attributed to the elimination of the pyrochlore phase [39], in agreement with the XRD results. Moreover, it should be noted that an increase of dielectric constant could be a combination of various effects; i.e. (i) phase present, (ii) density/porosity of the sample and (iii) grain size. Here it is observed that smaller grain size leads to an enhanced dielectric constant. There are two other interesting features in this study. Firstly, the sample containing a small amount of MgO phase shows a high dielectric constant with similar results reported by Wang and Schulze [38]. The second feature is seen in Table 1, e.g. while the density of corundum-route PMN sample is low compared to columbite-route sample, the sample still exhibits all the characteristics of a relaxor materials.

Unlike the normal ferroelectrics, the dielectric behavior of PMN ceramics cannot be described by the Curie-Weiss law equation. Their behaviors tally well with the law $1/\varepsilon \propto (T - T_m)^{-2}$. The dielectric constant can be written in the form [40]:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_m} + \frac{(T - T_m)^2}{2\varepsilon_m\delta^2} \quad (2)$$

Here γ is the expression of the degree of dielectric relaxation in the relaxor ferroelectric materials and δ is diffuseness parameter and gives an estimation of the relaxor characteristic of the transition.

Fig. 6 shows dependencies of the $(\varepsilon_{r,\max}/\varepsilon_r) - 1$ versus $(T - T_m)^2$, with determined values of the two diffuseness parameters (γ and δ). The diffuseness exponent for columbite-route sintered PMN ceramic is $\gamma = 1.98$ (Table 4), which is higher than reported value of 1.64 [41] but is very close to 2.0 [42]. Moreover, the diffuseness exponent tends to decrease while the frequency increases. By comparison, the diffuseness exponent for corundum-route sintered PMN ceramic is much smaller than those observed in columbite-route sample. It may be caused by the presence of MgO. The MgO inclusions might affect the low-frequency contributions to the dielectric constant. This interaction would be modeled by δ in Eq. (2) as shown in Table 4 and would suggest that the MgO phase could slightly decrease the diffuseness of the phase transition, in agreement with previous report [38]. Furthermore, for a perovskite ferroelectric, it can be established that the diffuseness could be caused by grain size dependence [43,44]. Therefore, this effect can partly be the cause of the increase of diffuseness exponent

**Fig. 6.** Dependence of $(\varepsilon_{r,\max}/\varepsilon_r) - 1$ with $(T - T_{\max})^2$ for (a) columbite- and (b) corundum-route PMN ceramics.

in columbite-route PMN ceramic. Finally, it should be noted that the dielectric constant is increased with decreasing grain size. The factor leading to this result is probably the variation in the stress to which the grains are subjected as they cool through the Curie point. Moreover, the columbite-route PMN ceramic containing a small amount of pyrochlore phase ($\text{Pb}_{1.83}\text{Mg}_{0.29}\text{Nb}_{1.71}\text{O}_{6.39}$) shows a low dielectric constant. This observation is clearly a result of the paraelectric pyrochlore phase with a low dielectric constant at room temperature of 130; hence reducing the dielectric properties of the columbite-route PMN ceramic sample.

4. Conclusion

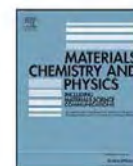
Results indicate that using different magnesium niobate precursors to produce PMN ceramics greatly influences phase formation, microstructure and dielectric properties of the resulting products. It has been concluded that the single-phase perovskite PMN ceramics can be successfully formed by employing either columbite- or corundum-route precursor method under optimized sintering temperatures. Between the two B-site precursor methods, it is seen that lower optimized sintering temperature for the production of pure PMN ceramics can be obtained by using corundum-route, whereas the large obtainable grain size was found in the columbite-route PMN ceramics. Moreover, the presence of MgO phase in the microstructures of corundum-route PMN ceramics may lead to the pyrochlore elimination and results in enhancement of the dielectric properties.

Acknowledgements

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

References

- [1] G.A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya, *Sov. Phys. Tech. Phys. (Engl. Transl.)* 3 (7) (1958) 1380.
- [2] V.V. Kirillov, V.A. Isupov, *Ferroelectrics* 5 (1973) 3.
- [3] E.P. Smirnova, O.V. Rubinshtein, B.A. Isupov, *Ferroelectrics* 143 (1993) 263.
- [4] L.E. Cross, S.J. Jang, R.E. Newnham, K. Uchino, *Ferroelectrics* 23 (1980) 187.
- [5] A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [6] G.H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 797.
- [7] S.J. Jang, K. Uchino, S. Nomura, L.E. Cross, *Ferroelectrics* 27 (1980) 31.
- [8] M. Lejeune, J.P. Boilot, *Mater. Res. Bull.* 20 (1985) 493.
- [9] J.P. Guha, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 5219.
- [10] P.A. Joy, K. Sreedhar, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 770.
- [11] C.H. Lu, H.S. Yang, *Mater. Sci. Eng. B* 84 (2001) 159.
- [12] S.L. Swartz, T.R. Shrout, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 1245.
- [13] Y.-C. Liou, J.-H. Chen, *Ceram. Int.* 30 (2004) 17.
- [14] S. Ananta, *Mater. Lett.* 58 (2004) 2781.
- [15] R. Wongmaneeerung, T. Sarakonsri, R. Yimnirun, S. Ananta, *Mater. Sci. Eng. B* 132 (2006) 292.
- [16] S. Ananta, N.W. Thomas, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 155.
- [17] W.E. Lee, W.M. Rainforth, *Ceramic Microstructures Property Control by Processing*, Chapman & Hall, London, 1994.
- [18] Powder Diffraction File No. 81-861, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2000.
- [19] S. Ananta, N.W. Thomas, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 629.
- [20] Powder Diffraction File No. 33-769, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2000.
- [21] A. Mergen, W.E. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997) 1033.
- [22] J. Wang, X. Junjin, W. Dongmei, N. Weibeng, *Solid State Ionics* 124 (1999) 271.
- [23] P. Lucas, W.T. Petuskey, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (9) (2001) 2150.
- [24] E.R. Nielsen, E. Ringgaard, M. Kosec, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 1847.
- [25] A. Boutarfaia, *Ceram. Int.* 26 (2000) 583.
- [26] A.L. Costa, C. Galassi, G. Fabbri, E. Roncari, C. Capiani, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1165.
- [27] J.P. Guha, H.U. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) C-287.
- [28] S. Ananta, *Mater. Lett.* 58 (2004) 2530.
- [29] H. Klug, L. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd., New York, 1974.
- [30] L.B. Kong, J. Ma, W. Zhu, O.K. Tan, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 1241.
- [31] M.F. Yan, H.C. Ling, W.W. Rhodes, *J. Mater. Res.* 4 (4) (1989) 930.
- [32] E. Goo, T. Yamamoto, K. Okazaki, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (8) (1986) C-188.
- [33] T. Yamamoto, H. Igarashi, K. Okazaki, *Ferroelectrics* 63 (1985) 281.
- [34] S. Ananta, N.W. Thomas, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 2917.
- [35] O. Guillon, F. Thiebaud, D. Perreux, C. Courtoris, P. Champagne, A. Leriche, J. Crampon, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2421.
- [36] L.E. Cross, *Ferroelectrics* 76 (1987) 241.
- [37] L.E. Cross, *Ferroelectrics* 151 (1994) 305.
- [38] H.-C. Wang, W.A. Schulze, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (4) (1990) 825.
- [39] S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze, L.E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (5) (1984) 311.
- [40] Z. Li, L. Zhang, X. Yao, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 834.
- [41] K. Uchino, S. Nomura, *Ferroelectr. Lett.* 44 (3) (1982) 55.
- [42] M. Kuwabara, S. Takahashi, K. Goda, K. Oshima, K. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (9B) (1992) 3241.
- [43] V. Koval, C. Alemany, J. Briančin, H. Bruncková, *J. Electroceram.* 10 (2003) 19.
- [44] R. Yimnirun, S. Ananta, P. Laoratanakul, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 3235.
- [45] Y.-C. Liou, L. Wu, S.S. Liou, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (9B) (1994) L1320.
- [46] K.R. Han, S. Kim, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 2055.



Effect of two-stage sintering on phase formation, microstructure and dielectric properties of perovskite PMN ceramics derived from a corundum $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ precursor

R. Wongmaneerung^a, R. Yimnirun^b, S. Ananta^{b,*}

^a Department of Physics, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 January 2008

Received in revised form

16 September 2008

Accepted 2 October 2008

Keywords:

Lead magnesium niobate

Perovskite

Sintering

Dielectric properties

ABSTRACT

Pure and dense relaxor perovskite ceramics of lead magnesium niobate (PMN) have been successfully fabricated by using a combination between a corundum $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ *B*-site precursor and a two-stage sintering techniques. Effect of doubly sintering on phase formation, microstructure and dielectric properties of the PMN ceramics was determined via XRD, SEM and dielectric measurement. It has been found that under suitable two-stage sintering schemes, dense and pure perovskite PMN ceramics derived from a corundum *B*-site precursor route can be successfully achieved with better dielectric properties than those of ceramics from either a conventional or a two-stage sintered columbite *B*-site precursor methods.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Relaxor perovskite ferroelectric lead magnesium niobate, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), -based-ceramics are widely employed for electronic applications such as multilayer capacitors, electrostrictive actuators and components working by induced piezoelectric effect [1,2]. Principal role in the properties of the niobates plays intrinsic cationic substitution which form additional anharmonic electron–phonon interaction [3] determining the principal electronic and optical properties. However, the main hindrance to the utilization of these PMN-based materials in electronic device applications has been the lack of simple, reproducible fabrication technique for dense and pure perovskite phase [4–6]. Moreover, it would also be highly desirable for these materials to be fired at relatively low temperatures, permitting the use of low-cost electrode materials, e.g. copper or nickel [1,2]. It is well-known that the fabrication of PMN via a solid-state reaction method is complicated by the formation of an undesired lead–niobate-based pyrochlore phases during the final stage of reaction between mixed oxides and the high volatility of lead oxide [5–8]. Several approaches have been introduced to minimize the pyrochlore phases and improve the reproducibility of their

dielectric properties [9–12]. These involve modification of solid-state or wet chemical methods, but most of them leave 3–5 wt% pyrochlore phase in the sintered products [7,8]. In connection with this, a “columbite” method [8] where MgNb_2O_6 is formed first, followed by its reaction with PbO to form the perovskite PMN, has become one of the most effective solid-state reaction method which has been widely employed to produce PMN since 1982 [8]. Alternatively, different kinds of precursor such as $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$ [13] or “corundum” $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ [14] have been introduced instead of MgNb_2O_6 . Amongst all the approaches reported so far, most attention has been concentrated on the powder processing, whereas investigation of modified sintering techniques for the production of PMN ceramics has not been widely carried out [15]. In practice, sintering is a crucial stage which can significantly affect the densification and the dielectric properties of the PMN ceramics more strongly than the choice of reaction precursors.

In our previous work [15], a combination between the columbite *B*-site precursor and the two-stage sintering techniques has been proposed to achieve the densification of PMN ceramic bodies without significant grain growth. However, so far, no work has been done on the investigation of the two-stage sintering PMN ceramics derived from a corundum *B*-site precursor route. Therefore, in this work, an attempt has been made to fabricate and characterize the relaxor perovskite PMN ceramics by employing a combination of the corundum precursor and the two-stage sintering methods. The influence of doubly sintering condition on phase formation,

* Corresponding author. Tel.: +66 53 943376; fax: +66 53 943445.
E-mail address: suponananta@yahoo.com (S. Ananta).

microstructure and dielectric properties of the PMN ceramics is investigated.

2. Materials and methods

The starting materials were commercially available oxide powders of PbO, MgO and Nb₂O₅ (Aldrich, 99% purity) with an average particle size of 3–5 μm. A corundum B-site precursor route [16] employing intermediate phase of Mg₄Nb₂O₉ was adopted for the preparation of PMN powders. In this method, MgO and Nb₂O₅ were reacted at 1050 °C for 4 h with heating/cooling rates of 10 °C min⁻¹ to form Mg₄Nb₂O₉ [17,18], prior to reaction with PbO at 950 °C for 1 h with heating/cooling rates of 30 °C min⁻¹ [16]. All powders were prepared by using a simple mixed oxide method via a rapid-vibro milling technique for 30 min with corundum media in isopropyl alcohol, as detail described in our previous works [17–19]. 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. After the binder burn out at 500 °C for 1 h, sintering was carried out with a dwell time of 1 h at each step, with constant heating/cooling rates of 20 °C min⁻¹ applied. Three sets of the first sintering temperature (*T*₁) were designed for the two-stage sintering case: 1025, 1050 and 1075 °C. Variation of the second sintering temperature (*T*₂) between 950 and 1025 °C was carried out for each case.

Densities of the final sintered products were measured by using the Archimedes principle. Sintered ceramics were examined by room-temperature X-ray diffraction (Siemen D-500 diffractometer) using Cu Kα radiation to identify the phase formed. The microstructural development was characterized using a scanning electron microscopy (JEOL JSM-840A). Mean grain size of the sintered ceramics was subsequently estimated by employing the linear intercept method [20]. In order to evaluate the dielectric properties, dense ceramics were polished to form flat, parallel faces and then coated with gold electrodes. The dielectric properties were measured at various frequencies using a LCR meter (HIOKI 3532-50), on cooling through the transition range (–50 to 100 °C) with a rate of 3 °C min⁻¹.

3. Results and discussion

X-ray diffraction patterns of the PMN ceramics doubly sintered at various conditions are displayed in Fig. 1, indicating the formation of both perovskite and impurity phases in each case. The results indicated that a single phase of perovskite PMN (yield of 100% within the limitations of the XRD technique) is found at only three sets of sintering conditions: i.e. at 1025/1000 °C, 1050/1025 °C and 1075/1025 °C. The strongest reflections in the majority of all XRD traces indicate the formation of the Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ perovskite phase, which could be matched with JCPDS file no. 81-861, in agreement with other works [21,22]. To a first approximation, this major phase has a cubic phase in space group *Pm3m* (no. 221) with cell parameter *a* = 404.41 pm [23]. For other doubly sintering con-

ditions, additional weak reflections of the pyrochlore-type phase previously observed in normal sintered PMN case [20] are found to co-exist along with the perovskite PMN. It should be attributed to many factors, including the poor mixing of the employed powders derived from the mechanical milling technique and the PbO evaporation [21,22]. Whilst it is possible to obtain better mixing through planetary- or jet-milling method [1], these mechanical millings can lead to seriously higher contaminations (which in turn lead to another problem of getting rid of all of them). Hence, one has to balance between these two factors in each case. In addition, as suggested in the literature [24], the PbO evaporation could also be determined by measuring weight loss by assuming that the PbO is the only evaporating component in the system, which in most case is still incorrect.

Nonetheless, this minor phase could be correlated with pyrochlore phase of composition Pb_{1.86}(Mg_{0.24}Nb_{1.76})O_{6.5} (marked by ▼), and could be matched with JCPDS file no. 82-388 [25]. This phase has a pyrochlore-type structure with a cubic unit cell *a* = 10.60 Å, space group *Fd3m* (no. 227). Moreover, no evidence of other pyrochlore phases such as Pb₂Nb₂O₇, Pb₃Nb₄O₁₃, and Pb_{1.83}Nb_{1.71}Mg_{0.29}O_{6.39} has been observed here whereas these phases were found in other works [5,8,15]. By comparison with other processing routes, it is found that only one set of double-sintering condition was found to produce a single phase perovskite PMN (at 1025/1100 °C) in the two-stage sintered columbite-route PMN [15] whilst a minimum temperature of up to 1225 °C is required for the normal sintered columbite-route PMN ceramics [21]. This observation indicates that the Mg₄Nb₂O₉ precursor is a better precursor to get rid of the unwanted pyrochlore phase, probably due to the better chemical reactivity between PbO and Mg₄Nb₂O₉.

In order to evaluate the relative amounts of perovskite and pyrochlore phases in each doubly sintering condition, the following approximation was employed, as in the earlier PMN and PFN studies [15]:

$$\text{perovskite phase (wt\%)} = \frac{I_p}{I_p + I_m} \times 100$$

Here *I_p* and *I_m* refer to the intensities of the (110) perovskite and (222) minor phase peaks, respectively, these being the most intense reflections in the XRD patterns of both phases. For the purposes of estimating the concentration of minor phase present, Eq. (1) has been applied to the diffraction patterns obtained (Table 1). Table 1 also presents the relative density and grain size data of the two-stage sintered PMN samples compared with conventional case [21]. Generally, it is evident that as the sintering temperature increases, the density of almost all the samples increases. The two-stage sintered corundum-route PMN ceramics reaches a maximum density of ~97% at 1075/1025 °C, each for 1 h (normal sintered columbite-route PMN samples exhibit equivalent densification after sintered at 1275 °C for 2 h [21]). On the other hand, two-stage sintered columbite-route PMN ceramics exhibit less densification and a sintering scheme of 1125/1100 °C, each for 2 h, is required to reach a densification level of ~91% [15]. Moreover, it can be seen that the relative density of the two-stage sintered corundum-route PMN ceramics increases from 85 to 97% with increasing sintering temperature, whilst grain size changes only slightly (about 2.1–2.9 μm). This is probably because the two stage sintering proceeds in a “frozen” microstructure and has the effect on grain growth. Hence, the kinetics are sufficient for reaching fairly high density, whilst providing the benefit of suppression grain growth [26,27]. The physical characteristics of various two-stage sintered PMN samples obtained by different B-site precursors are also compared in Table 1. Apart from employing shorter dwell time and faster heating/cooling rates, it can be noticed that

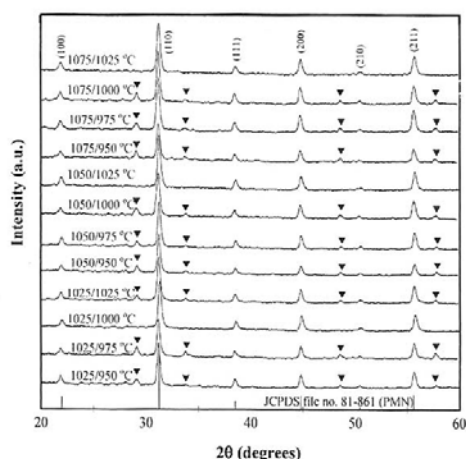


Fig. 1. XRD patterns of PMN ceramics doubly sintered at various conditions.

Table 1
Physical properties of PMN ceramics doubly sintered at various conditions.

T_1 (°C)	T_2 (°C)	Perovskite phase ^a (wt%)	Relative density ^b (%)	Grain size range (mean) ^c (μm)
1025	950	83.5	90	1.1–2.9 (2.0)
1025	975	92.0	91	1.1–3.0 (2.0)
1025	1000	100	94	1.2–3.0 (2.1)
1025	1025	96.4	96	1.0–2.9 (1.9)
1050	950	87.1	85	1.2–2.8 (2.0)
1050	975	89.1	93	1.3–3.0 (2.2)
1050	1000	92.4	94	1.3–3.0 (2.2)
1050	1025	100	96	1.4–3.2 (2.3)
1075	950	84.3	93	1.5–3.4 (2.5)
1075	975	88.6	94	1.5–3.8 (2.7)
1075	1000	92.0	95	1.6–4.0 (2.8)
1075	1025	100	97	1.6–4.2 (2.9)
1025	1100	100	91	2.0–7.0 (4.5) (Ref. [14])
1275	–	100	96	3.2–15.6 (9.4) (Ref. [20])

^a The estimated precision of the perovskite phases is $\pm 1\%$.

^b The estimated precision of the density is $\pm 1\%$.

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

optimized sintering temperature and/or dwell time of the two-stage sintered corundum-route PMN ceramics in this work is lower than the normal sintering [21] and equivalent to the two-stage sintered columbite-route PMN ceramics [15]. This observation could be attributed mainly to the effectiveness of a combination between the two-stage sintering and the corundum *B*-site precursor methods.

As-fired and fracture surface SEM micrographs of corundum-route PMN samples doubly sintered with different schemes are shown in Fig. 2(i) and (ii), respectively. Clearly, the free surface microstructure of the two-stage sintered corundum-route PMN ceramics is significantly different from those of the normal and the two-stage sintered columbite-route PMN sample [15,21] which exhibits highly dense microstructure with abnormal grains of size around $\sim 3\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$ due to the recrystallization during firing and variation of stoichiometric compositions [28]. Their grain sizes are in the range of $1\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$ which is significantly lower than those observed in the normal and the two-stage sintered columbite-route PMN ceramics (Table 1) [15,21]. Moreover, with careful observation (Fig. 2(ii)), it can be found that PMN grains in two-stage sintered sample also exhibit whisker-like shape, similar to the results observed by Chaisan et al. [29]. With sizes of $\sim 300\text{--}500\text{ nm}$ in length and $\sim 60\text{--}100\text{ nm}$ in width, these whiskers are seen to distribute and coat on the grains (only at the surfaces). By using an energy dispersive X-ray (EDX) analysis, the chemical composition of these whiskers is identified as $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})\text{O}_3$. Even though exact mechanism of the microstructure observed here is not well established, but it should be noted that the various features of microstructure in PMN ceramics depend on the grain growth rate in the different planes [30]. However, the sintered process and growth environment also play an important role in the formation of microstructures [31]. In this work, the occurrence of a typical abnormal grain growth commonly found in the PMN-based systems [32–35] is observed and is likely to be caused by atom attachment to surface or boundary steps either produced by two-dimensional nucleation and lateral growth mechanism or existing at screw dislocations or the coalescence of grains and the consequent formation of grain boundaries with re-entrant edges [34,35]. MgO inclusion may act as a sintering inhibitor because of grain size. Therefore, grain growth is suppressed during the sintering process. It is possible that small amount of MgO are dissolved in the PbO -rich liquid or PMN at high firing temperatures, and its segregation at the grain-liquid interface and grain boundary may have made their step energies finite and hence made them sufficiently singular to cause these abnormal grain growth, as found in the PMN-PT

system [32,33]. However, in this work grain boundaries inside these abnormal grains were not clearly observed by SEM. To answer this question, the crystallographic orientation of the grains should be examined further by using other techniques such as TEM or electron backscattered diffraction.

In general, SEM micrographs of fracture surfaces (Fig. 2(ii)) shows highly dense microstructures consisting of equiaxed grains, in agreement with other workers [6,15,21]. The grains are similar in shape, with significant variation in size ($0.2\text{--}3.5\text{ }\mu\text{m}$). Moreover, micrograph shows a few pores at triple points. Minor phases can be found in these micrographs, in particular at the grain boundaries and at the triple point junctions. These phases could be clearly distinguished from the microstructure features of the perovskite parent phase, in term of brightness (too bright and too dark). EDX analysis (Table 2) shows the chemical composition of the minor phases, neighbouring the parent PMN phase (marked as “1”), to be $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.6}\text{Nb}_{1.9})\text{O}_{6.35}$ (bright area; marked as “2”) in contrast to the XRD result (Fig. 1), and MgO (dark area; marked as “3”), although the concentration is too low for detection by X-ray, in consistent with earlier work [16]. In addition, it is seen that the PMN samples also have an intergranular fracture mechanism, indicating that the grain boundaries are mechanically weaker than the grains [31], similar to the results previously observed in the two-stage sintered columbite-route PMN ceramics [15].

The dielectric properties of PMN ceramics doubly sintered at various conditions were measured at frequencies between 100 Hz and 100 kHz in the temperature range from -120 to $+100\text{ }^\circ\text{C}$ as shown in Fig. 3. In general, the typical relaxor behavior [1,2] with the characteristic dispersive frequency dependence of the dielectric maxima has been observed in all samples. Fig. 4(a) and (b) shows a comparison of the dielectric properties at 1 kHz of PMN ceramics doubly sintered at various conditions. It is clear that the maxima in the dielectric constant versus temperature plots increase noticeably with increase in the sintering temperature. Similar trend is also observed for $T(\epsilon_{r,\text{max}})$ and $\tan \delta_{\text{max}}$. The dielectric properties

Table 2
Dielectric properties (at 1 kHz) of PMN ceramics doubly sintered at various conditions.

EDX positions	Composition (at%)			Possible phase
	Pb (M)	Mg (K)	Nb (L)	
1	50.83	17.05	32.12	$\text{Pb}(\text{Mg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})\text{O}_3$
2	28.21	16.97	54.82	$\text{Pb}(\text{Mg}_{0.6}\text{Nb}_{1.9})\text{O}_{6.35}$
3	–	100	–	MgO

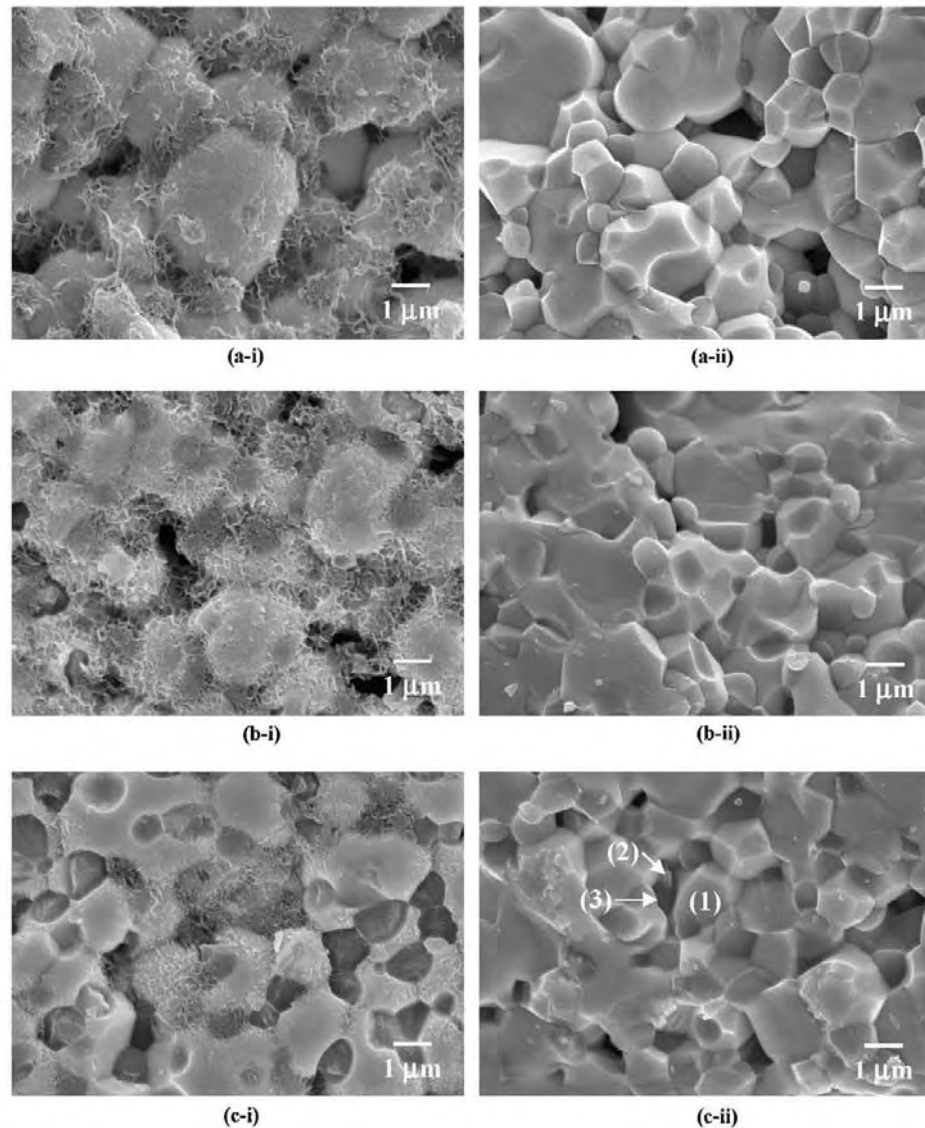


Fig. 2. SEM micrographs of as-fired (i) and fracture surfaces (ii) of PMN ceramics doubly sintered at (a) 1025/1000 °C, (b) 1050/1025 °C and (c) 1075/1025 °C, for constant dwell time of 1 h at each stage.

at room temperature also show the same dependency on sintering temperature, i.e. both $\epsilon_{r,25^\circ\text{C}}$ and $\tan \delta_{25^\circ\text{C}}$ increase. Hence, it can be stated that the magnitude of both dielectric constant and dielectric loss in PMN ceramics depend considerably upon the heat treatment conditions. As also listed in Table 3, all doubly sintered PMN samples exhibit the maximum dielectric constant of about 20,708–24,291 at 1 kHz with temperature of maximum dielectric constant, $T(\epsilon_{r,\text{max}})$, of about -15 to -18°C , in good agreement with other researchers [5–10]. As listed in Table 2, it can be noticed that the presence of MgO phase may slightly shift the temperature of $\epsilon_{r,\text{max}}$. In addition, since the grain size of all the doubly sintered corundum-route PMN ceramics are not significantly different (ranging from 2.1 to 2.9 μm , as listed in Table 1), the difference in dielectric properties should be attributed to the difference in

density, which increases from 94 to 97% with increasing sintering temperature (as listed in Table 1). The statement that the density plays a crucial role in controlling the dielectric properties is further supported when comparing the dielectric properties of the doubly sintered corundum-route PMN ceramics with those of the normal sintered and doubly sintered columbite-route PMN ceramics, as listed in Table 3. Here, one can clearly see that the dielectric constant values (both $\epsilon_{r,25^\circ\text{C}}$ and $\epsilon_{r,\text{max}}$) in doubly sintered corundum-route PMN ceramics are very close to those observed in the normal sintered PMN [36]. It should be noted that these ceramics have very different grain size (2.9 and 9.4 μm , respectively, as listed in Table 1), but similar density values, i.e. 96–97%. On the other hand, as listed in Tables 1 and 3, the dielectric constants of the doubly sintered columbite-route and corundum-route PMN

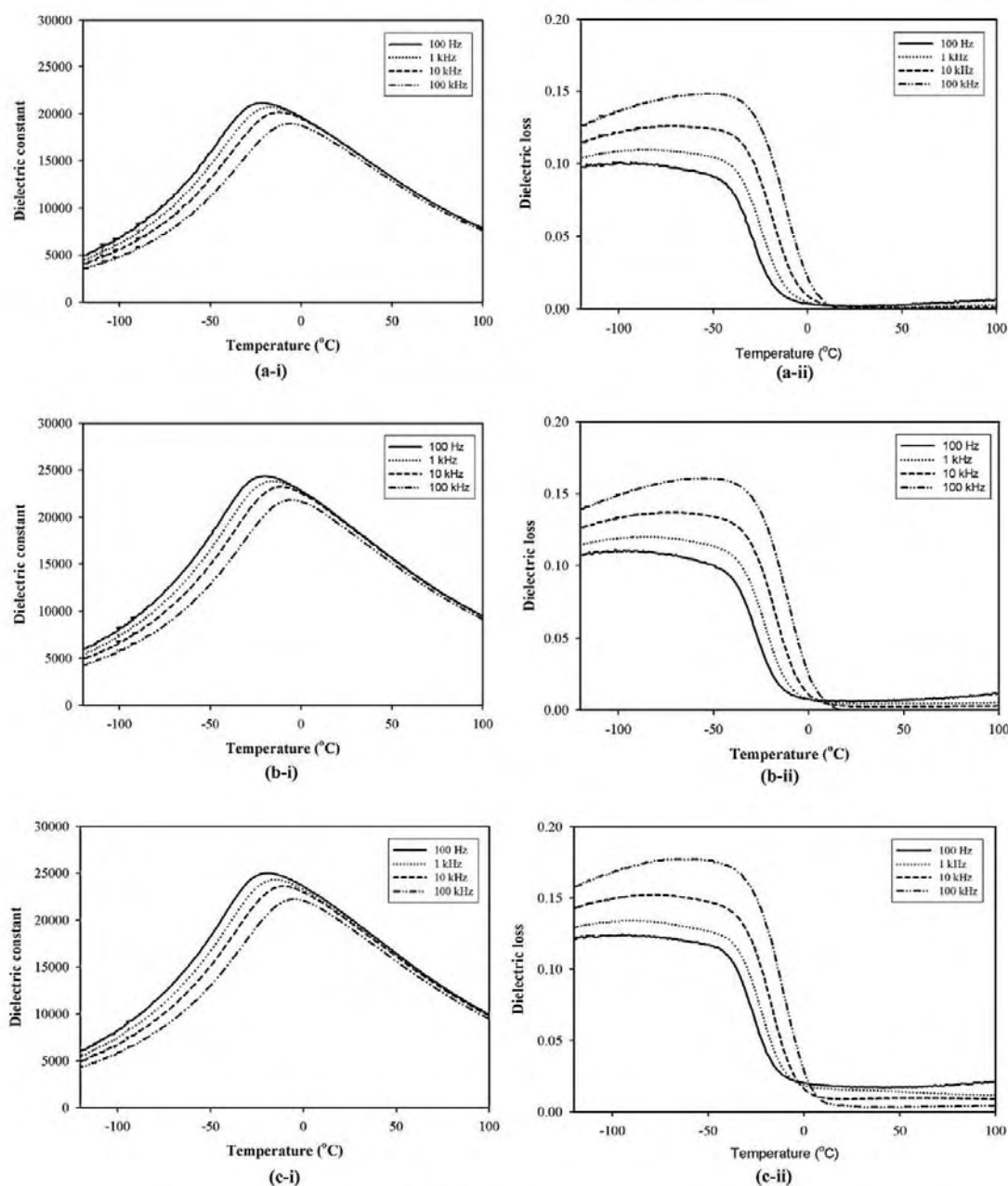


Fig. 3. Variation with temperature of: (i) dielectric constant (ϵ_r) and (ii) dielectric loss ($\tan \delta$) for PMN ceramics doubly sintered at: (a) 1025/1000 °C, (b) 1050/1025 °C and (c) 1075/1025 °C, for constant dwell time of 1 h at each stage.

ceramics with very different density (91 and 97%, respectively) are significantly different, even though they have similar average grain size. This clearly indicates that density, not the average grain size, could be the controlling factor for such observation [37]. It should be noted that the presence of MgO results in an enhancement of the dielectric constant of PMN ceramics, as also observed by Lu and Lee [38]. This was originally attributed to the elimination of the pyrochlore phase, consistent with the XRD results.

The degree of broadening or diffuseness in the observed dielectric variation could be estimated with the diffusivity (γ) using the expression $(\epsilon_{r,\max}/\epsilon_r) - 1$ versus $(T - T_{\max})^2$. The value of γ can vary from 1 to 2, for completely disordered relaxor ferroelectrics [39,40]. The plots in Fig. 5 show that the variation is very linear. The mean value of γ is extracted from those plots by fitting a linear equation. The values of γ for all doubly sintered corundum-route PMN samples are generally very similar (varying between 1.66 and 1.79),

Table 3EDX analysis on doubly sintered PMN ceramics derived from a corundum *B*-site precursor route.

Dielectric properties (1 kHz)	Sintering temperatures (T_1/T_2) (°C) and dwell time of each step (h)				
	Columbite-route		Corundum-route		
	1275, 2 (Ref. [20])	1025/1100, 2 (Ref. [14])	1025/1000, 1	1050/1025, 1 (this work)	1075/1025, 1
$\epsilon_{r,25^\circ\text{C}}$	18,268	9,500	15,372	18,313	19,023
$\tan \delta_{25^\circ\text{C}}$	0.01	0.001	0.001	0.004	0.009
$T_{\epsilon_r, \max}$	–9	–10	–17.5	–16.3	–15
$\epsilon_{r, \max}$	24,003	13,910	20,708	23,823	24,291
$\tan \delta_{\max}$	0.20	0.12	0.11	0.12	0.14
Diffusivity (γ)	–	–	1.79	1.66	1.67

indication of close to completely disordered relaxor behavior in the ceramics sintered by this route.

Here, the effect of two-stage sintering on phase formation, microstructure and dielectric properties of the PMN ceramics derived from a corundum *B*-site precursor route was investigated and compared with both the normal and the two-stage sintered columbite-routes. The different microstructural characteristics, density and amount of secondary phase present in sintered PMN ceramics strongly influence the dielectric properties of these materials, leading to superior electrical behavior in two-stage sintered corundum-route PMN sample. In comparison to the normal sintering method, although a disadvantage of the proposed two-stage sintering method is a greater time requirement, the significant reduction in firing temperature is a possible development, particularly with regard to the drive towards electrodes of lower cost for electronic products [1,2,26]. In general, these PMN ceramics exhibit complex microstructures which are a result of variation

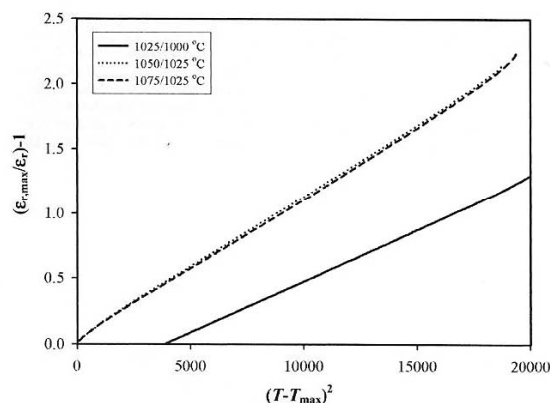


Fig. 5. Dependence of $(\epsilon_{r,\max}/\epsilon_r) - 1$ with $(T - T_{\max})^2$ for PMN ceramics doubly sintered at various conditions.

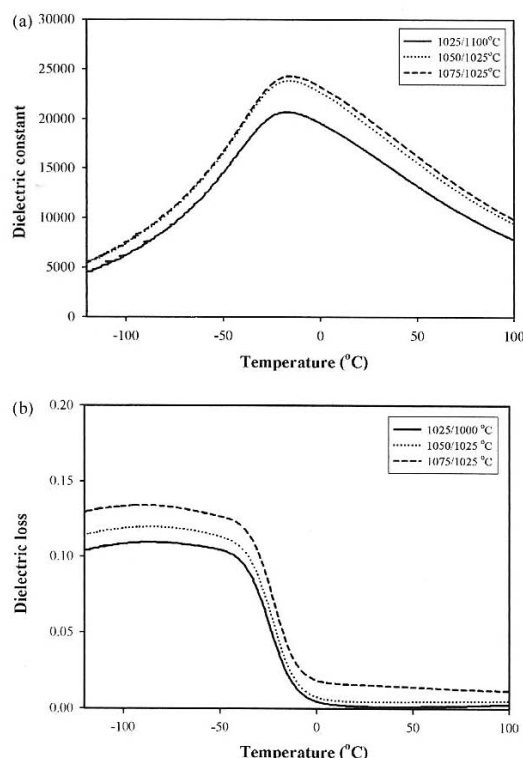


Fig. 4. Variation with temperature of: (a) dielectric constant and (b) dielectric loss at 1 kHz for PMN ceramics doubly sintered at various conditions.

in grain size, shape and orientation, variation in chemical homogeneity and densification, and the presence of additional minor phase, pores and (micro) cracks. These factors, which are strongly influenced by the sintering conditions, have an important effect on the dielectric properties. Furthermore, the PMN ceramics showed a comparable perovskite yield, maximum density, and dielectric properties to those obtained by the partial oxalate [36], or even better than those fabricated by the sol–gel [11], the freeze-drying [41], and the citrate–gel [42] methods.

4. Conclusion

This work demonstrated that, under suitable processing conditions, the properties of the PMN ceramics derived from a combination between the corundum *B*-site precursor and the two-stage sintering methods are equivalent to (or even better than) those obtained from a well-known columbite route (either a normal or a two-stage sinterings). It has been found that the two-stage sintering can effectively suppress the grain growth in perovskite PMN.

Acknowledgements

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

References

- [1] A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics*, 2nd ed., Wiley, Chichester, 2003.
- [2] G.H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 797.
- [3] I.V. Kityk, M. Makowska-Janusik, M.D. Fontana, M. Aillerie, A. Fahmi, *Cryst. Res. Technol.* 36 (2001) 577.
- [4] S.J. Jang, L.E. Cross, K. Uchino, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 209.

- [5] M. Lejeune, J.P. Boilot, *Ceram. Int.* 8 (1982) 99.
- [6] S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze, L.E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) 311.
- [7] J. Chen, A. Gorton, H.M. Chen, M. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) C303.
- [8] S.L. Swartz, T.R. Shrout, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 1245.
- [9] M. Lejeune, J.P. Boilot, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 64 (1984) 679.
- [10] J.P. Guha, H.U. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) C287.
- [11] F. Chaput, J.P. Boilot, M. Lejeune, R. Papiernik, L.G. Pfaffzrag, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1355.
- [12] Y.C. Liou, J.H. Chen, *Ceram. Int.* 30 (2004) 17.
- [13] K. Sreedhar, A. Mitra, *Mater. Res. Bull.* 32 (1997) 1643.
- [14] P.A. Joy, K. Sreedhar, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 770.
- [15] S. Ananta, N.W. Thomas, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 2917.
- [16] R. Wongmaneeerung, T. Sarakonsri, R. Yimnirun, S. Ananta, *Mater. Sci. Eng. B* 132 (2006) 292.
- [17] R. Wongmaneeerung, T. Sarakonsri, R. Yimnirun, S. Ananta, *Mater. Sci. Eng. B* 130 (2006) 246.
- [18] S. Ananta, *Mater. Lett.* 58 (2004) 2530.
- [19] S. Ananta, *Mater. Lett.* 58 (2004) 2834.
- [20] R.L. Fullman, *Trans. AIME* 197 (1953) 447.
- [21] S. Ananta, N.W. Thomas, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 629.
- [22] S. Ananta, N.W. Thomas, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 155.
- [23] Powder Diffraction File No. 81-861, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2000.
- [24] H.C. Ling, A.M. Jackson, M.F. Yan, W.W. Rhodes, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 629.
- [25] Powder Diffraction File No. 82-338, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2000.
- [26] P. Lucas, W.T. Petuskey, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 2150.
- [27] H.T. Kim, Y.H. Han, *Ceram. Int.* 30 (2004) 1719.
- [28] S.H. Hur, J.K. Lee, K.W. Park, H.S. Hong, S.J. Park, *Mater. Lett.* 35 (1998) 78.
- [29] W. Chaisan, R. Yimnirun, S. Ananta, *Ferroelectrics* 346 (2007) 84.
- [30] M.H. Lin, J.F. Chou, H.Y. Lu, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 517.
- [31] O. Guillon, F. Thiebaud, D. Perreux, C. Courtois, P. Champagne, A. Leriche, J. Crampon, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2421.
- [32] C.E. Seo, D.Y. Yoon, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 963.
- [33] U.J. Chung, J.K. Park, N.M. Hwang, H.Y. Lee, D.Y. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 965.
- [34] S.B. Lee, N.M. Hwang, D.Y. Yoon, M.F. Henry, *Mater. Trans. A* 31 (2000) 985.
- [35] H.K. Lee, J.S. Kim, N.M. Hwang, D.Y. Kim, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 731.
- [36] S.M. Gupta, C.S. Harendranath, A.R. Kulkarni, *Ceram. Int.* 23 (1997) 191.
- [37] R. Wongmaneeerung, R. Yimnirun, S. Ananta, *Appl. Phys. A* 86 (2007) 249.
- [38] C.H. Lu, J.T. Lee, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 103 (1995) 1122.
- [39] R. Rai, S. Sharma, *Solid State Commun.* 129 (2004) 305.
- [40] E.F. Alberta, A.S. Bhalla, *J. Phys. Chem. Sol.* 63 (2002) 1759.
- [41] W.B. Ng, J. Wang, S.C. Ng, L.M. Gan, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2239.
- [42] Y.S. Han, H.B. Park, S.J. Kim, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 613.

Effects of ZnO Nanowhiskers Addition on Microstructure and Dielectric Properties of Lead Titanate Ceramics

R. WONGMANEERUNG,^{1,*} S. CHOOPAN,² R. YIMNIRUN,³
AND S. ANANTA²

¹Department of Physics, Faculty of Science, Maejo University,
Chiang Mai 50290, 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

Ceramic nanocomposites of zinc oxide (ZnO) nanowhiskers in lead titanate (PbTiO₃ or PT) matrix were successfully fabricated by a pressureless sintering technique. Phase formation, densification, microstructure and dielectric properties of the composites were investigated as a function of ZnO content. It has been found that a densification of the ceramic nanocomposites fabricated in this work was significantly enhanced, as compared to the conventional PT ceramics. Moreover, the high dielectric constant, which is higher than that of the monolithic PT ceramics, was found in the PT/ZnO ceramic nanocomposites.

Keywords Lead titanate; perovskite; nanocomposites; dielectric properties

1. Introduction

Recently, ceramic nanocomposites in which nanosized phases were dispersed within the matrix grains and/or at the grain boundaries have emerged as a novel approach of improving material properties [1–6]. In order to improve the dielectric properties of ferroelectric ceramics, nanocomposites consisting of two or more materials with different macroscopic properties are more attractive than their single-phase counterparts due to the improvement in both the physical and mechanical properties. However, most nanocomposites studied are derived from a combination of piezoelectric ceramics and polymers [7, 8]. Few studies have reported on ferroelectric matrix/metal nanodispersoid [9] and non-ferroelectric matrix/ferroelectric nanodispersoid [6] composite systems. Little work has been undergone on the preparation of piezoelectricity/semiconductor PZT/ZnO composites [10, 11] with high dielectric permittivity. It has been found that the presence of large amounts of semiconductor nanosized ZnO particles in the PZT matrix ceramics can result in a significantly increase of dielectric properties. Interestingly, no work on PT/ZnO composites (or nanocomposites)

Received August 23, 2009; in final form September 30, 2009.

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

[658]/150

ever been reported so far. Thus, in this work, small amount ZnO nanowhiskers (0.1–1.0 wt%) reinforced PT ceramics are fabricated by conventional sintering technique. The effects of ZnO nanowhiskers addition on microstructure and dielectric properties of the composites have been discussed.

2. Experimental

The PT/ZnO ceramic nanocomposites were prepared by using the conventional solid-state reaction and subsequent pressureless sintering process. The starting materials were PT powders (average particle size $\sim 0.3\text{--}2\ \mu\text{m}$) and ZnO nanowhiskers (average diameter $\sim 0.4\text{--}2\ \mu\text{m}$ and $\sim 12\text{--}36\ \mu\text{m}$ in length), as shown in Fig. 1. Characteristic properties of starting materials and detail of these fabrication procedures were already described elsewhere [12, 13]. Briefly, different amounts (0.1–1.0 wt%) of ZnO nanowhiskers were ultrasonically dispersed in ethanol for 10 min before vibro-mixing with the PT powders. The powder mixtures were form into pellet by adding 3 wt% polyvinyl alcohol (PVA) binder, prior to pressing in a uniaxial press at 100 MPa. Each pellet was placed in a closed

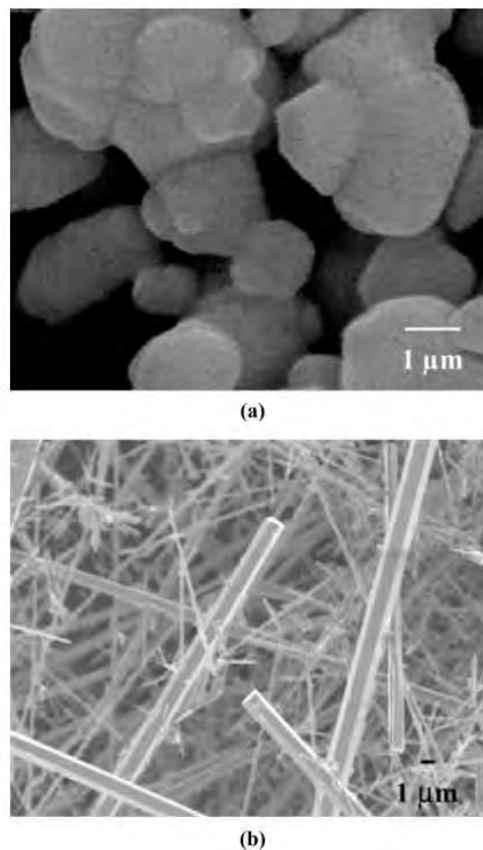


Figure 1. SEM micrographs of the starting materials: (a) PT powders and (b) ZnO nanowhiskers.

alumina crucible with an atmosphere powder of identical chemical composition [14]. The PVA binder was burnt out at 550°C with heating rate of 10°C/min and sintered at 1200°C for 2 h with heating/cooling rates of 1°C/min order to avoid the sample damage after sintering [14, 15].

Densities of the samples were determined by the Archimedes method. Phase analysis was performed on X-ray diffraction (XRD) (Siemens-D500). The tetragonality factor of the samples was calculated from the XRD patterns [15]. The microstructural development was characterized using a scanning electron microscopy (SEM) (JEOL JSM-840A). The grain sizes of the samples were measured by employing the linear intercept method [14, 15]. The dielectric measurement of the flat polished samples was performed with the LCR meter (HIOKI 3532-50) at 1 MHz and temperature range from 150 to 550°C as a decrease in temperature. The samples were coated with silver paste electrode which was fired on both sides of the samples at 550°C for 1 h.

3. Results and Discussion

As shown in Fig. 2, in general, no measurable change in d -spacing for samples containing different ZnO content was observed. All the XRD peaks were identified as tetragonal PbTiO_3 , which could be matched with JCPDS file no. 6-452 [16], in agreement with other works [3–6]. The diffraction peaks of ZnO in the nanocomposites were not intense possibly because its amount was less than the XRD detection limits (~ 5 wt% [12, 15]). As listed in Table 1, the density values increased slightly with increasing the content of ZnO nanowhiskers and the values of all nanocomposite samples are higher than those observed in monolithic PT ceramics. It indicates the effect of ZnO nanowhiskers addition on the sinterability of PT ceramics. By comparison with conventional monolithic PT ceramics, lower values of tetragonality factor are found in all composite cases, indicating lower internal stress in these nanocomposites consistent with other similar systems [5, 6]. One explanation for the decrease in tetragonality of the PT/ZnO could be the incorporation

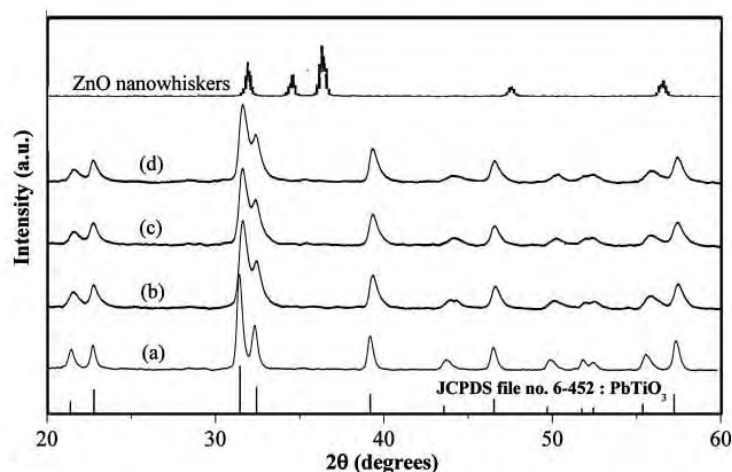


Figure 2. XRD patterns of PT ceramic-nanocomposites reinforced with ZnO nanowhiskers: (a) 0.0, (b) 0.1, (c) 0.5 and (d) 1 wt%.

Table 1
Physical and dielectric properties of PT/ZnO ceramic-nanocomposites

Processing [Ref.]	Physical Properties				Dielectric Properties at 1 MHz		
	Additive (wt%)	Tetragonality (c/a)	Relative density (%)	Grain size ^a (mean) (μm)	T_c (°C)	ϵ_{rmax}	$\tan\delta_{max}$
Composite reinforced with ZnO nanowhiskers	0.0	1.063	94	0.6–2.0 (1.4)	482	7680	1.07
	0.1	1.061	96	0.5–1.7 (0.8)	468	11406	0.80
	0.5	1.061	98	0.3–1.3 (0.7)	465	11050	1.40
	1.0	1.060	98	0.3–1.0 (0.7)	478	9696	1.18
Composite reinforced with SiC nanofibers [10]	0.1	1.061	95	0.5–2.2 (0.8)	485	9337	0.76
	0.5	1.061	91	0.5–2.6 (0.7)	—	—	—
	1.0	1.060	90	0.2–1.6 (0.6)	482	5493	1.18

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

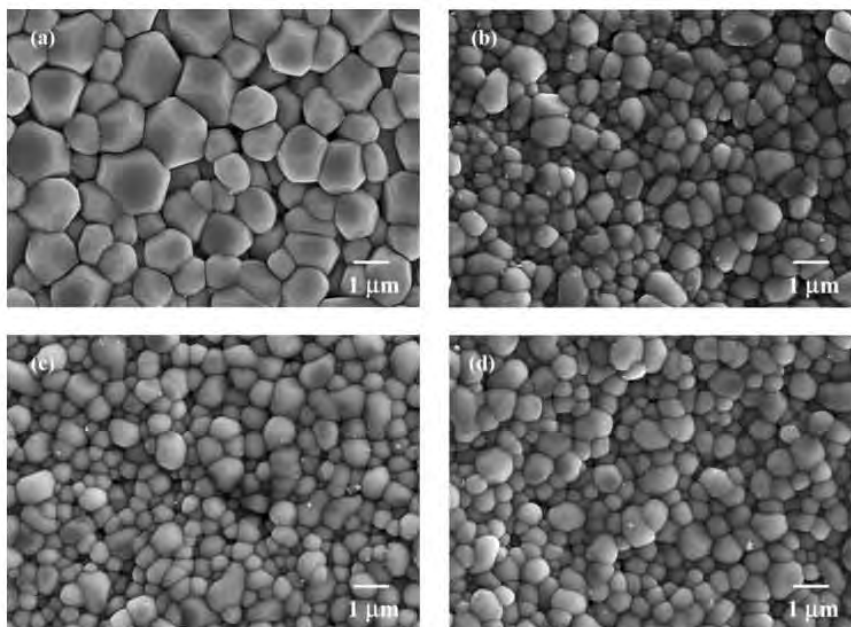


Figure 3. SEM micrographs of PT ceramic-nanocomposites reinforced with ZnO nanowhiskers: (a) 0.0, (b) 0.1, (c) 0.5 and (d) 1 wt%.

of Zn ions into the PT lattice during sintering, as the case in the other systems [17]. More interestingly, all samples have not been broken into small pieces after experienced the sintering process or once subjected to a cycle of high temperature measurement of dielectric properties.

Microstructural examination of the monolithic PT ceramics and PT/ZnO composites sintered at 1200°C for 2 h are displayed in Fig. 3. The grain structure of monolithic PT ceramics showed spherical shape and poor packing. On the other hand, microstructures of PT/ZnO nanocomposites were uniform equiaxed with good grain-packing as shown in Fig. 3 (b)–(d). These microstructures are typical of a solid-state sintering mechanism with the “intergranular” structural model of ceramic nanocomposites proposed by Niihara *et al.* [1]. The average grain sizes were found to decrease significantly with the content of ZnO. It seems that the ZnO nanowhiskers dispersed in the PT matrix control grain boundary movement and limit the grain growth of the PT matrix as earlier observed in other similar systems [3, 4]. In comparison with the typical monolithic PT [14, 15], almost clean microstructure with highly uniform, dense, angular grain-packing and more homogenous are observed. Furthermore, it should be noted that the average grain size of all PT/ZnO nanocomposites is less than the critical value of 3 μm [14] and gives rise to a volumetric percentage enough to buffer the anisotropic stress caused by the phase transition [15]. The reduced grain size of the composites is considered to be responsible for the improvement of their mechanical properties [18].

Figure 4 shows the variations of dielectric constant and dielectric loss at 1 MHz with ZnO contents at various temperatures. The ferroelectric-paraelectric phase transition

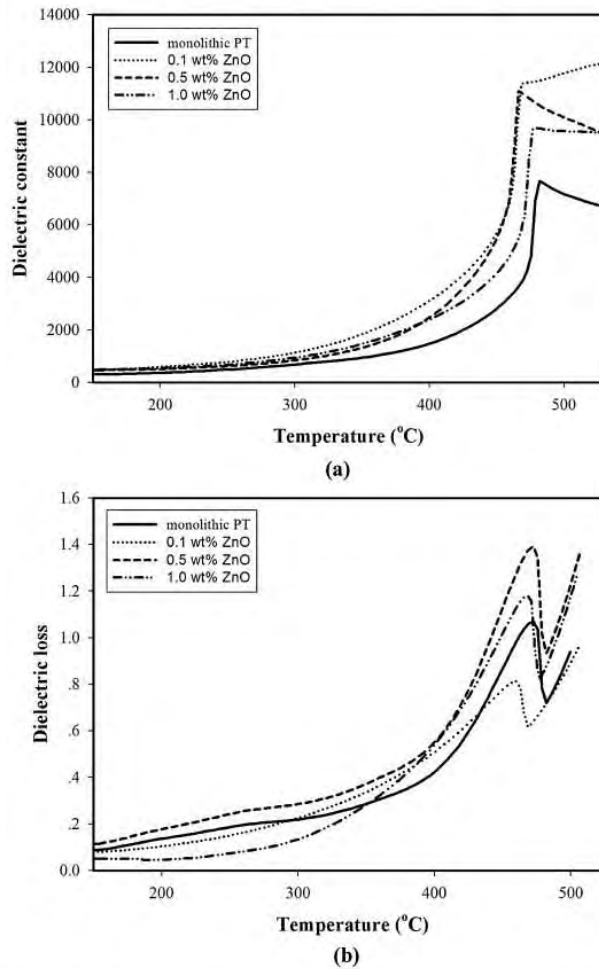


Figure 4. Variation with temperature of (a) dielectric constant and (b) dielectric loss at 1 MHz of PT ceramic-nanocomposites reinforced with ZnO nanowhiskers at various contents.

temperature (T_C) is also listed in Table 1. Generally, they all behave as typical normal ferroelectric materials [3, 4]. Similar trend in dielectric values at T_C was also observed. It is evident that the addition of 0.1%wt ZnO to PT leads to drastic increase in the dielectric constant maximum. The dielectric constant of the composites then decreases with further ZnO additions up to 1.0%wt but still higher than those of the monolithic PT ceramics which could be attributed to the effects of ZnO content, as earlier proposed in the PZT/ZnO systems [10, 11], in associated with a decrease in porosity. It can be said that the ZnO phase showed a chemical reaction with ferroelectric phase when the composites were sintered at high temperature. Another possible reason is that the presence of large amounts of semiconductor ZnO nanowhisker in the ferroelectric PT matrix ceramics can result in a

significant increase of dielectric properties. By comparison with our earlier work on the PT/SiC nanocomposites system [6], the dielectric properties were decreased with increasing the amount of SiC which is non-ferroelectric phase. On the other hand, semiconducting ZnO in electric materials could improve electrical properties. Moreover, it is seen that with the increase of ZnO content, the peak of T_C shifted towards lower temperatures (Table 1 and Fig. 4) which could be due to a relaxation of transformation-induced internal stress by the ZnO whiskers randomly dispersed in the PT matrix [10].

The results obtained in this work suggest that these PT/ZnO composites exhibit complex microstructures which are inherently heterogeneous. The heterogeneity is a result of variation in grain size, whiskers length and orientation, variation in chemical homogeneity; and the presence and distribution of additional phase and pores. These factors have an important effect on the dielectric properties of the materials.

4. Conclusions

Perovskite ferroelectric lead titanate ceramic-nanocomposites embedded with semiconductor ZnO nanowhiskers can be successfully fabricated by using a simple, inexpensive solid-state reaction under pressureless sintering method. Compared with the conventional monolithic PT ceramics, addition of ZnO nanowhiskers was found to enhance densification, mechanical and dielectric properties of PT-based ceramics significantly.

Acknowledgment

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

References

1. K. Niihara, A. Nakahira, and T. Sekino, Nanophase and nanocomposite materials. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **99**, 405–412 (1991).
2. J. D. Kuntz, G. D. Zhan, and A. K. Mukherjee, Nanocrystalline-matrix ceramic composites for improved fracture toughness. *MRS Bull.* **29**, 22–27 (2004).
3. R. Wongmaneerung, R. Yimnirun, and S. Ananta, Fabrication and characterization of perovskite ferroelectric PMN/PT ceramic nanocomposites. *J. Mater. Sci.* **44**, 5428–5440 (2009).
4. R. Wongmaneerung, R. Yimnirun, and S. Ananta, Potential of nanocomposite technique for fabrication of smart ceramics. *Chiang Mai J. Sci.* **36**, 179–187 (2009).
5. R. Wongmaneerung, A. Rujiwatra, R. Yimnirun, and S. Ananta, Fabrication and dielectric properties of lead titanate nanocomposites. *J. Alloy. Compd.* **475**, 473–478 (2009).
6. R. Wongmaneerung, P. Singgai, R. Yimnirun, and S. Ananta, Effects of SiC nanofibers addition on microstructure and dielectric properties of lead titanate ceramics. *J. Alloy. Compd.* **475**, 456–462 (2009).
7. V. Srikant and D. R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide. *J. Appl. Phys.* **83**, 5447 (1998).
8. R. E. Newnham, Smart, very smart, and intelligent materials. *MRS Bull.* **22**, 20 (1997).
9. H. J. Hwang, K. Watari, M. Sando, M. Toriyama, and K. Niihara, Low-temperature sintering and high-strength $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -matrix composites incorporating silver particles. *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 791–793 (1997).
10. Z. M. Dang, D. Xie, S. G. Lu, and S. C. Tjong, Morphology and dielectric properties of lead zirconate titanate/nano-ZnO composites. *Key Eng. Mater.* **280–283**, 171–174 (2005).

11. M. S. Cao, W. Zhou, X. L. Shi, and Y. J. Chen, Dynamic response and reinforcement mechanism of composites embedded with tetra-needlelike ZnO nanowhiskers. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 021912 (2007).
12. R. Wongmaneeerung, R. Yimmirun, and S. Ananta, Effect of vibro-milling time on phase formation and particle size of lead titanate nanopowders. *Mater. Lett.* **60**, 1477–1482 (2006).
13. S. Choopan, N. Hongsoth, S. Tanunthai, T. Chairuangsa, P. Mangkornthong, and N. Mangkornthong, Single-crystalline ZnO nanobelts by RF sputtering. *J. Cryst. Growth.* **282**, 365–369 (2005).
14. A. Udomporn, K. Pengpat, and S. Ananta, Highly dense lead titanate ceramics from refined processing. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 185–188 (2005).
15. R. Wongmaneeerung, R. Yimmirun, and S. Ananta, Effects of sintering condition on phase formation, microstructure and dielectric properties of lead titanate ceramics. *Appl. Phys. A.* **86**, 249–255 (2007).
16. JCPDS-ICDD Card no. 6-452. *International Centre for Diffraction Data*. Newtown Square. PA, 2000.
17. P. H. Xiang, X. L. Dong, C. D. Feng, N. Zhong, and J. K. Guo, Sintering behavior, mechanical and electrical properties of lead zirconate Titanate/NiO composites from coated powders. *Ceram. Int.* **30**, 765–772 (2004).
18. T. Suwannasiri and A. Safari, Effect of rare-earth additives on electromechanical properties of modified lead titanate ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 3155–3158 (1993).



Dielectric properties of $\text{PbTiO}_3/\text{ZnO}$ ceramic nanocomposites obtained by solid-state reaction method

R. Wongmaneerung^{a,*}, S. Choopan^b, R. Yimnirun^c, S. Ananta^b

^a Materials Science Program, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

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

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 July 2010

Received in revised form 3 December 2010

Accepted 3 December 2010

Available online 10 December 2010

Keywords:

Ferroelectric

Lead titanate

Zinc oxide

Dielectric response

Nanocomposites

ABSTRACT

In this paper, we report on the dielectric properties of $\text{PbTiO}_3/\text{ZnO}$ ceramic nanocomposites prepared by a conventional solid-state reaction method with improvement in densification by the addition of ZnO nanowhiskers. Phase formation, densification, microstructure and dielectric properties of the composites were investigated as a function of the content of ZnO nanowhiskers. Densification behavior of the ceramic nanocomposites was significantly enhanced, as compared to pure PbTiO_3 ceramics. Moreover, the dielectric constant of the composites was higher than that of the pure PbTiO_3 ceramics.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Dense perovskite lead titanate (PbTiO_3 or PT) based ceramics are known to exhibit excellent dielectric, piezoelectric and pyroelectric properties for use in electronic and electro-optic devices at high temperatures and high frequencies [1]. However, it is well known that pure PT ceramics are difficult to obtain because they break up into powders when they are cooled down through the Curie point, due to the large distortion of the tetragonal phase at room temperature (which is characterized by a c/a ratio of ~ 1.06) [2,3]. Therefore, dielectric properties of PT ceramics are only available for porous and doped samples. Also, such samples usually have very high conductivity at elevated temperatures.

The concept of a functionally graded material has been used to overcome the mechanical problems. Piezoelectric ceramic/ceramic functionally graded materials have been studied in order to reduce the stress concentration in the actuators [4,5]. However, problems still exist with the thermal expansion mismatch. Several approaches to improve the mechanical strength of the composites by incorporating polymers, metals, fibers or whiskers have been investigated [6–10].

In an attempt to improve the dielectric properties of ferroelectric ceramics, ceramic nanocomposites consisting of two or more components with different macroscopic properties have shown promise due to the improvement in both physical and mechanical properties. In the past few years, additional attempts have been carried out by the addition of oxide particles such as ZrO_2 and MgO [11–13]. Moreover, piezoelectric nanocomposites embedded with ZnO whiskers, such as PZT/ZnO composites, have been prepared through a normal sintering process in air. The composites not only retained good piezoelectric properties, but also exhibited excellent and significantly improved mechanical properties. A few studies have been conducted on ferroelectric matrix/metal nanodispersoid [14] and non-ferroelectric matrix/ferroelectric nanodispersoid [15]. PT ceramic-based composites have recently been developed to improve the mechanical and dielectric properties [16,17]. Silicon carbide (SiC) nanofibers and PT nanopowders have been employed as the reinforcement in the composites because of their ability to resist crack growth [18]. However, the addition of SiC nanofibers leads to reduced dielectric constant. ZnO has received much attention as a reinforced composite material due to its high-temperature strength and excellent chemical stability [19]. No work on PT/ZnO composites has yet been reported. In this paper, PT ceramics doped with ZnO nanowhiskers (0.1–5.0 wt%) were fabricated by a conventional solid-state reaction method. Effects of the ZnO nanowhiskers on the microstructure and dielectric properties of the composites were studied and discussed.

* Corresponding author. Tel.: +66 53 873515.

E-mail address: re_nok@yahoo.com (R. Wongmaneerung).

Table 1

Physical properties of PT/ZnO composites sintered at 1200 °C for 2 h.

ZnO nanowhisker (wt%)	Perovskite phase ^a (%)	Tetragonality (<i>c/a</i>)	Relative density (%)	Grain size ^b (mean) (μm)
0.0	100.00	1.063	94	20.0–65.0 (36)
0.1	100.00	1.061	96	0.5–1.7 (0.8)
0.5	100.00	1.061	98	0.3–1.3 (0.7)
1.0	100.00	1.060	98	0.3–1.0 (0.7)
3.0	98.56	1.061	97	0.5–2.2 (1.6)
5.0	95.23	1.060	98	0.7–3.7 (2.0)

^a The estimated precision of the perovskite phase is ±0.1%.^b The estimated precision of the grain size is ±10%.

2. Experimental

PT/ZnO ceramic nanocomposites were prepared using the conventional solid-state reaction and subsequent pressureless sintering process. Commercially available powders of PbO (Fluka, >99.9% purity) and TiO₂ (Aldrich, >99.9% purity) were used as raw materials to produce PT powders. Composites were made with the synthesized PT powders (average particle size ~1–5 μm) and ZnO nanowhiskers [20] (average diameter ~0.4–2 μm and ~12–36 μm length), as shown in Fig. 1. Different amounts (0.1–5.0 wt%) of ZnO nanowhiskers were ultrasonically dispersed in ethanol for 10 min before vibro-mixing with the PT powders. The powder mixtures were formed into pellets by adding 3 wt% polyvinyl alcohol (PVA) binder, prior to pressing in a uniaxial press at 100 MPa. For sintering, the pellets were placed in a closed alumina crucible with an atmosphere powder of identical chemical composition [16,17]. The PVA binder was burnt out at 550 °C. Samples were sintered at 1200 °C for 2 h at heating/cooling rates of 5 °C/min.

Densities of the sintered samples were measured by the Archimedes method. Phase analysis was performed by X-ray diffraction (XRD) (Siemens-D500). Tetragonality factors of the ceramic nanocomposites were calculated from the XRD patterns [21]. Microstructures of the samples were characterized using a scanning electron microscope (SEM) (JEOL JSM-840A). Grain sizes of the sintered ceramics were measured by employing the linear intercept method. In order to evaluate dielectric

Table 2

Dielectric properties of PT/ZnO composites measured at 1 MHz.

ZnO nanowhisker (wt%)	<i>T_C</i> (°C)	<i>ε</i> _{25 °C}	<i>tan δ</i> _{25 °C}	<i>ε</i> _{<i>T_{max}</i>}	<i>tan δ</i> _{<i>T_{max}</i>}
0.0	482	243	0.02	7680	1.07
0.1	468	350	0.06	11,406	0.80
0.5	465	415	0.01	11,050	1.40
1.0	478	400	0.09	9696	1.18

properties, dense ceramic nanocomposites were polished to form flat and parallel faces. The samples were coated with silver paste electrode which was fired on both sides of the samples at 550 °C for 1 h. Dielectric measurement of the sintered ceramics was performed with an LCR meter (HIOKI 3532-50). All measurements were conducted over a frequency range from 1 to 5 MHz and a temperature range from 550 °C to 25 °C.

3. Results and discussion

XRD patterns of monolithic PT and the PT/ZnO ceramic nanocomposites with 0.1, 0.5, 1.0, 3.0 and 5.0 wt% ZnO are shown in Fig. 2. In general, perovskite as a major PT phase is observable in all samples. No measurable change in *d*-spacing for the samples containing different ZnO contents was observed. All the peaks are ascribed to tetragonal PbTiO₃ (JCPDS file no. 6-452) [22]. Diffraction peaks of ZnO in the nanocomposites are not detectable probably because its amount was less than the XRD detection limits. However, when the content of ZnO nanowhiskers was more than 3.0 wt%, a considerable amount of Zn₂TiO₄ (▼) [23] was formed. This indicates that an evident chemical reaction occurred between PT and ZnO nanowhiskers. In the case of PZT/ZnO nanocomposites [13], it was shown that ZnO nanowhiskers were chemically inert to PZT at 1100 °C. In this work, ZnO nanowhiskers might act as a sin-

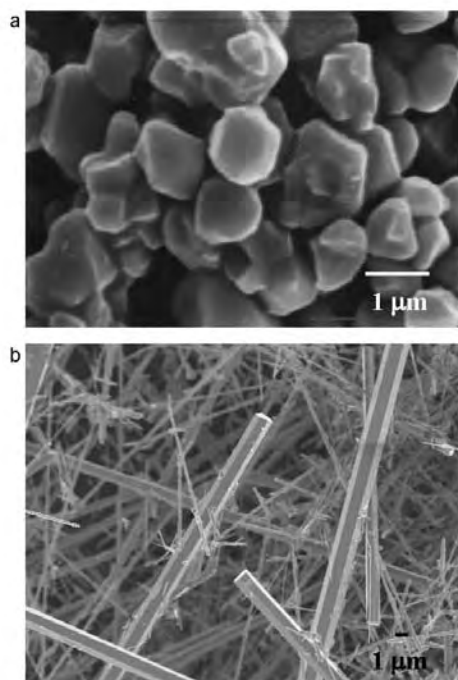


Fig. 1. SEM micrographs of (a) PT powders and (b) ZnO nanowhiskers.

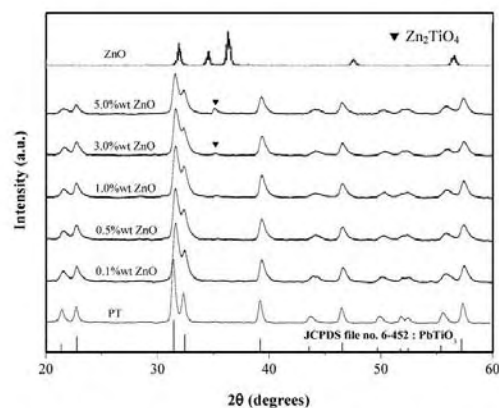


Fig. 2. XRD patterns of monolithic PT and PT/ZnO ceramics sintered at 1200 °C for 2 h.

tering aid so that samples with high ZnO contents (3.0 and 5.0 wt%) could be sintered at temperatures lower than 1200 °C. The presence of the secondary phase could be attributed to the high sintering temperature and a small degree of lead losses [24]. Moreover, by comparing these results with our previous work [17], it is found that SiC nanofibers are chemically inert to PT at identical sintering conditions.

Densities and tetragonality factors of the samples are listed in Table 1. The density values increased slightly with increasing content of ZnO nanowhiskers, from 0 to 0.5 wt%. Higher content of ZnO did not lead to further increase in density. Furthermore, the formation of oxygen vacancies due to Zn^{2+} ion substitution in perovskite structure is considered to be another reason for the sintering behavior of PT/ZnO nanocomposites [25]. Thus, the assumption that

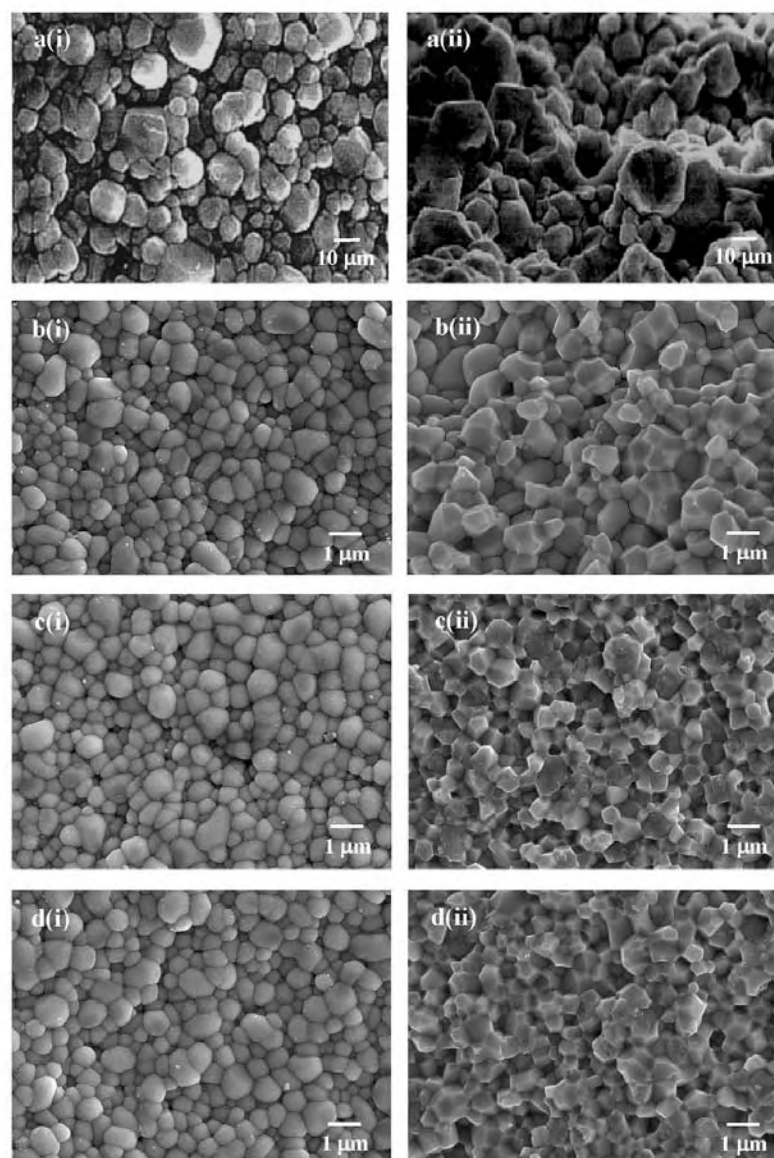


Fig. 3. Natural (i) and fractured (ii) surfaces of (a) monolithic PT and PT/ZnO ceramics with (b) 0.1 wt%, (c) 0.5 wt%, (d) 1 wt%, (e) 3 wt% and (f) 5 wt% of ZnO.

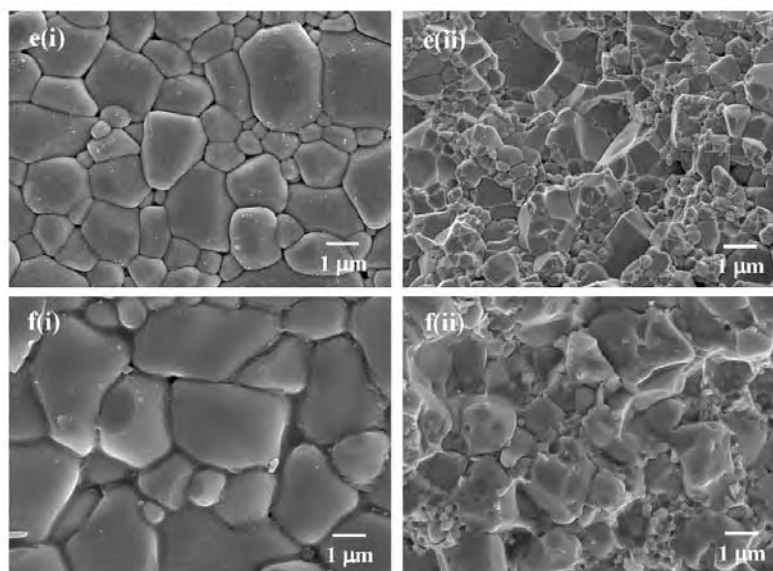


Fig. 3. (Continued).

oxygen vacancies accelerated mass transfer and densification – which was observed in other systems [26,27] – was valid in this system. This indicates that ZnO improved the sinterability of PT ceramics. Compared to pure PT ceramics, the composites have a smaller tetragonality factor, indicating a lower internal stress in these nanocomposites [16,17]. These data were estimated through the Cohen method [28]. One explanation for the decrease in tetragonality of the PT/ZnO could be the incorporation of Zn ions into the PT lattice during sintering [29]. Moreover, the results indicated that the addition of Zn^{2+} into the PT phase slightly reduced the lattice dimensions.

Microstructural features – natural (i) and fractured (ii) surfaces – of pure PT ceramics and PT/ZnO composites are displayed in Fig. 3. Pure PT ceramics have spherical grains and poor packing. In contrast, PT/ZnO nanocomposites possess equiaxed grains with good grain packing. The average grain sizes were found to decrease significantly with increasing content of ZnO up to 3.0 wt%. It seems that ZnO nanowhiskers controlled grain boundary movement and limited grain growth of the PT matrix [17,29]. The samples with 3.0 and 5.0 wt% ZnO – Fig. 3 e(i) and f(i) – show clearly abnormal grain growth. These are important quantitative aspects of liquid-phase sintered microstructures. Moreover, in the sample with 5.0 wt% ZnO, a pronounced second phase is segregated at the grain boundaries, as shown in Fig. 3 f(i). The presence of these (second-phase) layers could be attributed to a liquid-phase formation during the sintering. Also, this same behavior can be noticed in other ceramic systems [30,31]. Thus, it can be concluded that ZnO acted as a sintering aid.

Generally, the fracture mode of samples with 0.1–1.0 wt% ZnO nanowhiskers was found to be predominantly of an intergranular-type, similar to that of monolithic PT ceramics because clear grain boundaries can be observed. In contrast [32,33], almost clean microstructures with highly uniform, dense, angular grain packing are observed. On the other hand, with increasing ZnO content (more

than 3.0 wt%), the samples have two grain size ranges, as shown in Fig. 3 e(ii) and f(ii). Movement of atoms is driven by differences in curvature between the particles in contact, probably because the particles have irregular shapes caused by milling [34]. Moreover, it is possible that the mass transport between several aggregated particles and the high anisotropy in the grain boundary energies induced the formation of compact polyhedral and irregular grains [34]. This indicates that two mechanisms are involved during sintering. Furthermore, it should be noted that the average grain sizes of all the PT/ZnO nanocomposites are smaller than the critical value of 3 μm [32,35], which gives rise to a volumetric percentage adequate to buffer the anisotropic stress caused by the phase transition [1]. The reduced grain size of the composites is considered to be responsible for the improvement of their mechanical properties [35,36].

Fig. 4 shows variations of dielectric constant and dielectric loss of the samples with different ZnO contents at various temperatures, as measured at 1 MHz. Dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) values at room temperature, and ferroelectric–paraelectric phase transition temperatures (T_C) of the samples are listed in Table 2. Generally they all behave as typical, normal ferroelectric materials [1]. A similar trend in dielectric values at T_C was also observed. From Fig. 4 b(i), it is evident that the addition of 0.1 wt% ZnO to PT leads to a drastic increase in dielectric constant. The dielectric constant of the composites then decreases slightly with further ZnO addition up to 1.0 wt%. However, the dielectric constant for all PT/ZnO composites appears to be higher than for pure PT ceramics. The higher dielectric constant of samples with small amounts of ZnO could be attributed mainly to the decrease in porosity. Moreover, it can be seen that with increasing ZnO content, T_C shifted towards lower temperatures. The shift of the phase transformation temperature in these PT/ZnO composites might be due to a relaxation of transformation-induced internal stress by the ZnO nanowhiskers dispersed in the PT matrix.

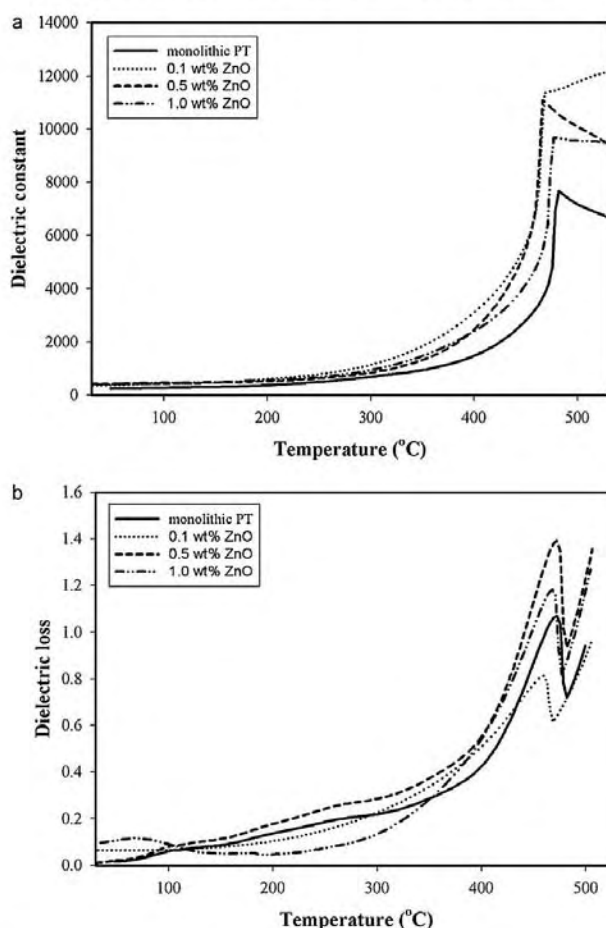


Fig. 4. Variation with temperature of (a) dielectric constant and (b) dielectric loss at 1 MHz of PT/ZnO ceramics with different ZnO contents.

4. Conclusions

PbTiO₃/ZnO ceramic composites can be fabricated using a simple and inexpensive solid-state reaction method. The materials had a tetragonal phase for all compositions. Moreover, the addition of ZnO nanowhiskers was found to significantly enhance densification, mechanical and dielectric properties of PT-based ceramics.

Acknowledgements

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), the National Nanotechnology Center (NANOTEC), and the Faculties of Science of Chiang Mai University and Maejo University. Also acknowledged for additional support are: the Industry/University Cooperative Research Center (I/UCRC) in HDD Component; the Faculty of Engineering, Khon Kaen University; and the National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC) of the National Science and Technology Development Agency.

References

- [1] A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics*, 2nd ed., Wiley, Chichester, 2003.
- [2] E.C. Paris, M.F.C. Gurgel, T.M. Boschi, M.R. Joya, P.S. Pizani, A.G. Souza, E.R. Leite, J.A. Varela, E. Longo, *J. Alloys Compd.* 462 (2008) 157–163.
- [3] R. Wongmaneeerung, A. Rujiwatra, R. Yimnirun, S. Ananta, *J. Alloys Compd.* 475 (2009) 473–478.
- [4] K. Ramam, M. Lopez, K. Chandramouli, *J. Alloys Compd.* 488 (2009) 211–216.
- [5] C.C.M. Wu, M. Kahn, W. Moy, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 809–812.
- [6] A.A. Yar, M. Montazerian, H. Abdizadeh, H.R. Baharvandi, *J. Alloys Compd.* 484 (2009) 400–404.
- [7] M.H. Maneshian, M.K. Banerjee, *J. Alloys Compd.* 493 (2010) 613–618.
- [8] S.K. Pandey, O.P. Thakur, D.K. Bhattacharya, C. Prakash, R. Chatterjee, *J. Alloys Compd.* 468 (2009) 356–359.
- [9] Y. Wu, T. Feng, *J. Alloys Compd.* 491 (2010) 452–455.
- [10] J. Yuan, D.W. Wang, H.B. Lin, Q.L. Zhao, D.Q. Zhang, M.S. Cao, *J. Alloys Compd.* 504 (2010) 123–128.
- [11] M. Ipek, S. Zeytin, C. Bindal, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 486–489.
- [12] F.X. Li, X.X. Yi, Z.Q. Cong, D.N. Fang, *Mod. Phys. Lett. B* 21 (2007) 1605–1610.
- [13] J. Cui, G. Dong, Z. Yang, J. Du, *J. Alloys Compd.* 490 (2010) 353–357.
- [14] H.J. Hwang, K. Watari, M. Sando, M. Toriyama, K. Niihara, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1179–1182.
- [15] H.J. Hwang, T. Nagai, T. Ohji, M. Sando, M. Toriyama, K. Niihara, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (2005) 709–712.
- [16] R. Wongmaneeerung, R. Yimnirun, S. Ananta, *Appl. Phys. A* 86 (2007) 249–255.

- [17] R. Wongmaneeerung, P. Singjai, R. Yimnirun, S. Ananta, *J. Alloys Compd.* 475 (2009) 456–462.
- [18] C. Jonascu, R. Schaller, *Mater. Sci. Eng. A* 442 (2006) 175–178.
- [19] M.S. Cao, W. Zhou, X.L. Shi, Y.J. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 203110.
- [20] S. Choopan, N. Hongsith, S. Tanuchai, T. Chairuangstri, P. Mangkornong, N. Mangkornong, *J. Cryst. Growth* 282 (2005) 365–369.
- [21] H. Klug, L. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed., Wiley, New York, 1974.
- [22] JCPDS-ICDD Card No. 6-452, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, 2000.
- [23] S.K. Manik, S.K. Pradhan, *Physica E* 33 (2006) 69–76.
- [24] R. Wongmaneeerung, R. Yimnirun, S. Ananta, *J. Electroceram.* 21 (2007) 798–801.
- [25] K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt, B.E. Gnade, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 7983–7990.
- [26] H.J. Hwang, M. Yasuoka, M. Sando, M. Toriyama, K. Niihara, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (2004) 2417–2422.
- [27] P.H. Xiang, X.L. Dong, C.D. Feng, N. Zhong, J.K. Guo, *Ceram. Int.* 30 (2004) 765–772.
- [28] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd ed., Addison Wesley, Sydney, 1978, p. 363.
- [29] Y. Xu, A. Zangvil, A. Kerber, *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997) 921–928.
- [30] M.L. Arefin, F. Raether, D. Dolejš, A. Klimera, *Ceram. Int.* 35 (2009) 3313–3320.
- [31] P. Yongping, L. Yunhe, Y. Wenhui, *J. Rare Earths* 25 (2007) 167–170.
- [32] A. Udomporn, K. Pengpat, S. Ananta, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 185–188.
- [33] R. Wongmaneeerung, R. Yimnirun, S. Ananta, *Appl. Phys. A* 86 (2007) 2498–2505.
- [34] M.N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*, CRC Press/Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, 2008, pp. 55–106.
- [35] L.B. Kong, W. Zhu, O.K. Tan, *J. Mater. Sci. Lett.* 19 (2000) 1963–1966.
- [36] T. Suwannasiri, A. Safari, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 3155–3158.

Surface Characterization of the Corundum-Route Lead Magnesium Niobate Ferroelectric Ceramics

La-ongnuan Srisombat^{1,a}, Rewadee Wongmaneerung^{2,b},
Rattikorn Yimnirun^{3,c} and Supon Ananta^{4,d}

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

²Department of Physics, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290 Thailand

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

⁴Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200 Thailand

^aslaongnuan@yahoo.com, ^bre_nok@yahoo.com, ^crattikornyimnirun@yahoo.com,
^dsuponananta@yahoo.com

Keywords: Lead Magnesium Niobate; X-ray Photoelectron Spectroscopy; Surface Analysis

Abstract. Perovskite relaxor ferroelectric PMN ceramics, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$, have been fabricated using a two-stage process employing a corundum-type $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ as a key precursor. The 100% perovskite PMN ceramics was revealed by X-ray diffraction analysis. The SEM image of the PMN ceramic shows irregular shape PMN grains on the porous surface. The surface chemical composition of the PMN ceramics could be characterized by X-ray photoelectron microscopy technique. The XPS results indicate most of the elements consist of more than one chemical species. The important of XPS studies here can reveal small amount of species which could not detected by XRD.

Introduction

Ceramics based on the relaxor ferroelectric lead magnesium niobate, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$, (PMN) perovskite are widely employed in microelectronics 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 crystal structure [4], microstructure [5], and electrical properties [6] of this material. Even though the previous study of the surface characteristics of the PMN ceramics prepared by columbite *B*-site precursor has been reported [7], the study of the surface characteristics of the PMN ceramics derived from corundum *B*-site precursor has not been studied. Thus, the aim of this work is to characterize phase composition, morphology and chemical composition of PMN ceramics especially at the surfaces by using a combination of several techniques including XRD, SEM, and XPS, respectively.

Experimental

Perovskite relaxor ferroelectric ceramics with general formula $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$ were fabricated by a similar methodology of *B*-site precursor mixed-oxide synthetic route, as reported earlier [8]. Corundum-type $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ powders were first prepared by using magnesium oxide (MgO) and niobium oxide (Nb_2O_5), (Aldrich, 99% purity) as raw materials [9]. Pure phase of $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ was then mixed with PbO via a rapid vibro-milling technique for 30 min in isopropanol, the mixtures were calcined at 950 °C for 1 h with heating/cooling rates of 30°C/min to generate PMN powders [10]. Ceramic fabrication was carried out by adding 3 wt% polyvinyl alcohol (PVA) binder, prior to pressing as pellets in a uniaxial die press. Green PMN pellets were placed inside double alumina crucibles and sintered in air at 1250 °C for 2 h with heating/cooling rates of 30°C/min. Phase formation, microstructure, and chemical composition of the sintered PMN ceramics were examined

by using X-ray diffraction (XRD; Philips PW 1729 diffractometer), scanning electron microscopy (SEM; JEOL JSM-840A) and a PHI 5700 X-ray photoelectron spectrometer (XPS) equipped with PHI 04091 neutralizer, respectively.

Results and Discussion

X-ray diffraction pattern of the corundum-route PMN ceramic is given in Fig. 1, indicating the formation of a pure $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ perovskite phase, which could be matched with JCPDS file no. 81-861, in agreement with previous works [5,8]. As-fired surface SEM micrograph of this corundum-route PMN ceramic is also shown in Fig. 2. In general, SEM micrograph of as-fired structure of this PMN ceramic shows highly porous and heterogeneous microstructure consisting of flaky and irregular-shaped grains. The PMN grains are different in shape with significant variation in size ranging from $\sim 1\text{-}10\ \mu\text{m}$. It is believed that this high degree porosity could be attributed mainly to the effect of PbO volatilization particularly at the surface during high sintering temperature process, in agreement with literatures [5,8]. The surface morphology of this corundum-route PMN ceramic is significantly different from those of the typical columbite-route PMN ceramics [10].

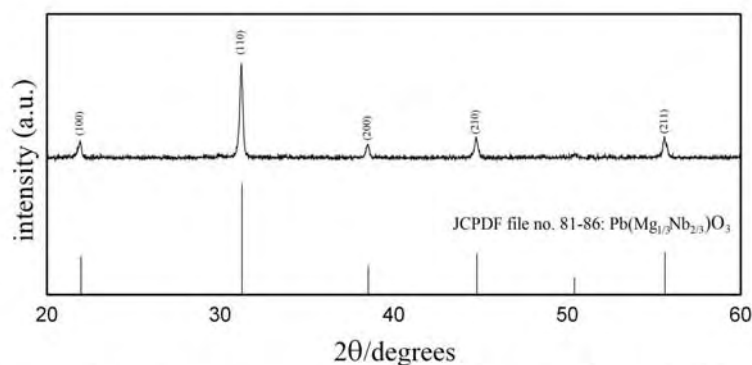


Fig. 1 Computerized JCPDS data-matching confirms the formation of cubic PMN phase in the corundum-route PMN ceramic.

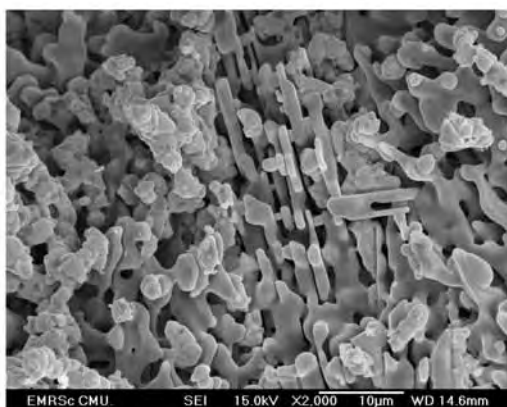


Fig. 2 SEM micrograph of as-fired surface of the corundum-route PMN ceramics

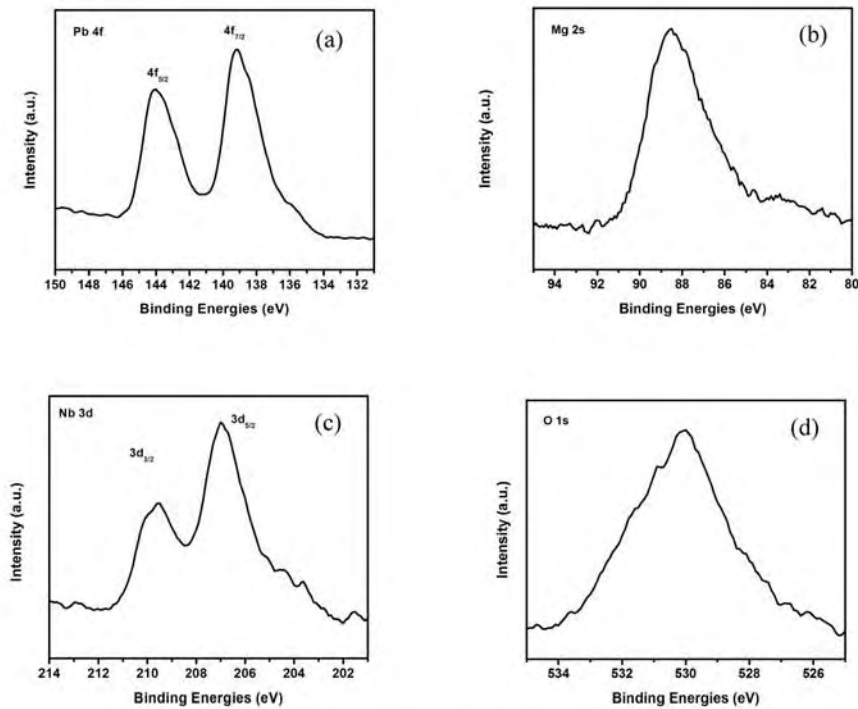


Fig. 3 The XPS spectra (a) Pb 4f, (b) Mg 2s, (c) Nb 3d, and (d) O 1s lines of the corundum-route PMN ceramics.

Wide energy range of XPS spectrum of the PMN ceramics shows all elementary compositions of the compound (data not shown). Fig. 3 shows the narrow-scan XPS spectra of Pb, Mg, Nb, and O core level, respectively. The XPS spectrum of Pb 4f_{7/2} of PMN (Fig. 3a) reveals a shoulder peak. This Pb 4f_{7/2} peak can be deconvoluted into two components. The first peak at ~138.2 eV can be assigned to Pb²⁺ in the perovskite structure [11,12], while the second peak at ~136.8 eV might due to Pb⁰ which general found on the surface of ferroelectric samples reported in the literatures [13,14]. The Mg 2s peak of PMN (Fig. 3b) appear a broad and shoulder peak indicating more than one components of Mg species presented in the samples. The Nb 3d peaks of the PMN ceramic (Fig. 3c) are also broad and asymmetry peaks. Those peaks can be deconvolution into two components. The first component of at ~206.8 eV corresponds to Nb in the perovskite structure [7,15]. The second component at lower binding energy might attribute to unreacted Nb₂O₅ which reported by Singh *et al.* [16], or Nb⁴⁺ which generated by the reduction of Nb⁵⁺ caused by sputtering process. We here still could not identify exactly the component at lower binding energy, however, the XPS studies here can indicate small amount components which could not be detected by XRD. The narrow-scan of O 1s core level spectrum of the PMN ceramic in Fig. 3d shows a broad peak indicating more than one species of oxygen presented in the sample. The oxygen peak might be deconvoluted to several components ~527.3 eV, ~529.2 eV, ~530.8 eV and ~532.1 eV. The peak at ~529.2 eV usually assigned to oxygen in the perovskite lattice [17-20]. The other peak appears might be attributed to absorbed oxygen species as suggested by Xu *et al.* [21]

Summary

For the first time, the chemical composition of the perovskite relaxor ferroelectric PMN ceramics derived from a corundum *B*-site precursor route was investigated by using a combination of XRD, SEM and XPS techniques. Even though the XRD result indicates a pure perovskite phase, by using the XPS and SEM analysis reveals other components presented in the surface of the PMN ceramics. Our study here show that a single technique of XRD could not provide fully chemical information of the PMN ceramics.

Acknowledgements

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

References

- [1] A. J. Moulson and J. M. Herbert: *Electroceramics*: (Wiley, Chichester, 2003).
- [2] G. H. Haertling: J. Am. Ceram. Soc. Vol. 82 (1999), p. 797.
- [3] E. F. Alberta and A. S. Bhalla: J. Phys. Chem. Solids Vol. 63 (2002), p. 1759.
- [4] E. Husson, L. Abello and A. Morell: Mater. Res. Vol 25(1990), p. 539.
- [5] S. Ananta and N.W. Thomas: J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 19 (1999), p. 2917.
- [6] R. Yimnirun, S. Ananta and P. Laoratanakul: J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 25 (2005), p. 3235.
- [7] S. M. Gupta, A. R. Kulkarni, M. Vedpathak and S. K. Kulkarni: Mater. Sci. Eng., B Vol. B39 (1996), p. 34.
- [8] R. Wongmaneerung, R. Yimnirun and S. Ananta: J. Alloys Compd. Vol. 477 (2009), p. 805.
- [9] S. Ananta: Mater. Lett. Vol. 58 (2004), p. 2834.
- [10] R. Wongmaneerung, T. Sarakonsri, R. Yimnirun and S. Ananta: Mater. Sci. Eng. B Vol. 132 (2006), p. 292.
- [11] L. Srisombat, O. Khamman, R. Yimnirun, S. Ananta and T.R. Lee: Chiang Mai J. Sci. Vol. 36 (2009), p.69.
- [12] A. Molak, E. Talik, M. Kruczek, M. Paluch, A. Ratuszna and Z. Ujma: Mater. Sci. Eng., B Vol. 128 (2006), p. 16.
- [13] V.R. Mastelaro, P.N. Lisboa-Filho, P.P. Neves, W.H. Schreiner, P.A.P. Nascente and J.A. Eiras: J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. Vol. 156-158 (2007), p. 476.
- [14] S. Bhaskar, S.B. Majunder and E.R. Katiyar: J. Am. Ceram. Soc. Vol. 87 (2004), p.384.
- [15] L. Srisombat, O. Khamman, R. Yimnirun, S. Ananta and T.R. Lee: Key Eng. Mater. Vol. 421-422 (2010), p. 415.
- [16] P. Singh, B.J. Brandenburg, C.P. Sebastian, D. Kumar and O. Parkash: Mater. Res. Bull. Vol. 42 (2008), p. 2078.
- [17] Q.N. Pham, C. Bohnke and O. Bohnke: Surf. Sci. Vol. 572 (2004), p. 375.
- [18] Z. Xia, Q. Li and M. Cheng: Cryst. Res. Technol. Vol. 42 (2007), p. 511.
- [19] C. R. Cho: Cryst. Res. Technol. Vol. 35 (2000), p. 77.
- [20] C. J. Lu, A.X. Kuang and G. Y. Huang: J. Appl. Phys. Vol. 80 (1996), p. 202.
- [21] Q. Xu, D. Huang, W. Chen, H. Wang, Bi Wang and R. Yuan: Appl. Surf. Sci. Vol. 228 (2004), p 110.

2. manuscript ที่ได้จัดส่งวารสาร Journal of materials processing technology

Microstructure and dielectric properties of two-stage sintered PMN-PT ceramics prepared by corundum route

R. Wongmaneerung^{a*}, R. Yimnirun^b, S. Ananta

^a*Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand*

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

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

ABSTRACT

A two-stage sintering technique, which began with an initial heating at lower temperature and followed by higher temperature sintering, was employed in the production of PMN-PT ceramics prepared by a corundum route. Effects of designed sintering conditions on phase formation, microstructure and dielectric properties of the samples were characterized via X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and dielectric measurement, respectively. The types of phase present are found to depend upon sintering conditions. The grains are similar in shape. Micrograph shows a few pores at triple points. In addition, it is seen that the PMN-PT samples also have an intergranular fracture mechanism. In connection with the dielectric properties, a dependence of the dielectric constant and dielectric loss on sintering scheme is observed. Moreover, this work demonstrated that under suitable two-stage sintering schemes, perovskite PMN-PT ceramics can be successfully achieved with better dielectric properties than those of ceramics from a conventional method.

Keywords: *Lead magnesium niobate-lead titanate; perovskite; two-stage sintering; dielectric properties*

1. Introduction

In relaxor ferroelectrics, such as several perovskite-type compounds, lead magnesium niobate (PMN), lead strontium titanate (PST) and lead zinc niobate (PZN) attract considerable interest owing to rich diversity of their physical properties and possible applications in various technological schemes (Moulson and Herbert, 2003 and Uchino, 2000). One of the difficulties with most composition containing lead and niobate is a tendency of the formation of pyrochlore-type rather than perovskite-type structures

with lower relative permittivity values (Moulson and Herbert, 2003). The addition of lead titanate (PT) helps to improve the yield of perovskite phase. Moreover, these compositions exhibit excellent machinability and high dielectric properties and have been applied in area such as multilayer capacitors and electrostrictive actuators (Cross, 1996 and Guha, 2003).

From the point of view of these applications, the ideal materials would provide a high dielectric constant over the operational temperature range. The main problem to the commercial exploitation of lead-based perovskite arises from processing difficulties, corresponding to PbO vapor during sintering and low density. Swartz et al., 1984 as well as Guha et al., 1988, Wongmaneerung et al., 2008 have been made to enhance processing techniques to develop materials with properties approaching application requirement. Besides using these methods, the modified sintering technique is one way to help improve ceramic densification. This technique is a complicated process of microstructure evolution, with the main outcome being porosity elimination. In practice, sintering is a crucial stage which can significantly affect the densification and the dielectric properties of the ceramics more strongly than the choice of reaction precursors. Moreover, in past years, only a few works on the preparation of PMN powders by using a corundum $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ precursor have been reported. Joy and Sreedhar (1997) reported that for the synthesis of the relaxor type PMN, $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ is a better precursor than the columbite MgNb_2O_6 presented by Swartz et al. (1984) to get rid of the unwanted pyrochlore phase from the final perovskite.

According to Wongmaneerung et al. (2009), a combination between the *B*-site precursor and the two-stage sintering technique has been proposed to achieve densification of PMN ceramics. Furthermore, this method has been successfully applied in production of lead titanate (Wongmaneerung et al., 2009). However, no work has been done on the investigation of the use of two-stage sintering PMN-PT ceramic. Therefore, in the present study, a two-stage sintering method has been attempted to fabricate the relaxor perovskite PMN-PT ceramics. The influence of doubly sintering conditions on phase formation, microstructure and dielectric properties of the ceramics is investigated.

2. Experimental procedure

The $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ powders with $x = 0.1-0.5$ were prepared using the corundum precursor route, and their processing details were described by Wongmaneerung et al. (2007, 2009). In the mixing, the calculated relevant proportions of constituents were weighed, suspended in ethanol, and intimately mixed in a ball-mill with grinding media. After drying, the $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ powders were obtained at 850 °C for 2 h. After re-milling, ceramic fabrication was achieved by adding 3 wt% polyvinyl alcohol (PVA) binder and sample pellets were obtained by uniaxial pressing and the binder was burned out at 500 °C for 1 h prior to sintering. The green bodies were sintered in a sealed system. The samples were surrounded with PbTiO_3 to reduce loss of volatile components. Two sets of the first sintering temperature (T_1) were assigned for the two-stage sintering case: 1100 and 1150 °C for 2 h. The second sintering temperature (T_2) at 1200 °C for 2 h was carried out for each case.

The phase structures for all samples were examined by an XRD, using Cu K α radiation. The densities of all samples were determined using the Archimedes' method. Weight loss of all sintered samples was measured from the weight change (Δw) with respect to the original weight (w_o) before sintering. The as-sintered and fracture surfaces of sintered pellets were determined by SEM analysis. Dielectric measurement was operated on an automated system, composed of a HP4824A Precision LCR meter, a Delta 9023 automated temperature-controlling box and computer automated control program. Five frequencies (1 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz and 1 MHz) were selected to measure the dielectric constant and loss and the temperature ranges were -50 to 200 °C.

3. Results and discussion

To ensure the quality of the perovskite phase, the (1-x)PMN-xPT samples were X-rayed to check the relative amount of perovskite formed. Fig. 1(a) and (b) show the XRD profiles of compositions with $x = 0.1$ -0.5 sintered at 1100/1200 °C and 1150/1200 °C, respectively and reveal that no pyrochlore phase exists. The {111} and {200} reflection lines were found to become broader or split with PT increasing, indicating that a phase transition occurs. Moreover, a careful observation showed only a pseudo-cubic symmetry at low PT concentration, in agreement with Suh et al. (2002) as well as Fengbing et al. (2004). By comparison to PMN-PT ceramics sintered at 1150/1200 °C, the XRD patterns of these samples were found to split at lower PT value as shown in Fig. 1(a) and (b). One possible reason could be due to the higher first temperature ($T_1 = 1150$ °C) leading to peak splitting. This is probably because the energy is high enough to make the reaction between PMN and PT and induce the PT phase into PMN phase more easily than using low first temperature. The XRD results clearly show that, in general, the different sintering conditions used for preparing PMN-PT ceramics gave rise to a different phase formation in this material.

Table 1 also presents the relative density, weight loss and grain size data of the two-stage sintered PMN-PT samples compared with conventional case that was completed by Wongmaneerung et al. (2009). The two-stage sintered PMN-PT densification was found to increase with first firing temperature and PT concentration, which could be due to lower melting point of PT compared to PMN (Udomporn, 2004). Density values between 7.62 and 7.94 g/cm³ were obtained after sintering at 1100/1200 °C and 1150/1200 °C, respectively. Weight losses of all PMN-PT ceramics during sintering procedure can be thought of as a measure of the degree of PbO volatilization. This was analyzed by recording the weight before and after sintering procedure. In general, the weight loss increases with sintering temperature. Furthermore, in Table 1, it can be seen that grain sizes of PMN-PT ceramics sintered with two-stage sintering method are slightly larger than those obtained in conventional sintering technique. This observation shows that the energy from two-stage sintering temperature was used for accelerate the grain growth which is different from Wang et al. (2006).

As sintered and fracture surface SEM micrographs of 0.9PMN-0.1PT and 0.7PMN-0.3PT samples doubly sintered with different schemes are shown in Fig. 2 and 3,

respectively. Clearly, the free surface microstructure of these samples is significantly different from those of the normal sintering (Wongmaneerung, 2009). From Fig. 2a(i), it can be noted that the microstructure consists of small matrix grains of about 0.3 μm and abnormally growth grains of about 3.7 μm . In this respect, it has occurred at T_1 of about 1100 $^{\circ}\text{C}$ due to the resultant acceleration in material transfer as observed by Matsuo and Sasaki (1971), Lee et al. (2000). Other possible reason is small matrix grains can be inhibited by the presence of second phase inclusion (Lee and Rainforth, 1994) such as MgO-rich phase as shown in Fig. 2a(ii). Therefore, grain growth is suppressed during the sintering process similar to the results observed by Wongmaneerung, 2009. According to Chung et al. (2002), Seo and Yoon (2005), it is possible that small amount of MgO is dissolved in the PbO-rich liquid or PMN-PT at high firing temperature, and its segregation at the grain-liquid interface and grain boundary may have made their step energies finite and hence made them sufficiently singular to cause abnormal grain growth. It was recognized that the XRD data alone could neither confirm nor rule out the presence of MgO because the high intensity XRD peak of MgO at $d_{200} = 2.106 \text{ \AA}$ is almost overlapped by the perovskite PMN peak at $d_{200} = 2.03 \text{ \AA}$ (Guha, 1999). However, to answer this question, the TEM technique can be used to examine the crystallographic orientation of the grain. When the 0.9PMN-0.1PT powder compact was sintered at 1150/1200 $^{\circ}\text{C}$ (Fig. 2b(i) and (ii)), the fine matrix grains were completely replaced by a new set of abnormally grown coarse grains. It can be seen that a high degree of porous surface is occurred and can be explained by PbO vaporization at high temperature. However, there is no presence of pores in fracture surface (Fig. 2b(ii)). Furthermore, Fig. 2 a(ii) and b(ii) show the fracture surface of 0.9PMN-0.1PT sintered at 1100/1200 $^{\circ}\text{C}$ and 1150/1200 $^{\circ}\text{C}$, respectively. It can be seen that the form of small dark spherical particles (MgO phase) is randomly distributed in the solid solution matrix. The presence of MgO phase indicates their poor homogeneity due to the limitation of a mixed oxide processing. MgO inclusions correspond to dark particles, which can be found on the surfaces of some PMN-PT grains as shown in Fig. 3. Their corresponding EDX spectra are given in Fig. 4. It is to be noted that the characteristic morphology of MgO dispersed in PMN grains is consistent with previous work by Guha [23]. According to TEM observation by Goo et al. (1986), MgO tends to be segregated in the PMN grains as submicrometer inclusions and this segregation leads to a shortage of MgO on the whole, a situation liable to affect the formation of pyrochlore phase. By comparison between 0.9PMN-0.1PT and 0.7PMN-0.3PT samples sintered at the same temperature, the fracture mode of 0.9PMN-0.1PT ceramics is an intergranular because the clear grain boundaries can be observed. On the other hand, with increasing PT content, the grain boundary in the fracture surface became obscure as shown in Fig. 3 a(ii) and b(ii), and the fracture changed from intergranular to transgranular surface. The experimental work carried out here suggests that complex perovskite $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ceramics with a high degree of grain packing microstructures can be achieved by sintering powders derived from the B-site ($\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) precursor method.

Dielectric properties of 0.9PMN-0.1PT and 0.7PMN-0.3PT ceramics doubly sintered at various conditions were measured at frequencies between 100 Hz and 1 MHz in the temperature from -50 to 200 $^{\circ}\text{C}$ as shown in Fig. 5 and 6, respectively. In general, the

typical relaxor behavior (Moulson, 2003) with the characteristics dispersive frequency dependence of the dielectric maxima has been observed in 0.9PMN-0.1PT. The values of maxima dielectric constant ($\epsilon_{\max}$) with different frequencies at $T = T_m$ for all samples were shown in Table 2, where T_m is the character temperature when ϵ reaches maximum. Fig. 5(a) and (b) shows a comparison of the dielectric of 0.9PMN-0.1PT ceramics two-stage sintered at 1100/1200 °C and 1150/1200 °C. It is easily found that the maxima dielectric constant versus temperature plots increase noticeably with increase in the first sintering temperature. Similar trend is also observed for T_m and $\tan\delta_m$. Moreover, the maximum of the dielectric constant decreases with increasing frequency, while that of the dielectric loss increases. Unlike the normal ferroelectric, the dielectric behavior of 0.9PMN-0.1PT ceramics cannot be described by the Curie-Weiss law equation. Further increase in PT concentration lead to more observable normal ferroelectric behavior because PT is intrinsically a normal ferroelectric according to Park and Shrout (1997). More interestingly, the 0.9PMN-0.1PT sample sintered at 1100/1200 °C showed one broad peak, whereas the 0.9PMN-0.1PT sample sintered at 1150/1200 °C had two peaks. One peak, at 30 °C, was stronger in intensity, and originated from the pure 0.9PMN-0.1PT solid solution grain core; the second, at 50 °C, caused by the chemical heterogeneity in the grain shell and gradient regions as the same results was observed by Park and Kim (1997). Furthermore, this behavior can be cause by the two-stage sintering mechanism. Even though exact mechanism of the dielectric behavior observed here is not well established and was not clearly observed by SEM to support the core-shell concept. In future work, HRTEM and Synchrotron techniques should be used to determine exact structure. For instance, the dielectric properties of 0.7PMN-0.3PT ceramics sintered at 1100/1200 °C and 1150/1200 °C (as displayed in Fig. 6(a) and (b)) exhibit a mixture of both normal and relaxor characteristics, in which the transition temperature is not shifted as much as for 0.9PMN-0.1PT samples. According to Noheda et al. (2002), Politova et al. (2003), it should be noted that 0.7PMN-0.3PT ceramic is close to MPB of the PMN-PT system. Therefore, its structural symmetry is a mixture of pseudo-cubic and tetragonal. More interestingly, it can be seen that there is a small broadening peak occurring at room temperature in 0.7PMN-0.3PT samples sintered at both case. Shrout et al. (1990) attributed similar dielectric anomalies to the rhombohedral to tetragonal phase transition in sample of lower Ti composition (30-35% PT) and a slight curvature in the MPB. Since the densities of the two ceramics are slightly different, this indicates that density could be the controlling factor for such observation. Besides higher density, the presence of MgO is one reason to enhancement of the dielectric constant of PMN-PT ceramics, as also observed by Lu and Lee (1995).

4. Conclusions

The potential of a combination between the B-site precursor and the two-stage sintering technique has been proposed to achieve dense and pure perovskite PMN-PT relaxor ceramics. They possess very high dielectric constants and fundamental dielectric properties which can be greatly varied by composition and sintering condition. This work

demonstrated that two-stage sintering can effectively suppress the grain growth in PMN-PT system.

Acknowledgements

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

References

- Chung, U.J., Park, J.K., Hwang, N.M., Lee, H.Y., Kim, D.Y., 2002. Effect of grain coalescence on the abnormal grain growth of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 35 mol% PbTiO_3 ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 965–968.
- Cross, L.E., 1996. Ferroelectric Ceramics: Materials and Applications Issues; in *Ceramic Transactions*, eds. Nair K. M. and Shukla V. N., Amercian Ceramic Society, Ohio, Westerville.
- Fengbing, S., Qiang, L., Haisheng, Z., Chunhong, L., Shixi, Z., Dezhong, S., 2004. Phase formation and transitions in the lead magnesium niobate-lead titanate system. *Mater. Chem. Phys.* 83, 135–139.
- Goo, E., Yamamoto, T., Okazaki, K., 1986. Microstructure of lead-magnesium niobate ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 69, C188–C190.
- Guha, J. P., 1999. Reaction chemistry and subsolidus phase equilibria in lead-based relaxor systems: Part I Formation and stability of the perovskite and pyrochlore compounds in the system $\text{PbO-MgO-Nb}_2\text{O}_5$. *J. Mater. Sci.* 85, 4985–4994.
- Guha, J. P., 2003. Effect of compositional modifications on microstructure development and dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 solid solutions. *J. Eur. Ceram. Soc.* 23, 133–139.
- Guha, J. P., Hong, D.J., Anderson, H.U., 1988. Effect of excess PbO on the sintering characteristics and dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 based ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 71, C152–C154.
- Joy, P.A., Sreedhar, K., 1997. Formation of lead magnesium niobate perovskite from niobate precursors having varying magnesium content. *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 770–772.
- Lee, H.Y., Kim, J.S., Hwang, N.M., Kim, D.Y., 2000. Effect of sintering temperature on the secondary abnormal grain growth of BaTiO_3 . *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 731–737.
- Lee, W.E., Rainforth, W.M., 1994. *Book of Microstructure*, Chapman & Hall, London.
- Lu, C.H., Lee, J.T., 1995. Influence of Columbite MgNb_2O_6 on the perovskite formation and microstructure of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 103, 1122–1128.
- Lu, C.H., Yang, H.S., 2001. Development of fast formation process for synthesizing submicron lead magnesium niobate perovskite powder. *Mater. Sci. Eng. B* 84, 159–162.

- Matsuo, Y., Sasaki, H., 1971. Exaggerated grain growth in liquid-phase sintering of BaTiO₃. J. Am. Ceram. Soc. 54, 471.
- Moulson, A.J., Herbert, J.M., 2003. Electroceramics, second ed. Wiley, Chichester.
- Noheda, B., Cox, D.E., Shirane, G., 2002. Phase diagram of the ferroelectric relaxor (1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-xPbTiO₃. Phys. Rev. B 66, 054104–05413.
- Park, S.E., Shrout, T.R., 1997. Relaxor based ferroelectric single crystals for electro-mechanical actuators. Mater. Res. Innov. 1, 20–25.
- Park, Y., Kim, H.G., 1997. Dielectric temperature characteristics of cerium-modified barium titanate based ceramics with core-shell grain structure. J. Am. Ceram. Soc. 80, 106–112.
- Politova, E.D., Abdulova, A.S., Kaleva, G.M., Shvartsman, V.V., 2003. Processing, dielectric and piezoelectric properties of the PbTiO₃-Based Ceramics. Ferroelectrics 285, 251–257.
- Seo, C.E., Yoon, D.Y., 2005. The effect of MgO addition on grain growth in PMN–35PT. J. Am. Ceram. Soc. 88, 963–967.
- Shrout, T.R., Chang, Z.P., Kim, N., Markgraf, S., 1990. Dielectric behavior of single crystals near the (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ morphotropic phase boundary. Ferroelect. Lett. 12, 63–69.
- Suh, D.H., Lee, D.H., Kim, N. K., 2002. Phase developments and dielectric/ferroelectric responses in the PMN–PT system. J. Eur. Ceram. Soc. 22, 219–223.
- Swartz, S.L., Shrout, T.R., Schulze, W.A., Cross, L.E., 1984. Dielectric properties of lead magnesium niobate ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 67, 311–314.
- Uchino, K., 2000. Ferroelectric Devices, Marcel Dekker, New York.
- Udomporn, A., Ananta, S., 2004. Effect of calcination condition on phase formation and particle size of lead titanate powders synthesized by the solid-state reaction. Mater. Lett. 58, 1154–1159.
- Wang, X.-H., Chen, P.-L., Chen, I.-W., 2006. Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, I. Y₂O₃. J. Am. Ceram. Soc. 89, 431–437.
- Wongmaneerung, R., Sarakonsri, T., Yimnirun, R., Ananta, S., 2006. Effects of magnesium niobate precursor and calcination condition on phase formation and morphology of lead magnesium niobate powders. Mater. Sci. Eng. B 130, 246–253.
- Wongmaneerung, R., Yimnirun, R., Ananta, S., 2007. Effects of sintering condition on phase formation, microstructure and dielectric properties of lead titanate ceramics. Appl. Phys. A 86, 249–255.
- Wongmaneerung, R., Yimnirun, R., Ananta, S., 2009. Effect of two-stage sintering on phase formation, microstructure and dielectric properties of perovskite PMN ceramics derived from a corundum Mg₄Nb₂O₉ precursor. Mater. Chem. Phys. 114, 569–575.
- Wongmaneerung, R., Yimnirun, R., Ananta, S., 2009. Synthesis and electrical properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ ceramics. Curr. Appl. Phys. 9, 268–273.

List of Table Captions

Table 1 Physical properties of $(1-x)$ PMN- x PT ceramics from two-stage sintering conditions.

Table 2 Dielectric properties of $(1-x)$ PMN- x PT ceramics.

List of Figure Captions

Fig. 1 XRD patterns of $(1-x)$ PMN- x PT ceramics sintered at (a) 1100/1200 °C and (b) 1150/1200 °C.

Fig. 2 SEM micrographs of 0.9PMN-0.1PT ceramics sintered at (a) 1100/1200 °C and (b) 1150/1200 °C.

Fig. 3 SEM micrographs of 0.7PMN-0.3PT ceramics sintered at (a) 1100/1200 °C and (b) 1150/1200 °C.

Fig. 4 Representative EDX spectra obtained from the dark particles (arrowed in Fig. 3a (ii)) exist on the fracture of 0.9PMN-0.1PT grains (some spectra indexed as Au come from coated electrode).

Fig. 5 Temperature and frequency dependences of dielectric properties of 0.9PMN-0.1PT ceramics sintered at (a) 1100/1200 °C and (b) 1150/1200 °C.

Fig. 6 Temperature and frequency dependences of dielectric properties of 0.7PMN-0.3PT ceramics sintered at (a) 1100/1200 °C and (b) 1150/1200 °C.

Table 1

T_1/T_2 (°C for 2 h)	Composition (x)	Density ^a (g/cm ³)	Weight loss ^b (%)	Grain-size ^c (μm)
1100/1200	0.1	7.62	8.54	0.31-3.73
	0.2	7.66	8.32	0.42-3.80
	0.3	7.84	8.41	0.45-3.82
	0.4	7.81	8.65	0.53-3.98
	0.5	7.86	8.60	0.55-4.12
1150/1200	0.1	7.79	9.63	0.73-4.01
	0.2	7.73	9.55	0.96-4.01
	0.3	7.85	9.62	1.46-4.12
	0.4	7.90	9.43	1.55-5.76
	0.5	7.94	9.48	3.01-8.32
1240 [13]	0.1	7.98	12.75	0.42-3.66
	0.2	7.94	12.54	0.44-3.02
	0.3	7.86	12.23	0.41-2.80
1220 [13]	0.4	7.83	12.37	0.41-3.45
	0.5	7.78	12.46	0.48-3.72

^aThe estimated precision of the density is ± 0.05 g/cm³

^bThe estimated precision of the weight loss is $\pm 0.1\%$.

^cThe estimated precision of the grain size is ± 0.05 μm

Table 2

T_1/T_2 (°C for 2 h)	Composition (x)	T_m (°C)	Dielectric Properties ^a	
			$\epsilon_{r,max}$	$\tan \delta_{max}$
1100/1200	0.1	26.2	14750	0.08
	0.3	160	12380	0.18
1150/1200	0.1	30	23245	0.06
	0.3	162	18745	0.08

^aMeasured at 25 °C and 1 kHz

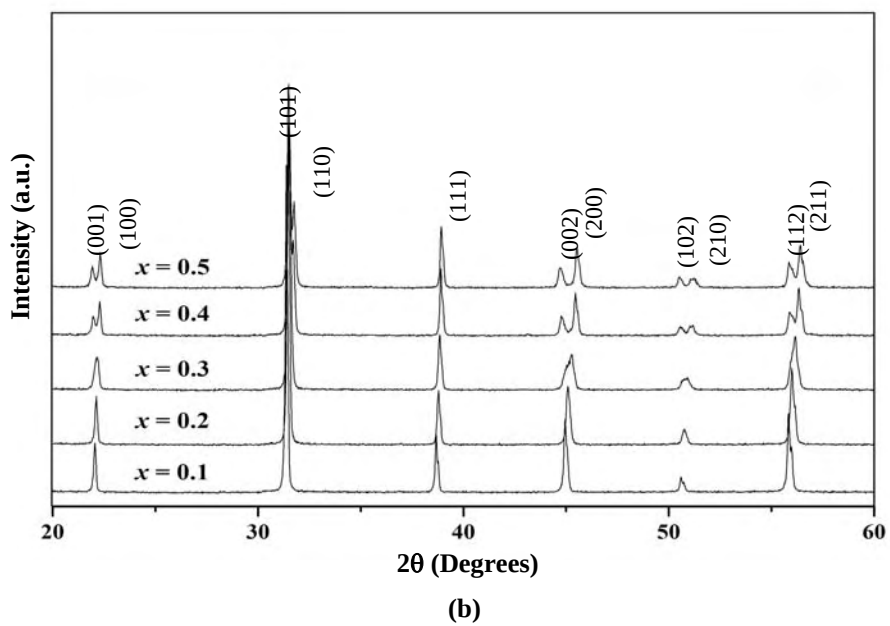
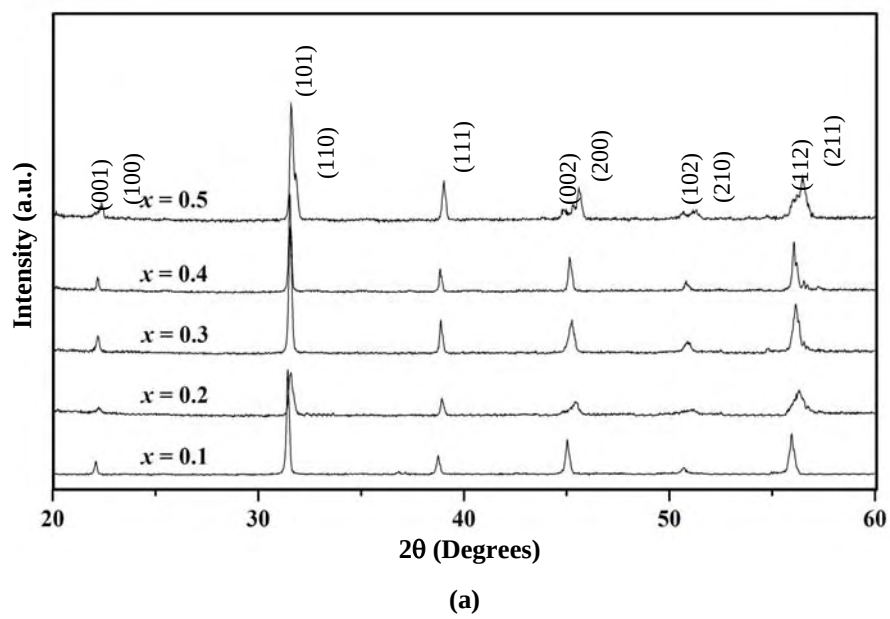


Fig. 1

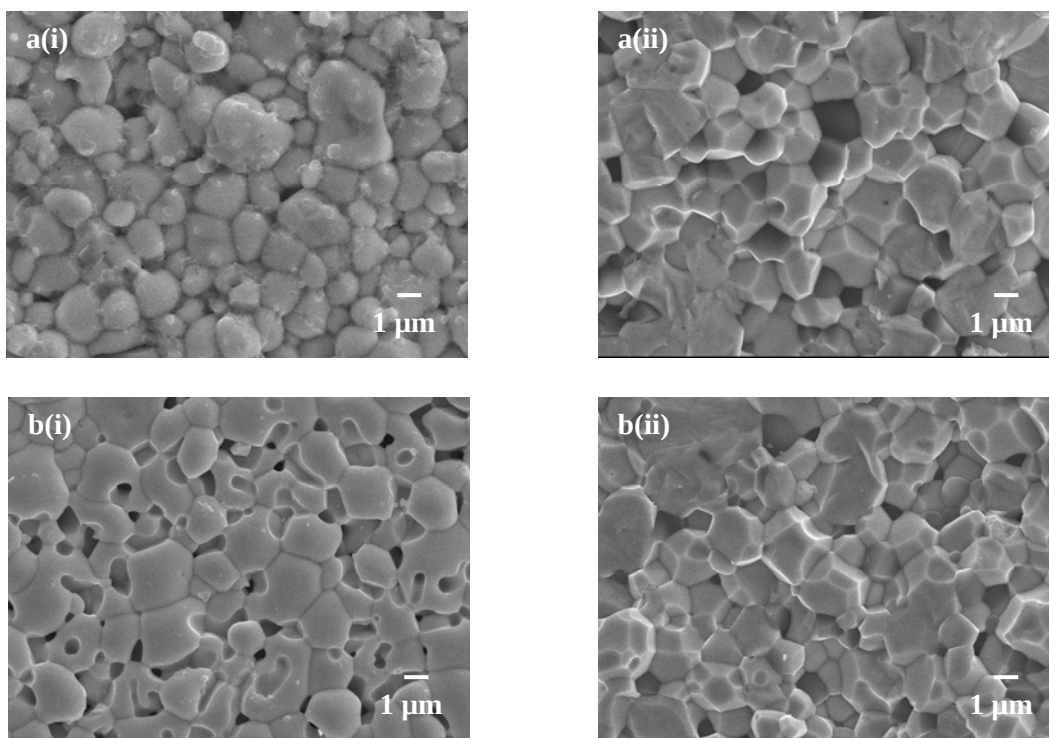


Fig. 2

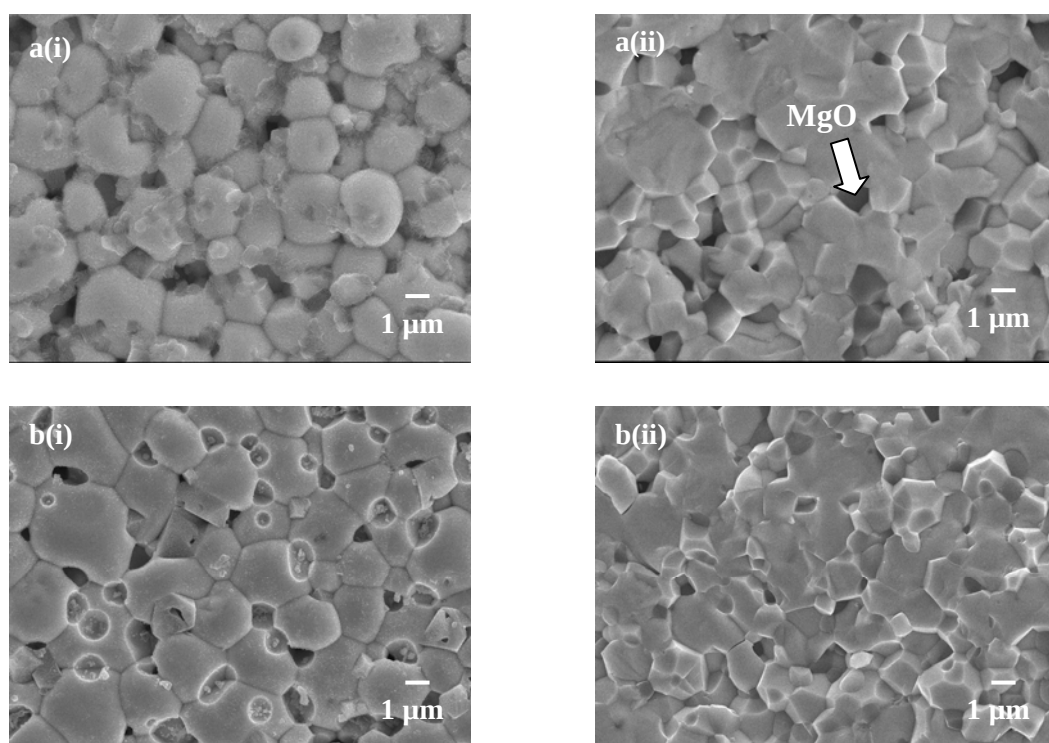


Fig. 3

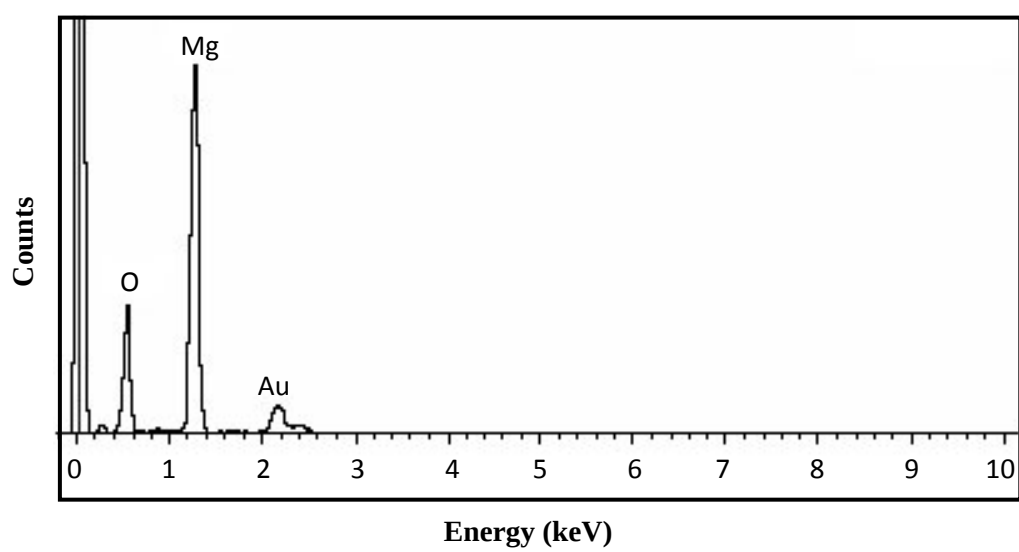
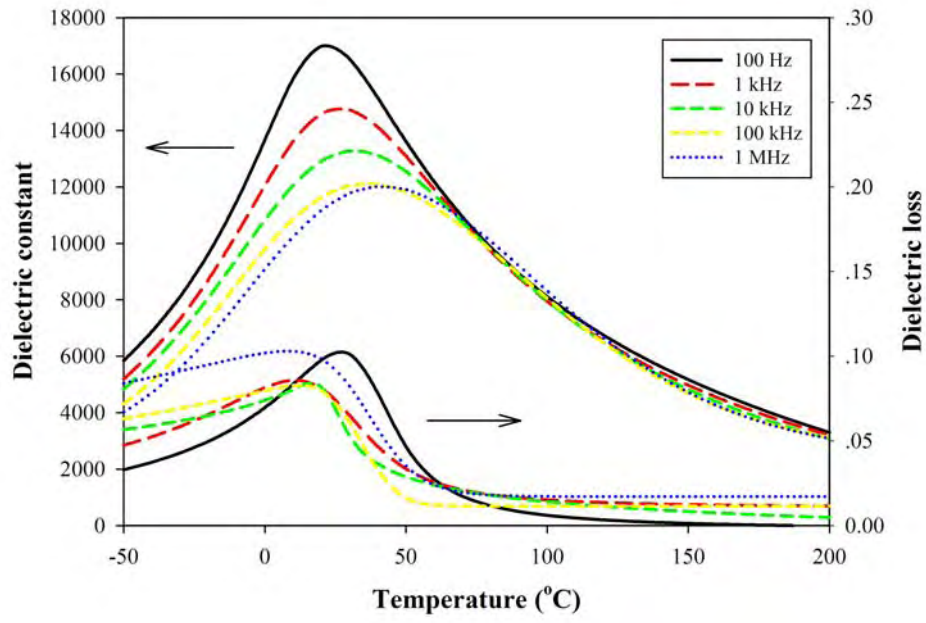
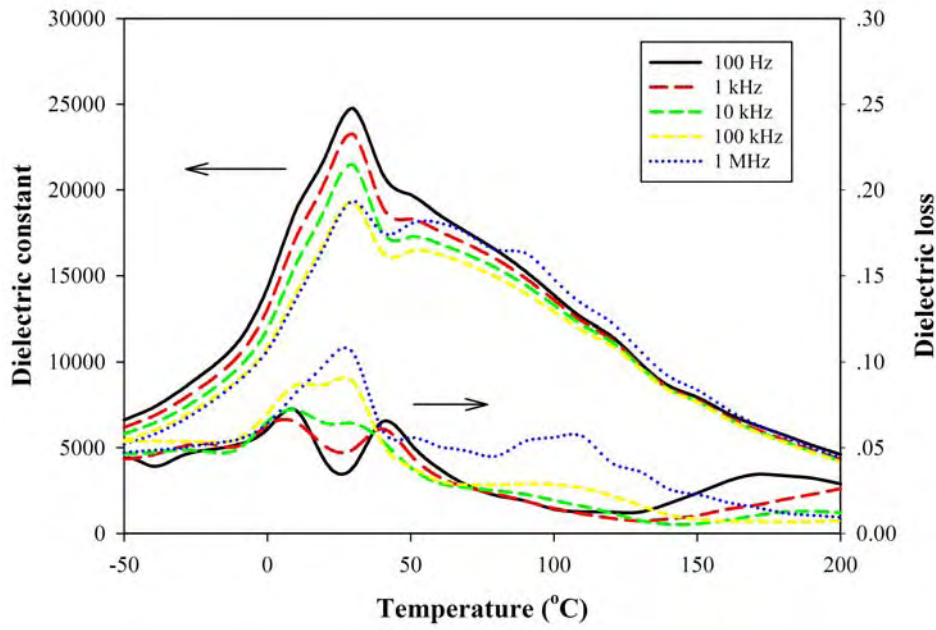


Fig. 4

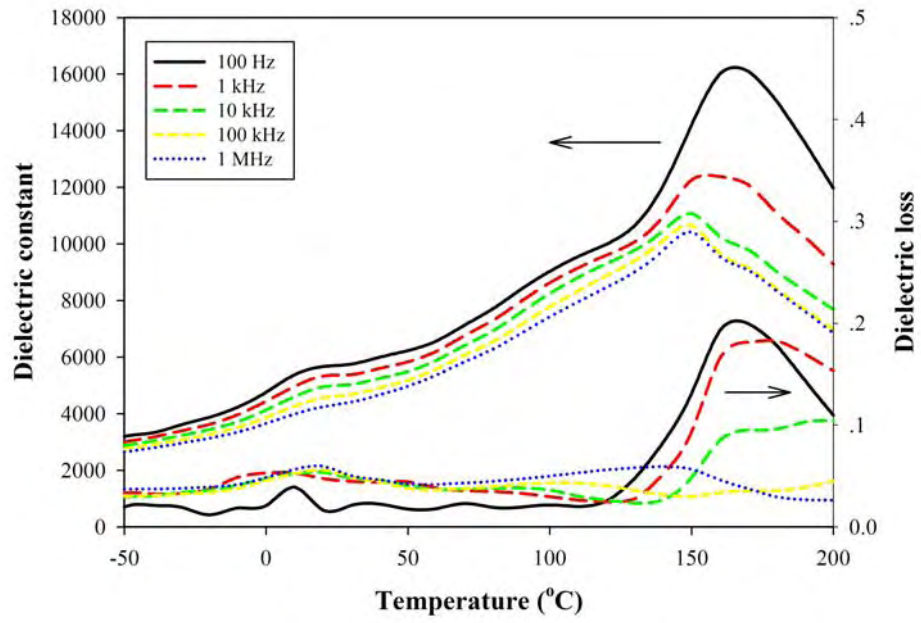


(a)

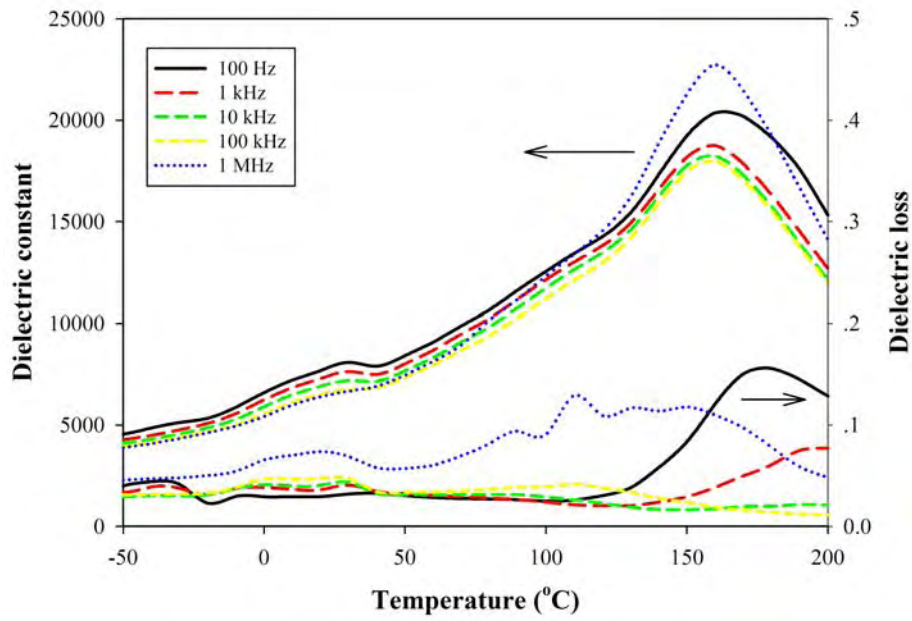


(b)

Fig. 5



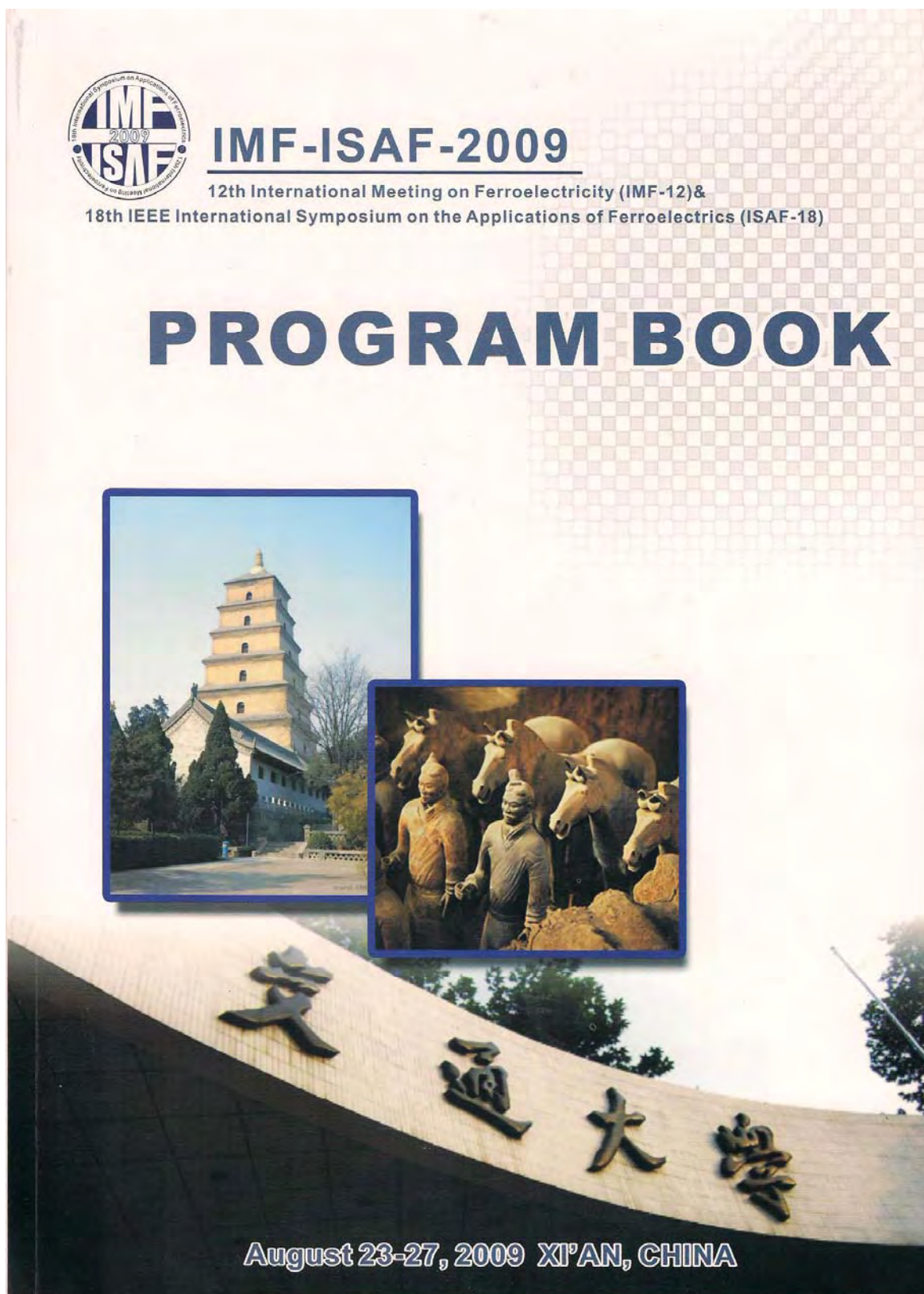
(a)



(b)

Fig. 6

3. การไปเสนอผลงานวิชาการ





IMF-ISAF-2009

12TH INTERNATIONAL MEETING ON FERROELECTRICITY (IMF-12) &
18TH IEEE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE APPLICATIONS OF FERROELECTRICS (ISAF-18)
AUGUST 23-27, 2009 XI'AN, CHINA



April 12, 2009

Dr. Rewadee Wongmaneeerung
Maejo University
Department of Physics, Faculty of Science, Maejo University
Thailand

Dear Dr. Rewadee Wongmaneeerung:

We are pleased to inform you that your abstract entitled "**EFFECT OF ZINC OXIDE NANOWIRES ADDITION ON PHASE FORMATION, MICROSTRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF LEAD TITANATE CERAMICS**" by R. Wongmaneeerung, R. Yimnirun and S. Ananta (Abstract ID: CP-054.) has been accepted for a poster presentation at IMF-ISAF-2009, which will be held in Shaanxi Zhangbagou Guesthouse, in Xi'an, China during August 23 to 27, 2009.

Registration and Visa Application for the IMF-ISAF-2009 conference are now available online at <http://www.imf-isaf.com>. Guideline for Registration and Visa Application are also posted on the conference website. Please register for the conference at your earliest convenience or before June 30th, 2009 to confirm your participation and to receive the lowest registration rates. At least one author is required to register for the conference for each accepted abstract in order for their papers to be included in the conference abstract book, and to be properly scheduled for presentation.

Please make hotel reservation at your earliest convenience for enjoying special rates. The Hotel Information is available at the conference website <http://www.imf-isaf.com/hotels>

The deadline for paper submission is *Midnight, August 24th, 2009, Beijing time*. The paper will be peer-reviewed. The author can submit his/her manuscript to be published in either a special issue of the journal "Ferroelectrics" published by Taylor & Francis or IEEE proceeding. The instruction for manuscript preparation has been posted on the conference website.

The complete program will be available online at <http://www.imf-isaf.com/program>.

We look forward to participation at IMF-ISAF-2009. See you in Xi'an, China.

Yours sincerely,

IMF-12 General Chair

ISAF-18 General Co-Chairs

Prof. Yao Xi

Prof. Wei Ren

Prof. Tadashi Takenaka

EFFECT OF ZINC OXIDE NANOWIRES ADDITION ON PHASE FORMATION, MICROSTRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF LEAD TITANATE CERAMICS

R. Wongmaneerung^a, R. Yimnirun^b and S. Ananta^b

^aMaejo University, Chiang Mai, Thailand 50290

^bChiang Mai University, Chiang Mai, Thailand 50200

Perovskite ferroelectric lead titanate (PbTiO_3 or PT) based ceramics which exhibit excellent dielectric, piezoelectric and pyroelectric properties have been widely employed in sensor, transducer and actuator applications, especially for devices working at high temperature and high frequency conditions [1-3]. However, pure and dense PT ceramic is regarded to be one of the most difficult lead-based perovskite ferroelectrics to produce especially via a simple solid-state reaction method [2,3]. To overcome such problems, a modified particle packing or composite techniques has been investigated. Recently, it was found that the presence of large amounts of semiconductor nanosized ZnO particles in the PZT matrix ceramics can result in a significantly increase of dielectric properties. Therefore, in this work, nanosized ZnO was chosen as semiconducting phase since it showed a negligible reaction with ferroelectric phase when the composites were sintered at high temperature.

Nanosized zinc oxide/lead titanate (ZnO/PT) ceramic matrix nanocomposites have been studied. Under an appropriate sintering condition, ZnO/PT ceramic nanocomposites were successfully fabricated by a pressureless sintering technique. Dependence of the dielectric properties of the ZnO/PT on frequency and temperature was determined. It has been found that a densification of the ceramic nanocomposites fabricated in this work was significantly enhanced, as compared to the conventional PT ceramics. Moreover, the high dielectric constant, which is higher than that of pure PT ceramics, was found in the ZnO/PT ceramic nanocomposites. The results showed that the addition of nanosized ZnO had an obvious influence on the dielectric properties of the ZnO/PT ceramic nanocomposites.

Keywords: Lead titanate; zinc oxide; dielectric properties; nanocomposites



The 7th AMF-AMEC-2010

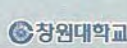
**The 7th Asian Meeting on Ferroelectricity and
the 7th Asian Meeting on ElectroCeramics**

June 28 - July 1, 2010
Ramada Plaza Jeju Hotel, Jeju, Korea

Organized by

KPS The Korean Physical Society  The Korean Ceramic Society

Sponsored by



From: AMF-AMEC-2010 (amf.amec.2010@gmail.com)
To: re_nok@yahoo.com; re_nok@yahoo.com;
Date: Mon, 15 March, 2010 2:42:36 PM
Cc: amf.amec.2010@gmail.com;
Subject: [ACCEPT] Your abstract for AMF-AMEC-2010 conference

Dear Rewadee Wongmaneerung

We are pleased to inform that your abstract (AMF0061) has been accepted for the presentation in AMF-AMEC-2010 conference. Quite soon, we will notice the scientific program and the guide line of presentation in conference web-site (<http://www.amf-amec-2010.org>).

All participants, including plenary, invited, oral, and poster presenters, should register to join the conference. [Especially, we strongly recommend all oral speakers to register before April 30th (pre-registration).] The details of registration are announced in the conference web-site.

Thanks for your cooperation in advance.

We are looking forward to seeing you in Jeju island, Korea.

Best Regards.

Prof. Hyeong Joon Kim
Prof. Tae Won Noh
General Chairs, AMF-AMEC-2010



Abstracts

THE 36th CONGRESS
on SCIENCE and TECHNOLOGY
of THAILAND (STT 36)

การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์
และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 36 (วทท 36)

Towards a Better Society through Science and Technology

วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเพื่อสังคมที่ดีขึ้น

October 26 - 28, 2010

Venue: Bangkok International Trade & Exhibition Centre (BITEC). Bangkok, Thailand.

26 - 28 ตุลาคม 2553 ณ ศูนย์นิทรรศการและการประชุมไบเทค กรุงเทพฯ

www.stt36.scisoc.or.th



Science Society of Thailand Under the Royal Patronage of His Majesty the King, Faculty of Science,
Chulalongkorn University, Phya Thai Rd., Bangkok 10330
Tel: 085-018-3131, 02-2527987, 02-2185245 Fax. 02-2527987
E-mail: s_srisung@hotmail.com, kkung.scisoc@gmail.com, jaksiri14@hotmail.com

ใบตอบรับ

เรียน คุณ เรวดี วงศ์มณีรุ่ง

คณะกรรมการฝ่ายเลขานุการจัดการประชุม ฯ วทท.36 ได้รบกวนขอให้ท่านทราบว่าได้รับเอกสารลงทะเบียน วทท.36
ของท่านแล้ว ตาม ID: 0057 e-mail address: re_nok@yahoo.com
ฝ่ายเลขานุการคณะกรรมการจัด... ประชุม วทท.36 ได้รับเอกสาร

☐ ร่วมประชุม ☒ ร่วมประชุมและร่วมเสนอผลงานวิชาการ

ได้รับค่าลงทะเบียน เป็น ☐ เงินสด ☐ ธนาณัติ ☐ โอนเข้าบัญชี ☐ เช็คธนาคาร
จำนวนเงิน **1,800.00** บาท (หนึ่งพันแปดร้อยบาทถ้วน)

โดยผลงานของท่านเรื่อง **โครงสร้างจุลภาคและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกนาโนคอมโพสิตเชิงค
อออกไซด์/เลดไทเทเนต**
ได้ผ่านการพิจารณาจากคณะกรรมการวิชาการ วทท. 36 ให้นำเสนอในรูปแบบ

- ☐ โปสเตอร์
☒ แบบบรรยาย (ตรวจสอบรับบรรยายได้จากตารางการประชุม)
☐ ปฏิเสธความ

จึงเรียนมาเพื่อโปรดทราบ

รศ.ดร. ชารัตน์ ศุภศิริ

โครงสร้างจุลภาคและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกนาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์/เลดไทเทเนต

Microstructure and dielectric properties of ZnO/PT ceramic nanocomposites

เรวดี วงษ์มณีรุ่ง^{1,*}, รัตติกร ยิมนิรันดร์², สุพล อนันตา³

Rewadee Wongmaneeerung^{1,*}, Rattikorn Yimnirun², Supon Ananta³

¹ Department of Physics, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

² School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology,
Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

³ Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University,
Chiang Mai 50200, Thailand

*e-mail: re_nok@yahoo.com

บทคัดย่อ: ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างจุลภาคและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกนาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์/เลดไทเทเนต โดยเริ่มต้นจากการประดิษฐ์เซรามิกนาโนคอมโพสิตซิงค์ออกไซด์/เลดไทเทเนต ซึ่งใช้ซิงค์ออกไซด์ในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน นำเซรามิกที่ผ่านการขึ้นรูปมาเผาซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขต่างๆ จากนั้นทดสอบการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน สแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป และเครื่องแอลซีแซดมิเตอร์ ตามลำดับ ผลการทดลองพบว่าเมื่อเผาซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสมสามารถประดิษฐ์เซรามิกนาโนคอมโพสิตที่มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูงได้ นอกจากนี้ยังมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิกเลดไทเทเนต

Abstract: Ceramic nanocomposites of zinc oxide (ZnO) nanowhiskers in lead titanate (PbTiO₃ or PT) matrix were successfully fabricated by a pressureless sintering technique. Phase formation, densification, microstructure and dielectric properties of the composites were investigated as a function of ZnO content. It has been found that a densification of the ceramic nanocomposites fabricated in this work was significantly enhanced, as compared to the conventional PT ceramics. Moreover, the high dielectric constant, which is higher than that of the monolithic PT ceramics, was found in the PT/ZnO ceramic nanocomposites.

Introduction: Dense perovskite lead titanate (PbTiO₃ or PT) based ceramics which exhibit many of the desirable dielectric, piezoelectric and pyroelectric properties for use in electronic and electro-optic devices at high temperature and high frequency [1-2]. However, it is well known today that PT ceramics, if at all pure and dense, break up into a powder when they are cooled through the Curie point due to large distortion of the tetragonal phase at room temperature which is characterized by the ratio between the lattice parameter (c/a , ~ 1.06 [3]). To overcome such problems, several techniques have been introduced. One approach is to try to modify it with small amounts of additives [4] but the results do not necessarily illuminate the properties of the pure substance, which is of interest in its own right. Furthermore, utilizing nanopowders, employing spark-plasma sintering and carrying out appropriated

From: Sirapat (kpsirapa@live.kmitl.ac.th)
To: re_nok@yahoo.com;
Date: Sun, 21 November, 2010 8:01:27 PM
Cc:
Subject: MST28 Abstract Acceptance

สมาคมจุลทรรศน์แห่งประเทศไทย
The Microscopy Society of
Thailand



22 November 2010

Email: re_nok@yahoo.com

Dear Dr. Rewadee Wongmaneeerung,

Acceptance of your scientific contribution to MST28

On behalf of the organizing committee of the 28th Annual Conference of Microscopy Society of Thailand (MST28) 2011, I am pleased to inform you that your abstract contribution titled

ID: 293

"Using Two-Stage Sintering Technique for ferroelectric PMN-PT ceramics"

has been accepted for presentation at the MST28.

Date: 5th -7th January 2011

Venue: Mae Fah Luang University, Chiangrai

For those who have requested an oral presentation, the schedule is currently under review by the technical committee. We will inform you of the decision by 10th December, 2010.

Please note that your MST28 abstract contribution is subjected to corrections from the referees before the final proof is accepted for publication in the MST28 proceedings.

We are looking forward to meeting you in Chiangrai.

Sincerely yours,

Dr. Sirapat Pratontep
MST28 Technical committee

Poster Presentation

Two-Stage Sintering Technique for Ferroelectric PMN-PT Ceramic Fabrication

Ngmancering^{1*}, R. Yimnirun², S. Ananta³

¹ Materials Science Program, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, Thailand

² Department of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand,

³ Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

*Corresponding author, e-mail: re_nok@yahoo.com

Abstract

Sintering is a complicated process of microstructure evolution, with the main outcome being porosity reduction [1-3]. This process is a thermal treatment for bonding particles into a coherent, predominantly solid structure via mass transport. The bonding leads to improved strength and a lower system energy [4]. The onset of accelerated grain growth depends on the microstructure; a uniform size and shape distribution of pores and grains postpones accelerated grain growth [5]. Such collapse results in a substantial decrease in pore pinning, which triggers accelerated grain growth [6,7]. The prevailing sintering paradigm is to mitigate this undesirable outcome by suppressing grain boundary mobility. The aim is to maintain pore-grain boundary contact during grain growth so that pore breakaway never occurs.

Lead magnesium niobate-lead titanate ((1-x)PMN-xPT) has attracted a growing fundamental and practical interest because of their excellent dielectric, piezoelectric and electrostriction properties which are useful in electronic devices. For high performance it is essential that the material be of the perovskite crystalline phase and no pyrochlore phase. In the processing of perovskite PMN-PT, the formation of an unwanted pyrochlore phase and high density has long been recognized as a major problem. In our previous work, a two-stage sintering technique has been successful to achieve the purification and densification of PMN ceramic. However, so far, no work has been done on the investigation of the two-stage sintering PMN-PT ceramics.

Therefore, in this study, effects of two-stage sintering on phase formation, microstructure and dielectric properties of PMN-PT ceramics were investigated via XRD, SEM and dielectric measurement. Pure and dense perovskite ceramics of PMN-PT have been successfully fabricated by using a two-stage sintering technique. In general, the grains are similar in shape. Micrograph shows a few pores at triple points. In addition, it is seen that the PMN-PT samples also have an intergranular fracture mechanism, indicating that the grain boundaries are mechanically weaker than the grains. Moreover, this work demonstrated that under suitable two-stage sintering schemes, dense and pure perovskite PMN-PT ceramics can be successfully achieved with better dielectric properties than those of ceramics from a conventional methods.

References

1. R.L. Coble, J.E. Burke, Sintering in Ceramics, in *Progress in Ceramic Science*, Vol. 3, Edited by J. E. Burke, Pergamon Press, New York, 1963, pp. 197-251.
2. R.J. Brook, Controlled Grain Growth, in *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 9, Edited by F. F. Y. Wang, Academic Press, New York, 1976, pp. 331-64.
3. R.L. Coble, R.M. Cannon, Current Paradigms in Powder Processing, *Mater. Sci. Res.*, 11, 151 (1978).
4. R.M. German, *Sintering Theory and Practice*, John Wiley & Son, New York, 1996, pp.8-9.
5. C.P. Cameron, R. Raj, Grain Growth Transition During Sintering of Colloidally Prepared Alumina Powder Compacts, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [12], 1031-5 (1988).
6. R.L. Coble, Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models, *J. Appl. Phys.*, 32 [5], 787-92 (1961).
7. R.L. Coble, Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts, *J. Appl. Phys.*, 32 [5], 793-9 (1961).

4. รางวัลที่ได้รับ





คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้
ขอมอบเกียรติบัตรฉบับนี้ให้ไว้ เพื่อแสดงว่า

อาจารย์ ดร.เรวดี วงศ์มณีรุ่ง

ได้รับรางวัลผลงานวิจัยที่ได้รับการอ้างอิงสูงสุด ประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๒

ของมีความเจริญด้วยศุภพร ทำคุณประโยชน์ในด้านการสร้างสรรค์ปัญญา
เพื่อพัฒนาประเทศสืบต่อไปชั่วกาลนาน

Wiw

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์พงษ์พร เนียมทรัพย์)
คณบดีคณะวิทยาศาสตร์