



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ : อิทธิพลของการเผาซินเตอร์แบบสองชั้นต่อการเกิดเฟส  
โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์โร  
อิเล็กทริกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดไทเทเนตที่เตรียมโดยวิธี  
คอรันดัม

โดย ดร. เรวดี วงศ์มณีรุ่ง และคณะ

เดือน ปีที่เสร็จโครงการ: มีนาคม 2554

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ : อิทธิพลของการเผาซินเตอร์แบบสองชั้นต่อการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกเพอร์โร อิเล็กทริกเลดแมกนีเซียมในโอเบต-เลดไทเทเนตที่เตรียมโดยวิธีคอรันดัม

### คณะผู้วิจัย

|                             |                                                                     |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| ดร. เรวดี วงศ์มณีรุ่ง       | สาขาวิชาวัสดุศาสตร์<br>คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้             |
| ผศ. ดร. รัตติกกร ยิ้มนิรันด | สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์<br>มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี       |
| รศ. ดร. สุพล อนันตา         | ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์<br>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 อนันดา

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  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  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  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  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  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  และ  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  พร้อมทั้งหาเงื่อนไขที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ผงที่มีคุณภาพ โดยพบว่าการเตรียมผง  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  ที่มีความบริสุทธิ์สูงต้องใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่  $1100^\circ\text{C}$  นาน 5 ชั่วโมง ในขณะที่การเตรียมผง  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  จะใช้อุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่  $1150^\circ\text{C}$  นาน 2 ชั่วโมง
2. ผู้วิจัยสามารถสังเคราะห์ผง PMN โดยใช้สารตั้งต้นทั้งสองชนิดในข้อที่ 1 ได้ รวมทั้งวิเคราะห์พฤติกรรมการเกิดเฟส และสัณฐานวิทยา เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมผง PMN ที่มีคุณภาพสูงและใช้เป็นสารตั้งต้นในการประดิษฐ์เซรามิก PMN ต่อไป
3. ผู้วิจัยสามารถประดิษฐ์เซรามิก PMN ด้วยเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบขั้นตอนเดียวและสองขั้นตอน ในการเผาซินเตอร์แบบขั้นตอนเดียวจะเป็นการเปรียบเทียบระหว่างสารตัวกลางที่เป็น  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  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  $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$  จากการเผาแคลไซน์ผง 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 เพื่อทำการคำนวณหาปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์และความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ในแต่ละเงื่อนไข

6. จากผลการวิจัยและความรู้ที่ได้จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการประดิษฐ์เซรามิก PMN, PT และ PMN-PT ผู้วิจัยสามารถส่งตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติได้



## เนื้อหางานวิจัย

### 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 การศึกษาหาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะโครงสร้างกับพฤติกรรมหรือสมบัติที่วัสดุแสดงออกมาภายใต้สภาวะเงื่อนไขต่าง ๆ 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  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  และ  $\text{PbTiO}_3$  [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 ที่มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ( $\sim -10^{\circ}\text{C}$ ) [1] นอกจากนี้ PMN ยังมีลักษณะทางจุลภาคที่ส่งผลทำให้มีการสูญเสียพลังงานต่ำเมื่อผ่านการใช้งานและไม่มีสมบัติฮิสเทอรีซิส ทำให้มีประสิทธิภาพในการส่งถ่ายพลังงานสูงมาก ส่วน PT ก็เป็นหนึ่งในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติที่มีการศึกษาการอย่างกว้างขวาง นอกจากนี้ PT ยังมีอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) ที่ค่อนข้างสูง ( $\sim 490^{\circ}\text{C}$ ) [4] มีสมบัติไพโรอิเล็กทริก (pyroelectric) และพิโซอิเล็กทริก (piezoelectric) ที่ดีเหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานในช่วงอุณหภูมิและความถี่สูง เช่น ตัวเก็บประจุ และอุปกรณ์ตรวจจับความดัน [8-10] เป็นต้น ซึ่งการเพิ่ม PT เข้าไปในระบบ PMN มากขึ้นจะทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสสูงขึ้น และสมบัติทางไฟฟ้าของระบบดังกล่าวจะเปลี่ยนจากพฤติกรรมแบบรีแลกเซอร์ไปเป็นแบบพิโซอิเล็กทริกแบบอ่อน (Soft piezoelectric) สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในทรานสดิวเซอร์พิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric Transducers) ตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (Multilayer capacitors) และตัวขับเคลื่อน (Actuators) แต่อย่างไรก็ตาม ปัญหาสำคัญในกระบวนการประดิษฐ์เซรามิกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกคือการเตรียมสารให้มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูงนั้นทำได้ยาก เนื่องจากมักจะพบว่าการเกิดเฟสไพโรคลอร์ (Pyrochlores) ที่เป็นสารประกอบของ  $\text{PbO-Nb}_2\text{O}_5$  เกิดขึ้นปะปนอยู่เสมอ ซึ่งจะส่งผลในแง่ลบต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก ซึ่งถ้าหากจะทำการแก้ไขด้วยการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์หรือซินเตอร์ให้สูงขึ้นก็มักจะเกิดปัญหาเกี่ยวกับการสูญเสียองค์ประกอบของตะกั่ว ( $\text{PbO-loss}$ ) นักวิจัยจำนวนมากจึงพยายามพัฒนาเทคนิคการเตรียมสารเฟอร์โรอิเล็กทริกให้มีความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีการต่าง ๆ และวิธีที่ได้รับความนิยมมากก็คือการใช้เทคนิค *B-site precursor* (Columbite precursor) ที่มีการใช้สาร  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  มาเป็นสารตัวกลาง [11] ซึ่งการเตรียมสาร  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  ให้มีความบริสุทธิ์สูงนั้นจำเป็นจะต้องใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สูงประมาณ  $1100^{\circ}\text{C}$  ขึ้นไป ในขณะที่นักวิจัยบางกลุ่มได้รายงานผลการทดลองเตรียมสาร  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  ที่มีโครงสร้างคล้ายแร่คอร์ันดัมได้สำเร็จที่อุณหภูมิเพียง  $550^{\circ}\text{C}$  ด้วยการใช้เทคนิคทางเคมี รวมทั้งกลุ่มของผู้วิจัยเอง [12-13] นอกจากนี้ ปัญหาสำคัญอีกประการหนึ่งที่กล่าวมาข้างต้นคือการทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นตัวสูง ซึ่งทางผู้วิจัยได้ทำการศึกษาทดลองโดยนำเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนมาใช้ในการเตรียมเซรามิก PT [14] จากผลการทดลองพบว่าสามารถประดิษฐ์เซรามิกที่มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูงได้ แต่อย่างไรก็ตาม การศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการนำเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนมาใช้ในการเตรียมสารเฟอร์โรอิเล็กทริกยังไม่เป็นที่แพร่หลายมากนัก ซึ่งเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนสามารถช่วยให้เซรามิกมีความแข็งแรงมากขึ้น สามารถคงรูปอยู่ได้โดยการใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนัก ผู้วิจัยเห็นว่าเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนี้น่าจะสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับการประดิษฐ์สารเซรามิก PMN-PT โดยเตรียมจากวิธีคอร์ันดัม นอกจากนี้ ยังเป็นการสร้างองค์ความรู้ใหม่เพื่อการเผยแพร่ในระดับสากลต่อไป

## 2. วัตถุประสงค์ของโครงการ

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

## 3. วิธีทดลอง

โครงการวิจัยนี้ประกอบด้วยวิธีการทดลองอยู่ 3 ส่วนหลัก คือ

- [1] การประดิษฐ์และตรวจสอบเซรามิก PMN ที่เตรียมด้วยวิธี mixed oxide แบบดัดแปลง ซึ่งใช้  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  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  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  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 นำเสนอกลไกเพื่ออธิบายพฤติกรรมการก่อเกิดเฟส การแน่นตัวและสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิก PMN พร้อมทั้งวิเคราะห์เปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้

## วิธีการทดลองในปีที่ 2

- 1.7 ทำการสังเคราะห์ผง PT ด้วยวิธีการ mixed oxide โดยใช้เทคนิคการบดย่อยแบบ vibro-milling
- 1.8 ทำการสังเคราะห์ผงในระบบ  $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$  จากการเผาแคล์ไซน์ผง 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 $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ 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 ที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก                     |         |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |
| 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                                                        |         |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |

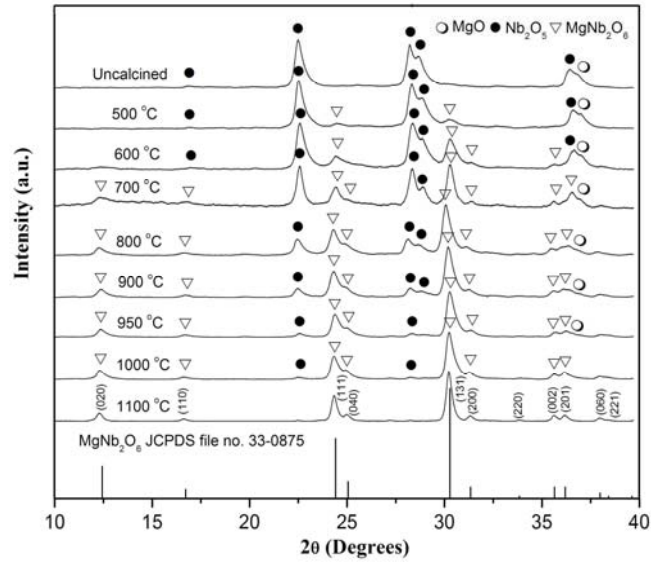
#### 4. ผลการทดลอง

ผลการทดลองที่ได้จะประกอบด้วยการหาลักษณะเฉพาะของผง  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  และ PMN ที่เตรียมได้ จากนั้นจะนำเสนอผลการตรวจสอบเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PMN และ PMN-PT ที่เตรียมโดยการเผาซินเตอร์แบบขั้นตอนเดียวและแบบสองขั้นตอน พร้อมทั้งอภิปรายผลการทดลองที่ได้ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

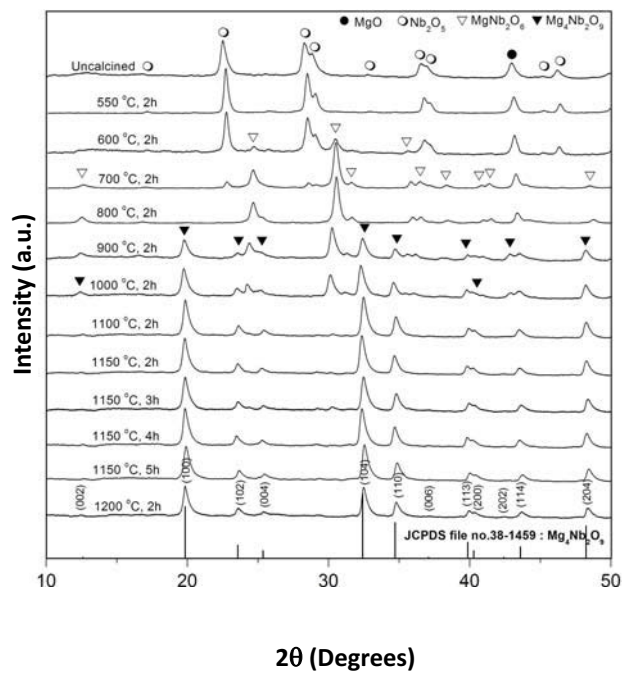
##### 4.1 ผลการตรวจสอบสารตัวอย่าง MN

##### 4.1.1 ผลการตรวจสอบเฟสของผง $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

จากการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสและการเปลี่ยนแปลงเฟสของผง  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ตามเงื่อนไขที่กำหนด พบว่าได้ผลดังแสดงในรูป 4.1 โดยที่อุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  สารตั้งต้นเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสไปเป็น  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  และเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ให้สูงขึ้นพบว่า ปริมาณเฟส  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  ก็เพิ่มขึ้นด้วย จนถึงอุณหภูมิแคลไซน์  $1100^\circ\text{C}$  จะได้เฟสของสาร  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  ที่มีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 33-875 ที่มีเฟสเป็นแบบออร์โทโรมบิก ในส่วนของผง  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  เมื่อเผาแคลไซน์ตามเงื่อนไขที่กำหนด พบว่าได้ผลการทดลองดังรูป 4.2 โดยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นตั้งแต่  $600^\circ\text{C}$  จะเริ่มเกิดเฟสของ  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  โดยยังคงมีเฟสของสารตั้งต้นปะปนอยู่ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นถึง  $1150^\circ\text{C}$  จะได้เฟสของสารที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 38-1459 ที่มีเฟสเป็นแบบเฮกซะโกนอล



รูป 4.1 แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผง  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  ที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 33-875

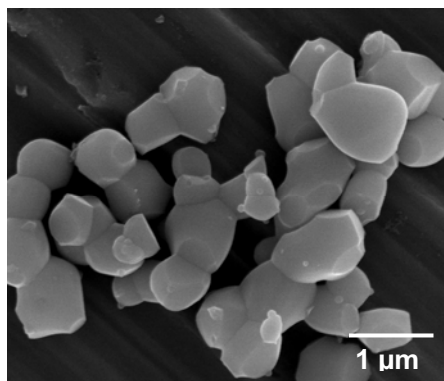


รูป 4.2 แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผง  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  ที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 38-1459

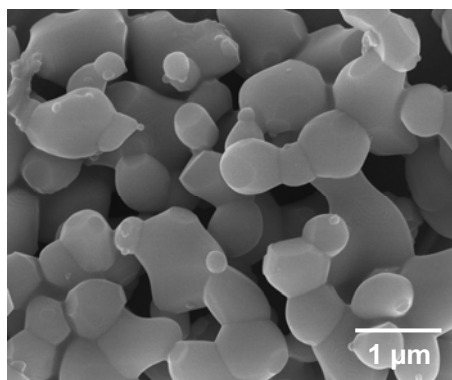
#### 4.1.2 ผลการตรวจสอบสัณฐานของผง $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

จากการนำผง  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  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  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  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

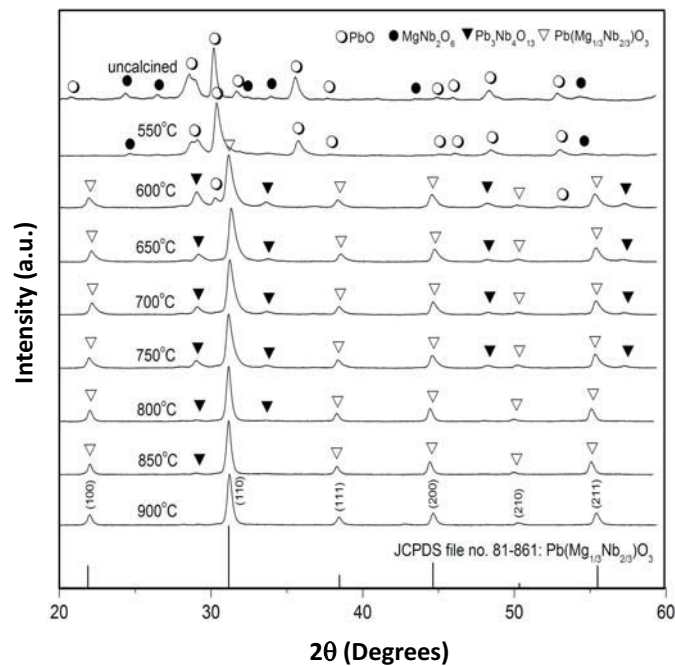
## 4.2 ผลการตรวจสอบสารตัวอย่าง PMN

### 4.2.1 ผลการตรวจสอบเฟสของผง PMN ที่เตรียมจากสาร $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

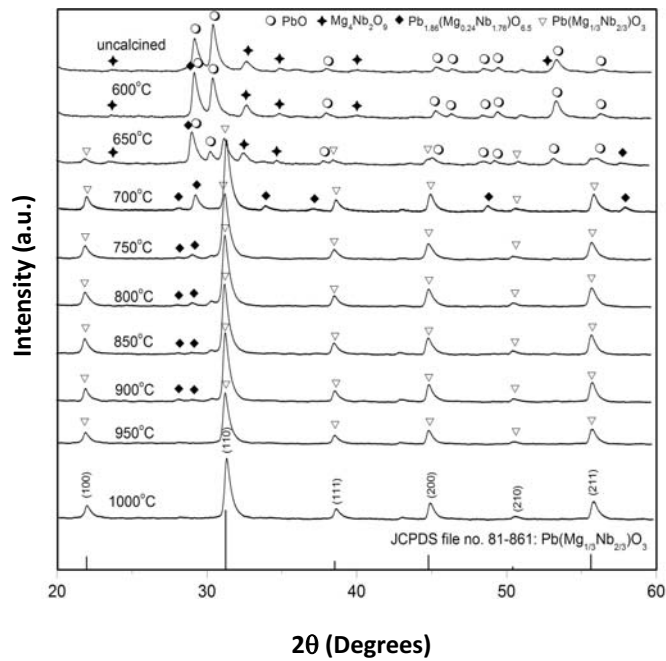
จากการตรวจสอบพฤติกรรมของการเกิดเฟสและการเปลี่ยนแปลงเฟสของผง PMN จากสารตัวกลางที่เป็น  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ตามเงื่อนไขที่กำหนด และเปรียบเทียบข้อมูล XRD ที่ได้มา กับข้อมูลในแฟ้มข้อมูลมาตรฐานพบว่า เมื่อทำการเผาแคลไซน์สารที่อุณหภูมิในช่วง 600-850 °ซ โดยใช้ระยะเวลาในการเผาแซ่ชาน 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  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  เป็นตัวกลาง



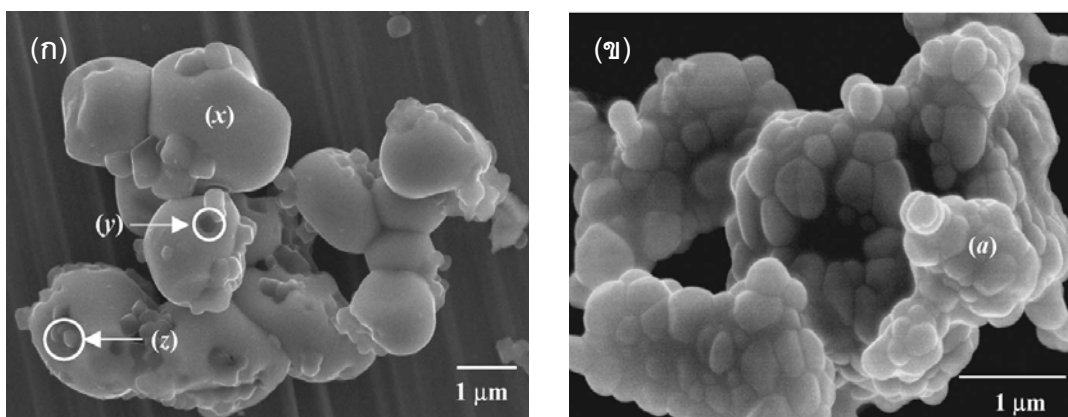
**รูป 4.5** แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผง PMN ที่ใช้สาร  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  เป็นตัวกลางเปรียบเทียบกับข้อมูลของ  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ใน JCPDS file no. 81-861



**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 $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

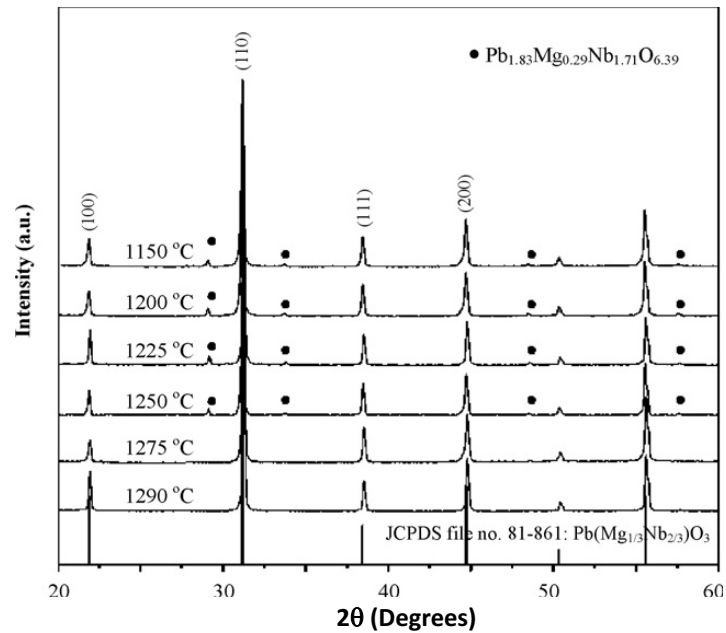
จากการนำผง PMN ที่เตรียมได้จากการเผาแคลไซน์ภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสมไปทำการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM พบว่า ลักษณะสัณฐานของผง PMN ที่เตรียมจากสารตัวกลางทั้งสองชนิดจะมีลักษณะที่แตกต่างกันอย่างมากระหว่างผง PMN ที่เตรียมจาก  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  จะมีทั้งอนุภาคที่ขนาดใหญ่และเล็กมากปะปนกันอยู่ โดยมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงประมาณ 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))



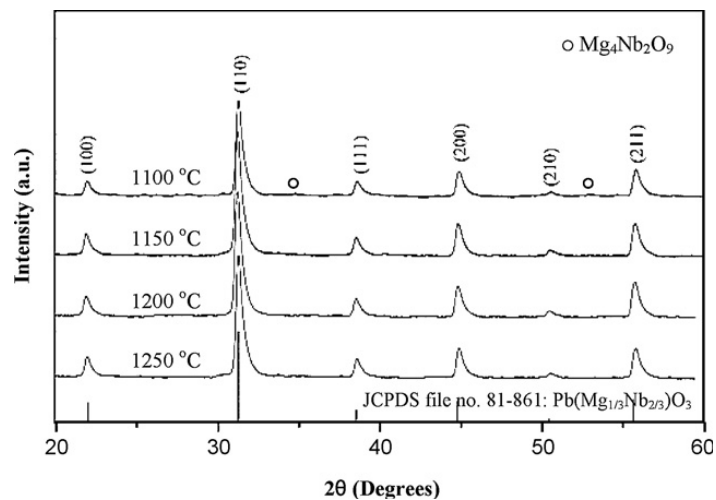
รูป 4.7 ภาพถ่าย SEM ของผง PMN ที่ผ่านการเผาแคลไซต์ด้วยเงื่อนไขที่เหมาะสม โดย (ก) เตรียมจาก  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  และ (ข) เตรียมจาก  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

#### 4.2.3 ผลการตรวจสอบเฟสของเซรามิก PMN ที่เตรียมจากสาร $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

จากการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสและการเปลี่ยนแปลงเฟสของเซรามิก PMN ที่เตรียมจากสารตัวกลาง  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  และ  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  โดยใช้อุณหภูมิซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขที่กำหนดจากการทดลองพบว่า เมื่อเตรียมเซรามิก PMN จากสาร  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  จะต้องใช้อุณหภูมิซินเตอร์ที่  $1275^\circ\text{C}$  นาน 2 ชั่วโมง จึงจะได้เฟสของ PMN ที่มีความบริสุทธิ์สูง ในขณะที่การเผาซินเตอร์เซรามิก PMN จากสาร  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  จะใช้อุณหภูมิที่  $1150^\circ\text{C}$  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  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  เป็นตัวกลาง

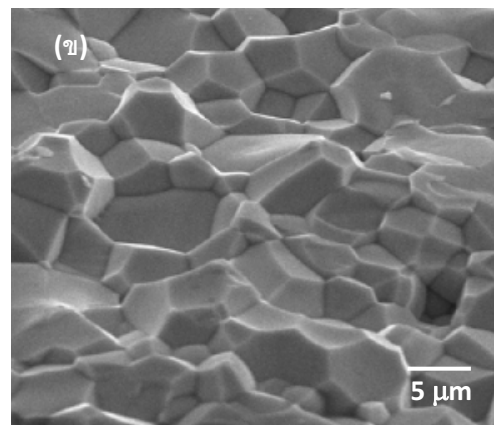
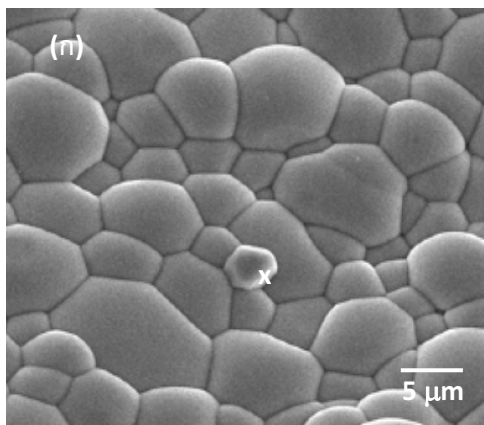


รูป 4.9 แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PMN ที่ใช้สาร  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  เป็นตัวกลาง

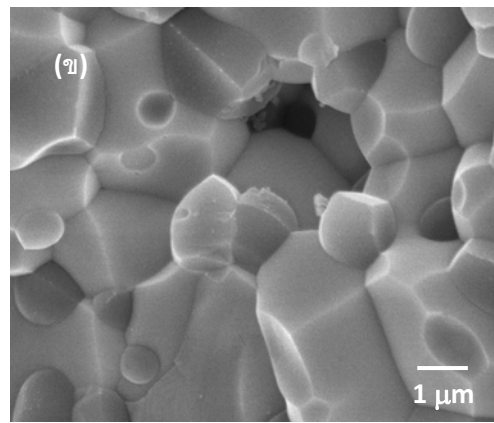
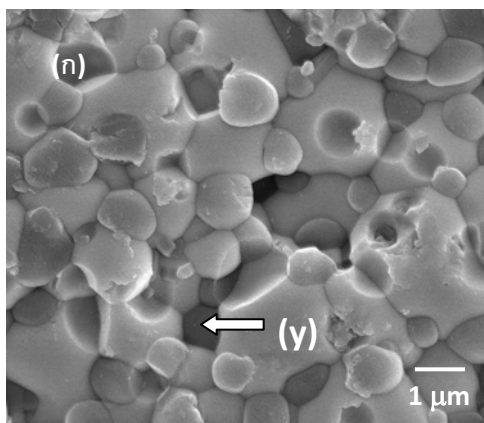
#### 4.2.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PMN ที่เตรียมจากสาร $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

จากการนำเซรามิก PMN ที่เตรียมได้จากสารตัวกลางทั้งสองชนิดมาตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผิวหน้าและรอยแตกพบว่าจะได้ผลดังแสดงในรูป 4.10 และ 4.11 เมื่อพิจารณา รูป 4.10 (ก) ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM ของบริเวณผิวหน้าชิ้นงานเซรามิก PMN ที่เตรียมจากสาร  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  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



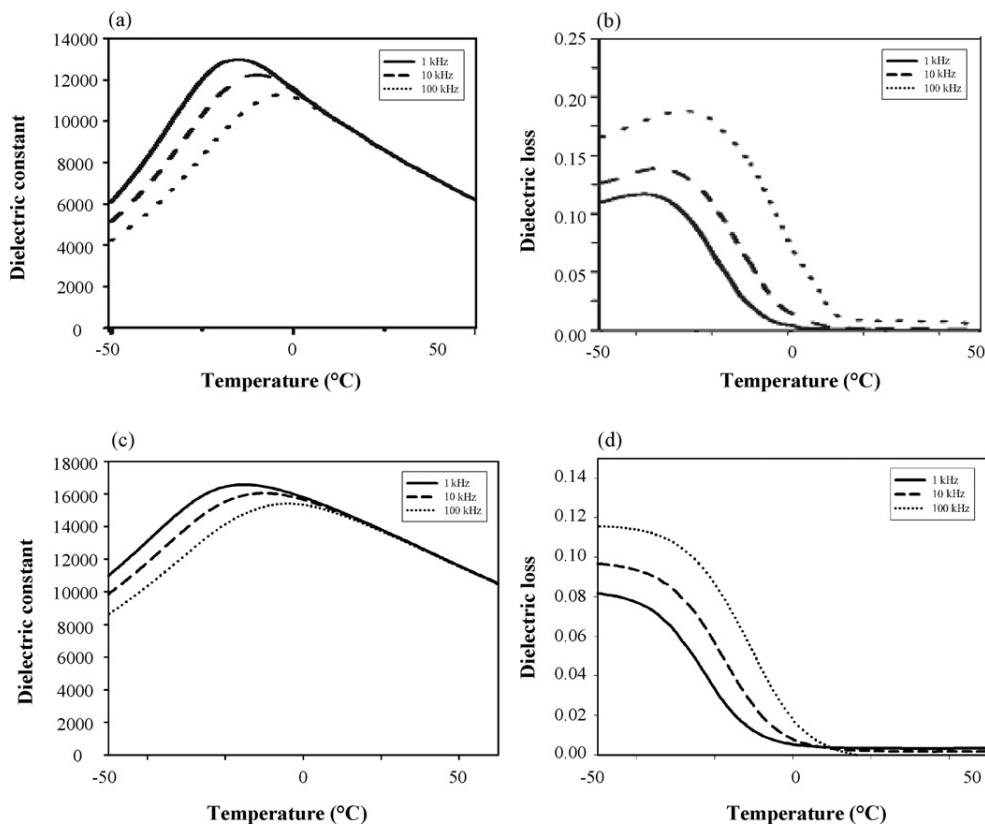
**รูป 4.10** ภาพถ่าย SEM ของ (ก) ผิวหน้าและ (ข) รอยหักของเซรามิก PMN ที่เตรียมจากสาร  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$



**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 $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ และ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

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

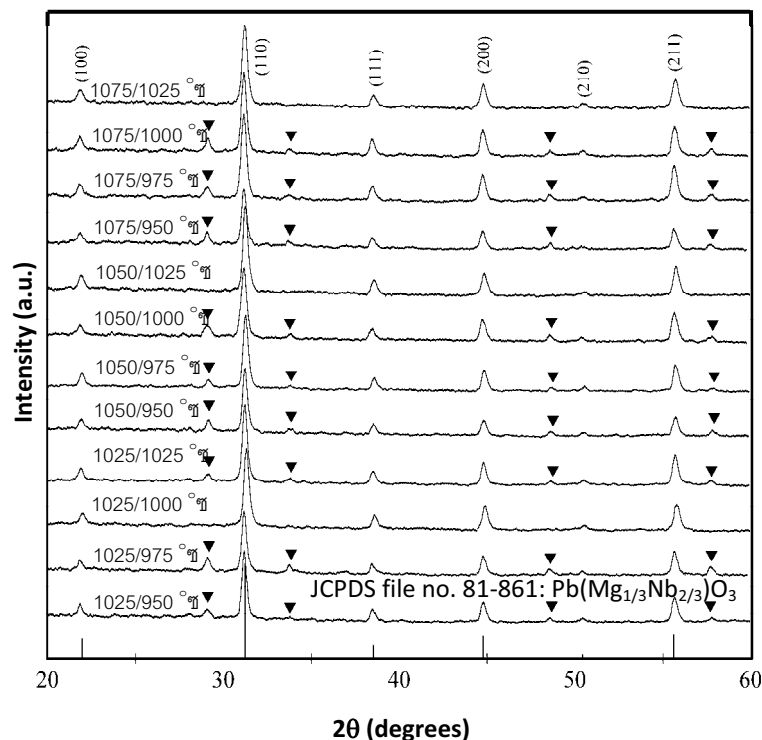


รูป 4.12 กราฟแสดงค่าไดอิเล็กทริกและการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก PMN ที่เตรียมจากสาร (ก)  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  และ (ข)  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  ภายใต้ความถี่ต่างๆ

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 โดยผงซินเตอร์แบบสองขั้นตอน

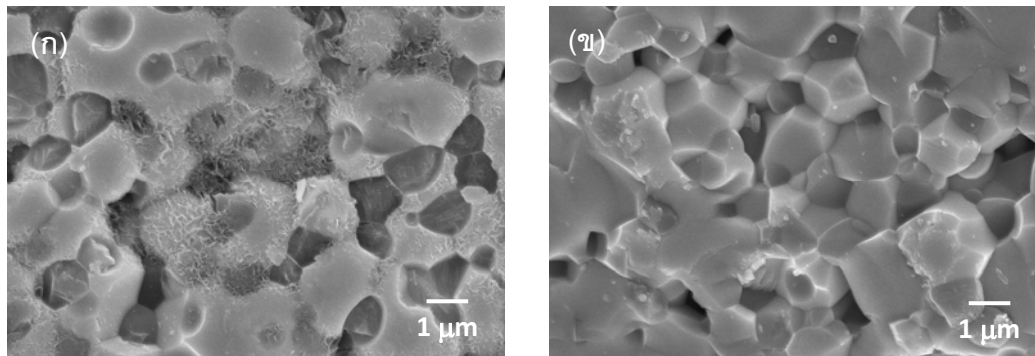
จากการตรวจสอบแบบอย่างการเลี้ยวเบนของเซรามิก PMN โดยการผงซินเตอร์แบบสองขั้นตอนพบว่า อุนทุมิที่ใช้ในการผงซินเตอร์แล้วทำให้เกิดเฟสของสาร PMN ที่มีความบริสุทธิ์สูงมีอยู่สามอุนทุมิ คือ 1025/1000, 1050/1025 และ 1075/1025 °ซ จะเห็นได้ว่าอุนทุมิที่ทำให้ได้ PMN ที่มีความบริสุทธิ์สูงจะอยู่ในช่วงอุนทุมิ 1025 °ซ 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 โดยผงซินเตอร์แบบสองขั้นตอน

#### 4.2.7 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PMN โดยผงซินเตอร์แบบสองขั้นตอน

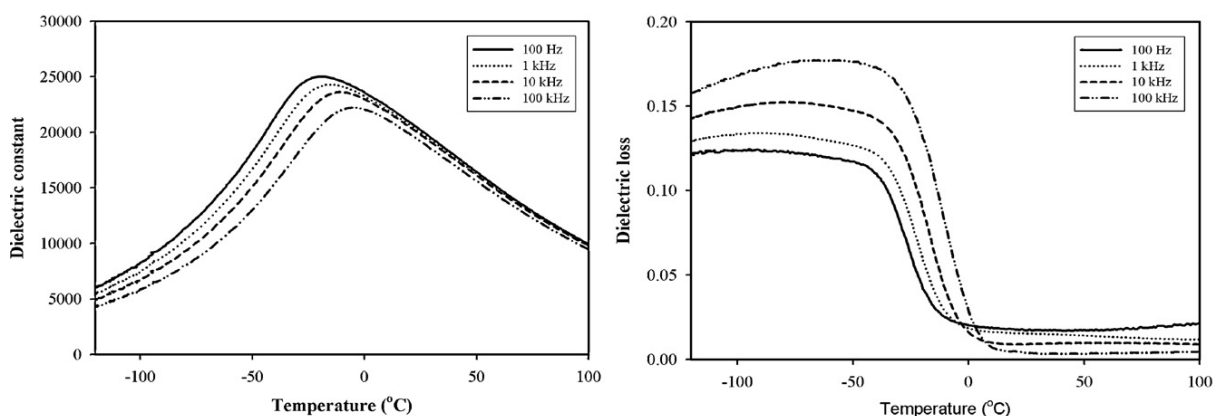
จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PMN จะใช้เซรามิกที่ผ่านการผงซินเตอร์ที่อุนทุมิ 1075/1025 °ซ เนื่องจากมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงที่สุด (~ 96%) พบว่าภาพถ่ายบริเวณผิวหน้า (รูป 4.14 (ก)) ของเซรามิกจะมีขนาดของเกรนที่ค่อนข้างใหญ่ โดยมีขนาดเกรนอยู่ในช่วง 3.2-15.6 ไมโครเมตร นอกจากนี้ยังมีรูพรุนปรากฏอยู่กระจายในโครงสร้าง 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

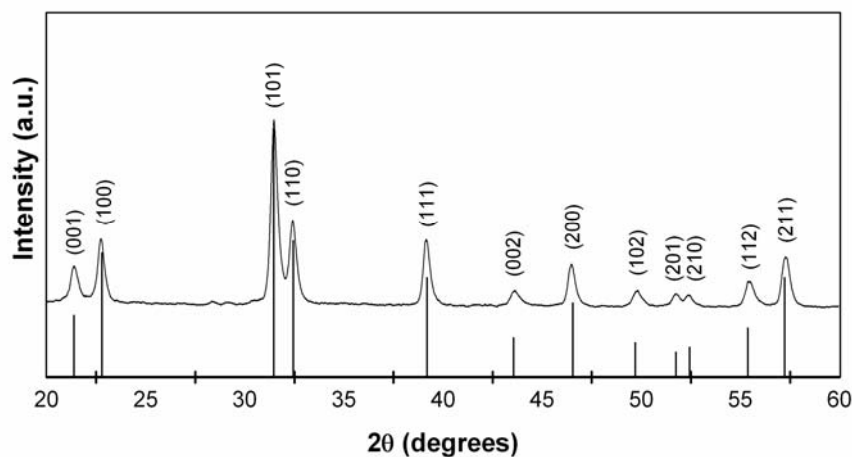
### 4.3 ผลการตรวจสอบสารตัวอย่าง PT

#### 4.3.1 ผลการตรวจสอบเฟสของผง PT

จากการตรวจสอบพฤติกรรม การเกิดเฟสและการเปลี่ยนแปลงเฟสของผง PT ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ตามเงื่อนไขที่ได้กำหนดไว้ โดยการนำข้อมูล XRD ที่ได้มาทำการเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้มข้อมูลมาตรฐานพร้อมกับการคำนวณหาปริมาณเฟสของ PT ที่เกิดขึ้นควบคู่กันไปด้วย พบว่า



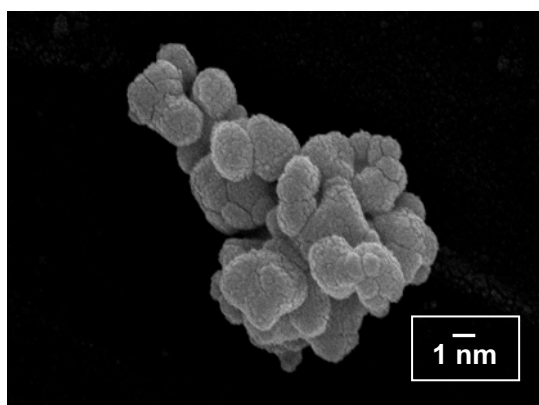
ได้ผลดังแสดงในรูป 4.16 ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า PT ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 600 °ซ นาน 2 ชั่วโมงมีความสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลหมายเลข 6-452 ซึ่งมีเฟสเป็นแบบเทระโกนอล และมีปริมาณเฟสของ PT ที่คำนวณได้ร้อยละ 100



รูป 4.16 แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผง PT ที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับข้อมูลของ  $\text{PbTiO}_3$  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

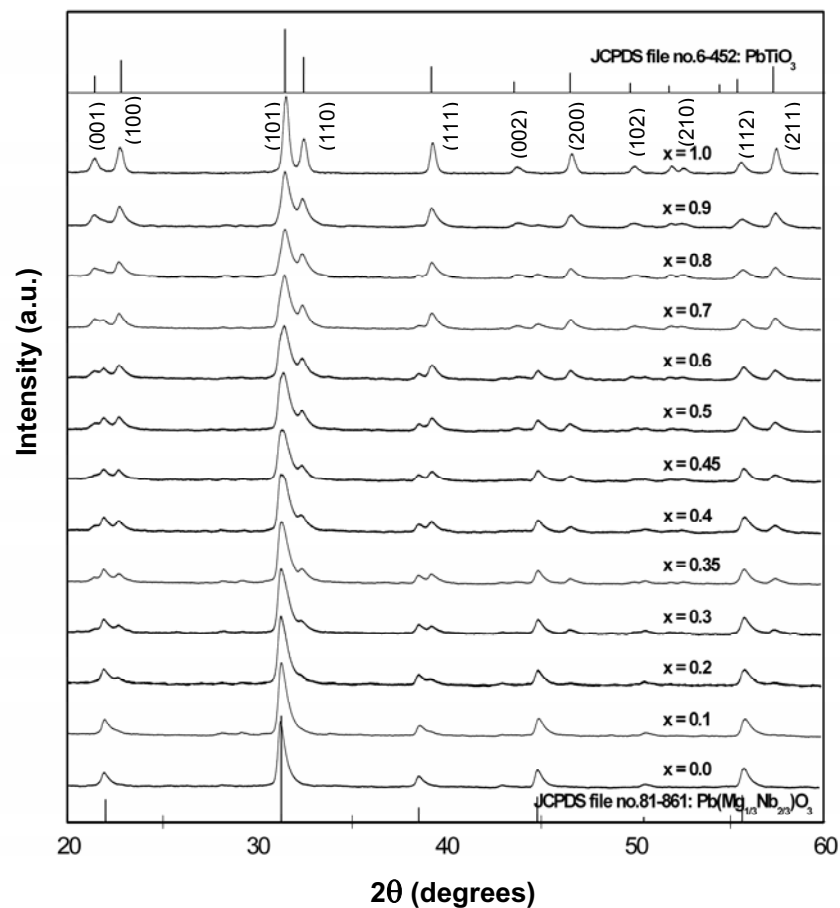


รูป 4.17 ภาพถ่าย SEM ของผง PT ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 600 °ซ เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที

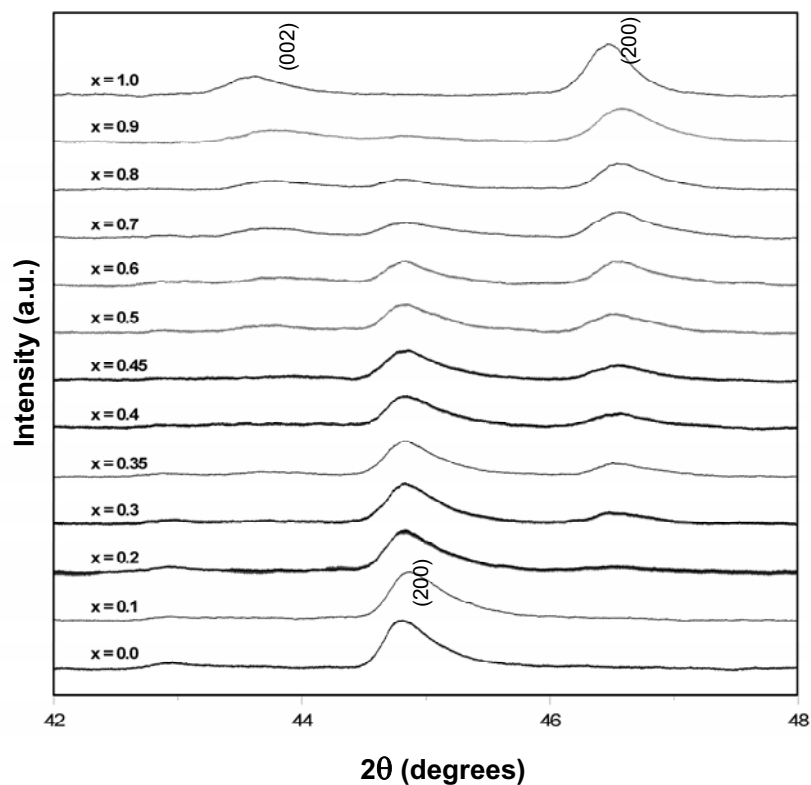
#### 4.4 ผลการตรวจสอบสารตัวอย่าง PMN-PT

##### 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

| $T_1/T_2$<br>(°ซ นาน 2 ชั่วโมง) | ปริมาณ PT<br>(x) | ความ<br>หนาแน่น <sup>1</sup><br>(กรัม/ลูกบาศก์<br>เซนติเมตร) | น้ำหนักที่<br>สูญเสีย <sup>2</sup><br>(ร้อยละ) | ขนาดเกรน <sup>3</sup><br>(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                            |

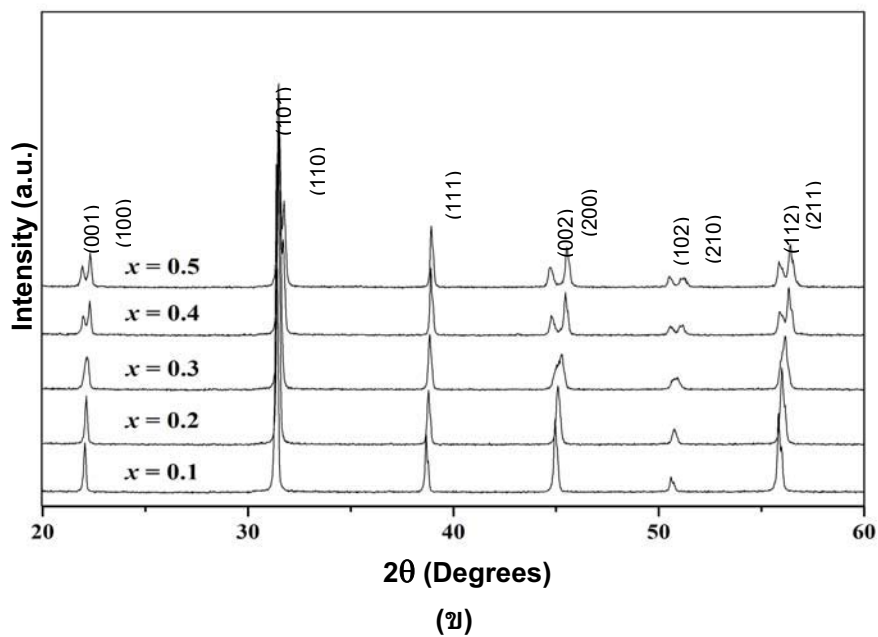
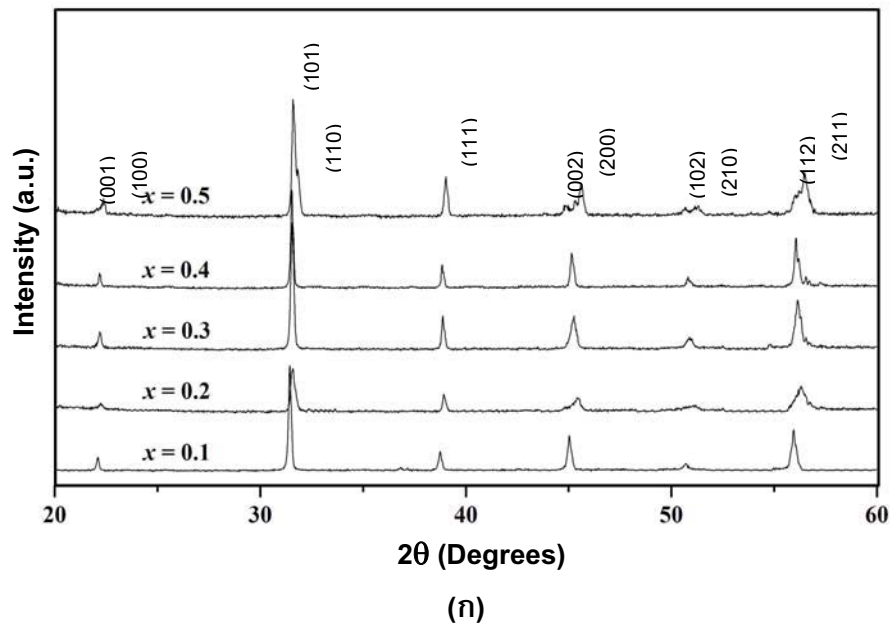
<sup>1</sup> ค่าความถูกต้องของความหนาแน่น  $\pm 0.05$  กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร

<sup>2</sup> ค่าความถูกต้องของน้ำหนักที่สูญเสีย  $\pm$  ร้อยละ 0.1

<sup>3</sup> ค่าความถูกต้องของขนาดเกรน  $\pm 0.05$  ไมโครเมตร

#### 4.4.3 ผลการตรวจสอบเฟสของเซรามิก PMN-PT

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



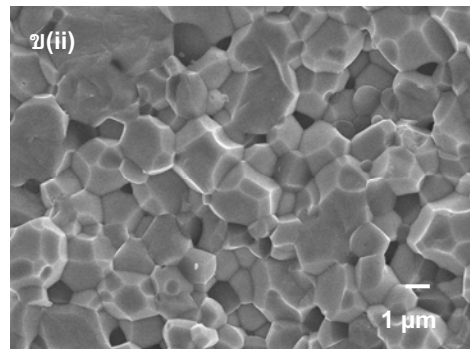
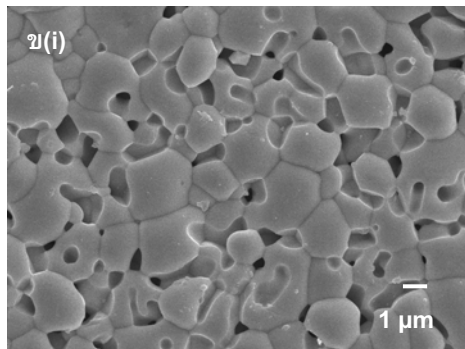
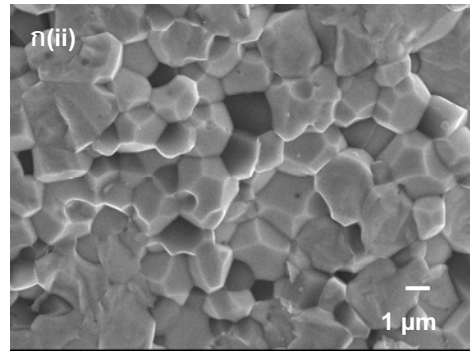
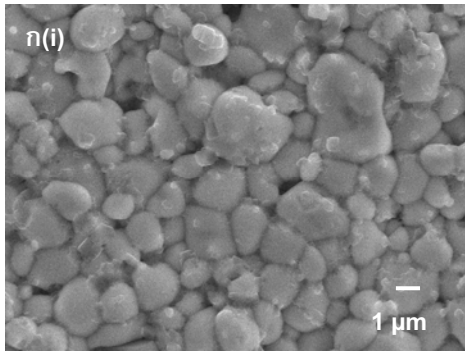
**รูป 4.20** รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ และผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 1100/1200 °ซ และ (ข) 1150/1200 °ซ นาน 2 ชั่วโมง

จากรูป 4.20 (ก) และ (ข) จะเห็นว่าเซรามิกที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูง โดยไม่ปรากฏเฟสของสารแปลกปลอมให้เห็น นอกจากนี้เซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอนทั้งที่อุณหภูมิ 1100/1200 °ซ และ 1150/1200 °ซ นาน 2 ชั่วโมงนั้น จะมีการเปลี่ยนแปลงเฟสที่คล้ายคลึงกัน นั่นคือ เซรามิกที่องค์ประกอบ  $x = 0.1$  และ  $0.2$  นั้นจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์คล้ายกับ

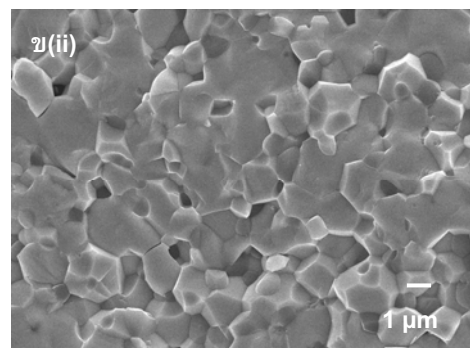
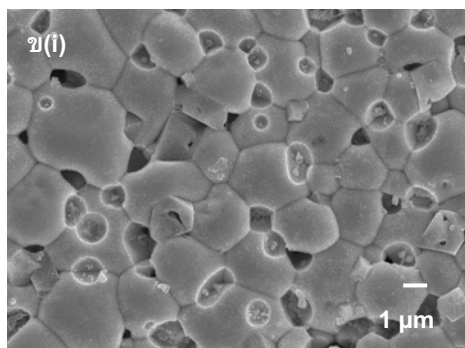
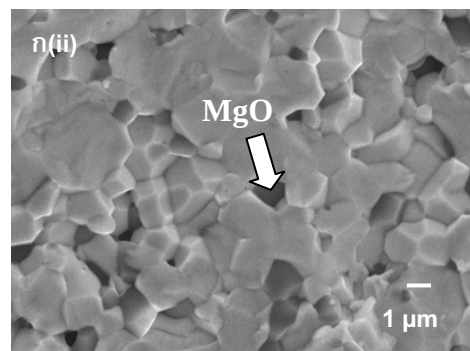
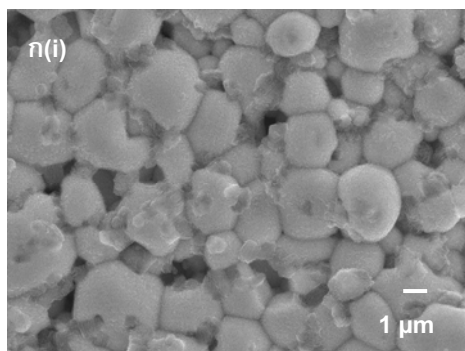
ข้อมูลของสาร PMN สูตร  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 81-865 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก ส่วนเซรามิกที่องค์ประกอบ  $x = 0.4$  และ  $0.5$  นั้นจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สอดคล้องกับข้อมูลของสาร PT สูตร  $\text{PbTiO}_3$  ในแฟ้มข้อมูล JCPDS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

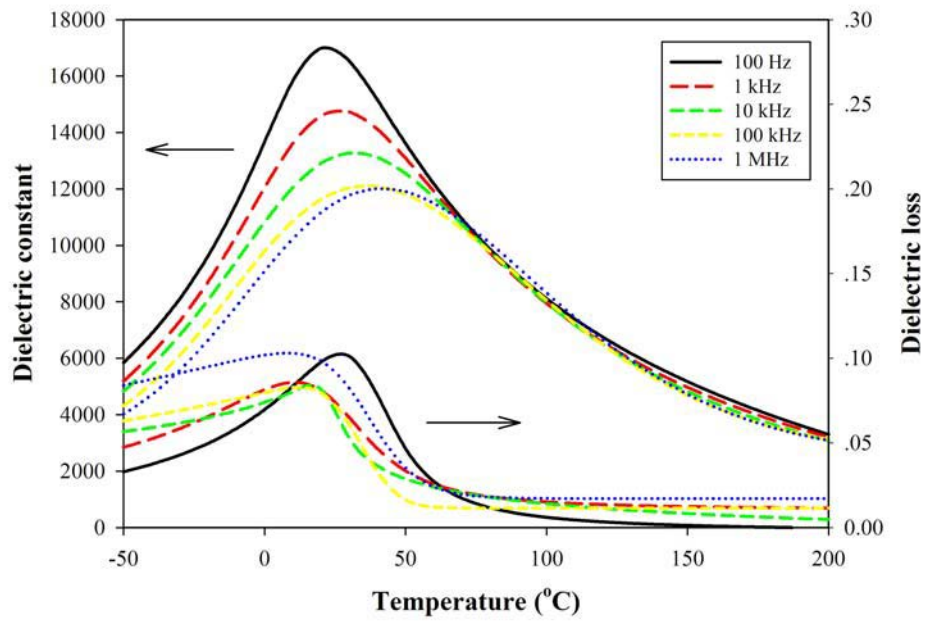
#### 4.3.5 ผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ PMN-PT

เซรามิก 0.9PMN-0.1PT และ 0.7PMN-0.3PT เมื่อนำมาทำการศึกษาศักยภาพสมบัติไดอิเล็กทริกที่ความถี่ในช่วง 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) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาขึ้นเตอรครั้งแรกสูงขึ้น แต่ลักษณะของกราฟเป็นไปในทิศทางเดียวกัน นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการเผาขึ้นเตอรทั้งสองเงื่อนไขก็มีค่าสูงขึ้นเมื่อความถี่สูงขึ้นเช่นเดียวกันกับค่าความสูญเสียทางไดอิเล็กทริกก็มีแนวโน้มที่สูงขึ้นด้วย ในขณะที่เมื่อเพิ่มปริมาณสาร PT พฤติกรรมของสมบัติไดอิเล็กทริกจะเป็นแบบปกติคือไม่ขึ้นอยู่กับความถี่ และลักษณะของกราฟจะมีความแคบมากขึ้น เนื่องจากว่าสาร PT นั้นมีพฤติกรรมเป็นแบบเฟอร์โรอิเล็กทริกปกติ นอกจากนี้ สารเซรามิก 0.9PMN-0.1PT ที่ผ่านการเผาขึ้นเตอร 1100/1200 °ซ จะมีพีคของค่าไดอิเล็กทริกแค่พีคเดียว ในขณะที่เซรามิก 0.9PMN-0.1PT ที่ผ่านการเผาขึ้นเตอร 1150/1200 °ซ จะมีอยู่ 2 พีค คือที่อุณหภูมิประมาณ 30 °ซ ซึ่งมีความสูงมากกว่าอีกพีคที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 50 °ซ ซึ่งเกิดมาจากความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของสารในบริเวณเล็กๆทำให้เกิดโครงสร้างที่เรียกว่า core-shell เกิดขึ้น การเกิดลักษณะนี้มีความคล้ายคลึงกันกับสารในระบบ BT และอีกสาเหตุหนึ่งน่าจะมาจากกระบวนการเผาขึ้นเตอรที่ต้องผ่านอุณหภูมิสูง 2 ครั้ง สำหรับสารเซรามิก 0.7PMN-0.3PT จะมีพฤติกรรมของสมบัติไดอิเล็กทริกแบบผสมกันระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และที่สัดส่วนนี้ของสารจะอยู่ที่บริเวณ MPB จึงเกิดการผสมกันของโครงสร้างและสมบัติไดอิเล็กทริกขึ้น นอกจากนี้จะสังเกตเห็นได้ว่า มีพีคขนาดเล็กเกิดขึ้นที่อุณหภูมิห้องด้วย ซึ่งอธิบายได้ว่าเกิดมาจากการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบฮีดรัลไปเป็นเททระโกนอล เมื่อมีปริมาณ Ti น้อยๆ แต่อย่างไรก็ตาม ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกทั้ง 2 อัตราส่วนที่ผ่านการเผาขึ้นเตอรแบบสองขั้นตอนมีค่าสูงกว่าค่าไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการเผาแบบขั้นตอนเดียว

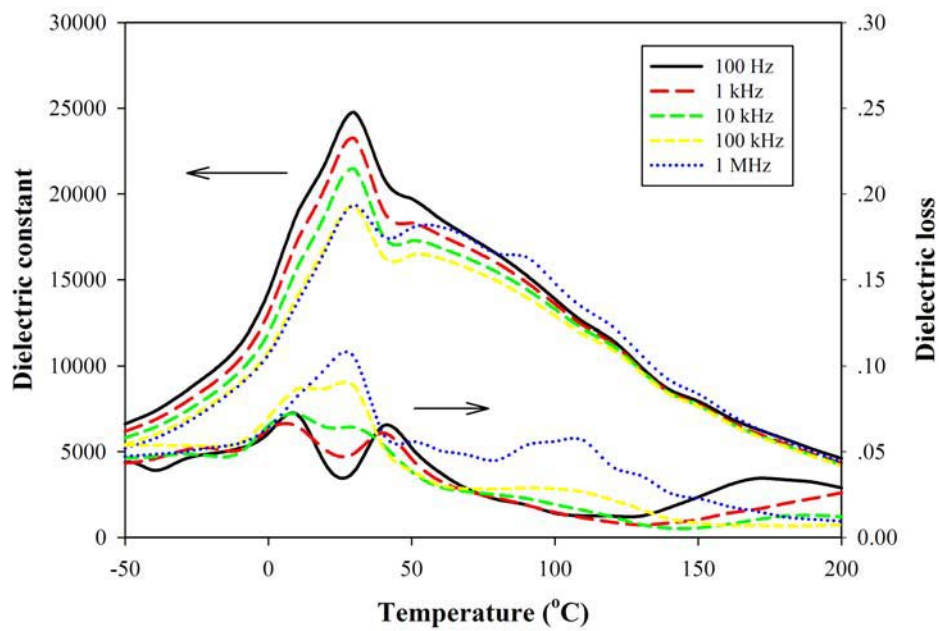
**ตาราง 4.2** สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.9PMN-0.1PT และ 0.7PMN-0.3PT ที่ผ่านการเผาขึ้นเตอรแบบสองขั้นตอน

| $T_1/T_2$<br>(°ซ นาน 2 ชั่วโมง) | ปริมาณ PT<br>(x) | $T_m$<br>(°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                |



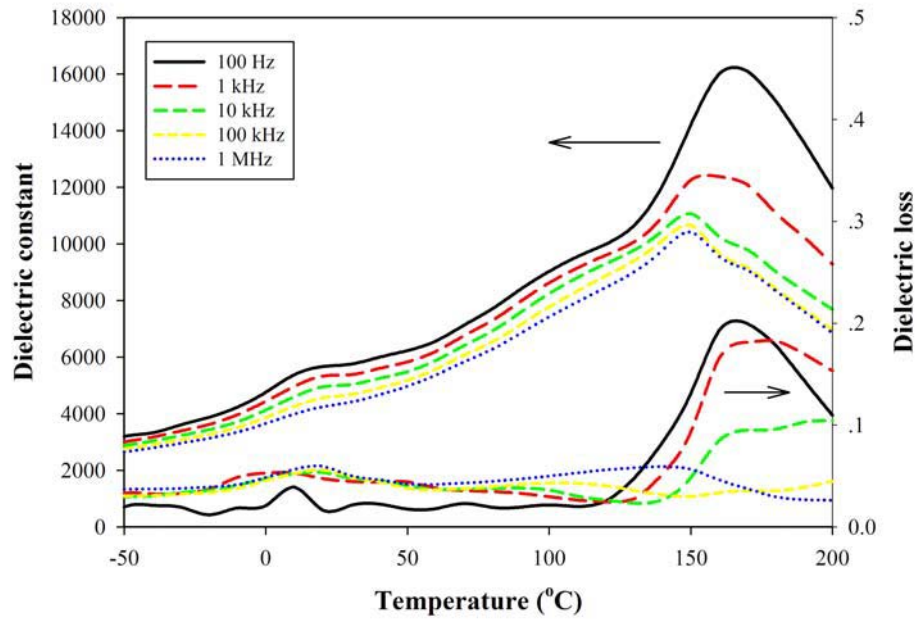


(ก)

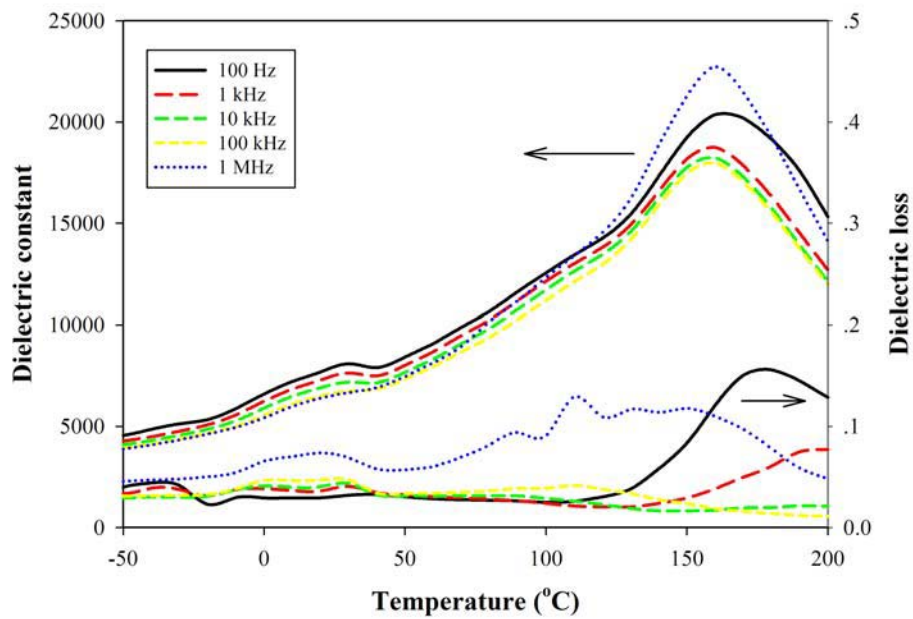


(ข)

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 ที่ผ่านการเผาขึ้นเตอร้ด้วยอุณหภูมิ (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  $\text{PbTiO}_3$  Ceramics Prepared under various Sintering Conditions," ในงานวิชาการ The 7<sup>th</sup> Asian Meeting on Ferroelectricity and 7<sup>th</sup> 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](http://www.elsevier.com/locate/jallcom)



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

R. Wongmaneerung<sup>a,\*</sup>, R. Yimnirun<sup>b</sup>, S. Ananta<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

<sup>b</sup> 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  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  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  $\text{PbO}$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [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  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  is reacted with an appropriate proportion of  $\text{PbO}$ , 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  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  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:  $\text{PbO}$  (JCPDS file no. 77-1971),  $\text{MgO}$  (periclase: JCPDS file no. 71-1176) and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (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  $\mu\text{m}$ . First, two intermediate phases of magnesium niobate:  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  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  $\text{PbO}$  was then added to the  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  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,  $I_{\text{per}}$  refers to the intensity of the perovskite (110) peak and  $I_{\text{pyr}}$  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](mailto:re_nok@yahoo.com) (R. Wongmaneerung).



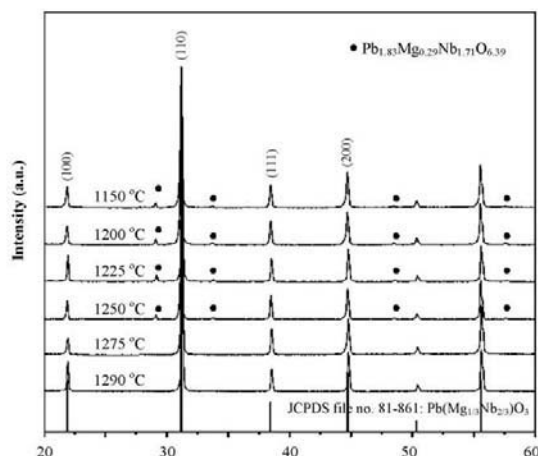


Fig. 1. XRD patterns of the columbite-route PMN ceramics sintered at various temperatures.

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

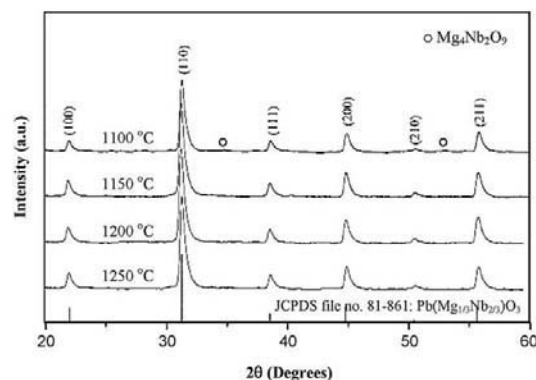


Fig. 2. XRD patterns of the corundum-route PMN ceramics sintered at various temperatures.

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  $\text{PbO}$  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 <sup>a</sup> (%) | Pyrochlore phase <sup>a</sup> (%) | Relative density <sup>b</sup> (%) |
|-------------------|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 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                             |

<sup>a</sup> The estimated precision of the perovskite and pyrochlore phase is  $\pm 0.1\%$ .

<sup>b</sup> The estimated precision of the density is  $\pm 0.1\%$ .

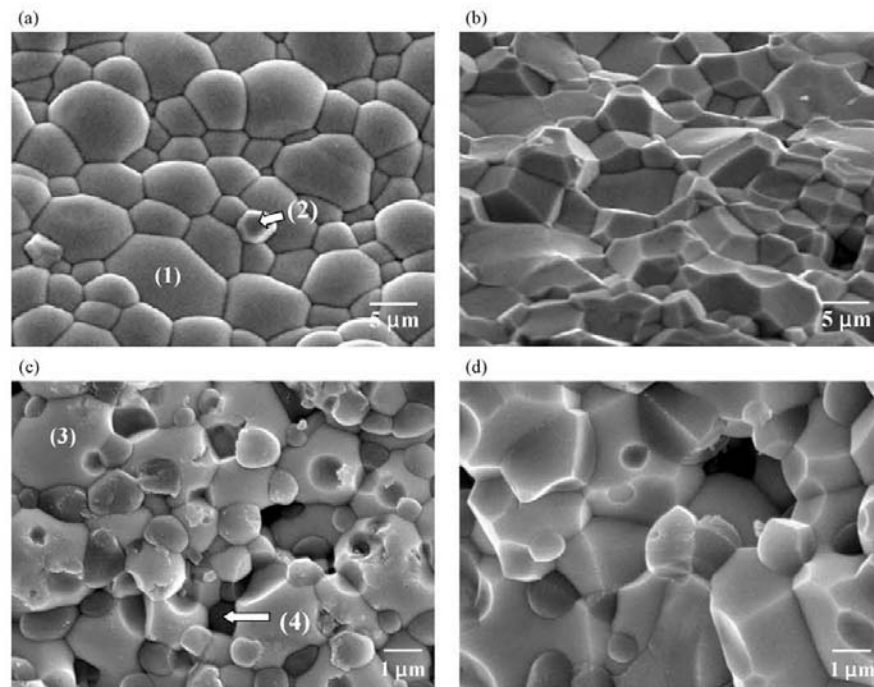


Fig. 3. SEM micrographs of (a) as-sintered and (b) fracture surfaces for columbite-route PMN ceramics, (c) as-sintered and (d) fracture surfaces for corundum-route PMN ceramics with maximum bulk density.

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  $\mu\text{m}$  and 0.8–2.3  $\mu\text{m}$  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

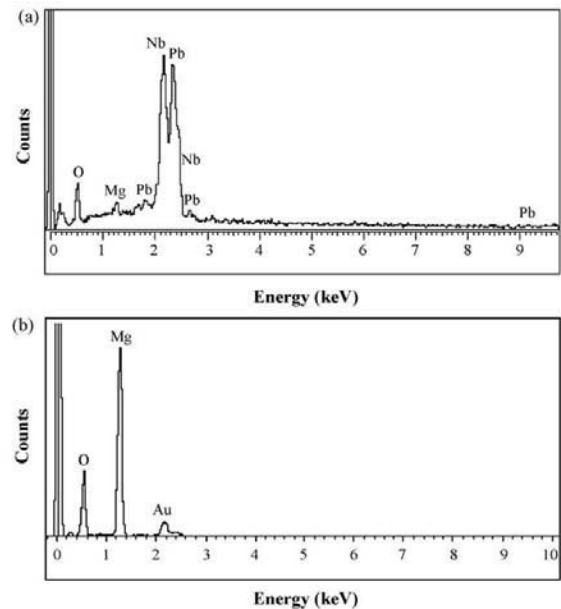


Fig. 4. EDX analysis of (a) the pyrochlore phase and (b) the MgO phase from both PMN ceramics (some spectra indexed as Au come from coated electrode).

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.

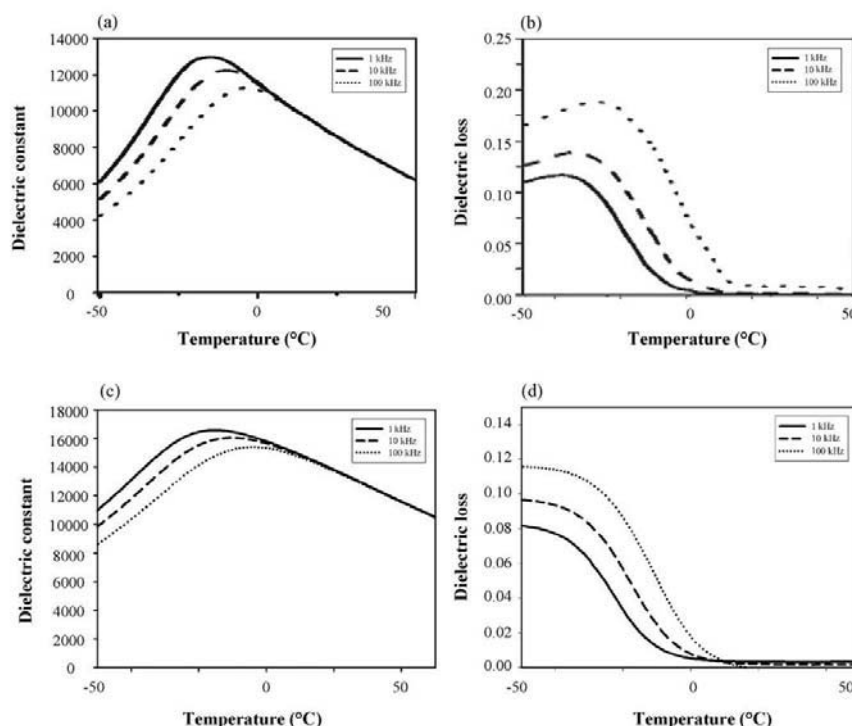
| Sample from                  | Lejeune and Boilot [8]    | Liou et al. [45]     | Han and Kim [46]              | This work | This work |
|------------------------------|---------------------------|----------------------|-------------------------------|-----------|-----------|
| Processing                   | 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 ( $\mu m$ )       | 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  $\mu m$  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 ( $\epsilon_r$ ) and (b) dielectric loss ( $\tan \delta$ ) for the columbite-route PMN ceramic, (c) dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) 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 ( $\gamma$ ) | Diffuseness parameter ( $\delta$ ) |
|-------------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|------------------------|----------------------|--------------------------|------------------------------------|
| 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                              |

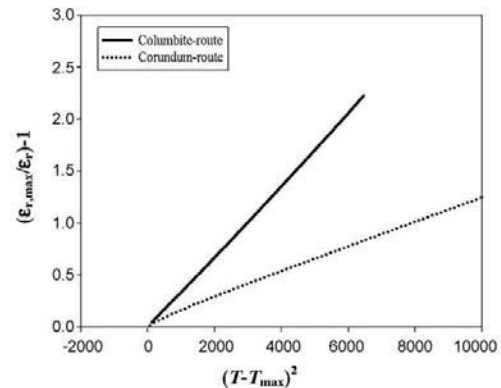
temperature range from –50 to +50 °C as shown in Fig. 5. In general, the typical relaxor behavior [36,37] with the characteristic dispersive frequency dependence of the dielectric maxima has been observed in both PMN samples. The dielectric constant ( $\varepsilon_r$ ) and dielectric loss ( $\tan \delta$ ) 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  $\gamma$  is the expression of the degree of dielectric relaxation in the relaxor ferroelectric materials and  $\delta$  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 ( $\gamma$  and  $\delta$ ). 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  $\delta$  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.

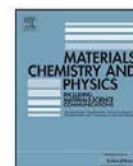
#### Acknowledgements

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<sup>a</sup>, R. Yimnirun<sup>b</sup>, S. Ananta<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

<sup>b</sup> 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  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  is formed first, followed by its reaction with  $\text{PbO}$  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  $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  [13] or “corundum”  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  [14] have been introduced instead of  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ . 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](mailto: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 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Aldrich, 99% purity) with an average particle size of 3–5 μm. A corundum B-site precursor route [16] employing intermediate phase of Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> was adopted for the preparation of PMN powders. In this method, MgO and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were reacted at 1050 °C for 4 h with heating/cooling rates of 10 °C min<sup>-1</sup> to form Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> [17,18], prior to reaction with PbO at 950 °C for 1 h with heating/cooling rates of 30 °C min<sup>-1</sup> [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<sup>-1</sup> applied. Three sets of the first sintering temperature (*T*<sub>1</sub>) were designed for the two-stage sintering case: 1025, 1050 and 1075 °C. Variation of the second sintering temperature (*T*<sub>2</sub>) 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<sup>-1</sup>.

## 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<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 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 weigh 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<sub>1.86</sub>(Mg<sub>0.24</sub>Nb<sub>1.76</sub>)O<sub>6.5</sub> (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 Pb<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Pb<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, and Pb<sub>1.83</sub>Nb<sub>1.71</sub>Mg<sub>0.29</sub>O<sub>6.39</sub> 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 Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> precursor is a better precursor to get rid of the unwanted pyrochlore phase, probably due to the better chemical reactivity between PbO and Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

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*<sub>p</sub> and *I*<sub>m</sub> 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

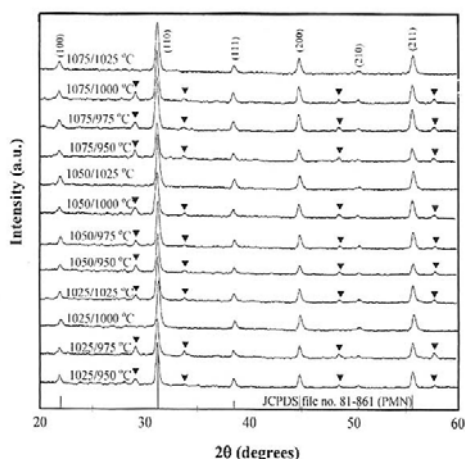


Fig. 1. XRD patterns of PMN ceramics doubly sintered at various conditions.



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

| $T_1$ (°C) | $T_2$ (°C) | Perovskite phase <sup>a</sup> (wt%) | Relative density <sup>b</sup> (%) | Grain size range (mean) <sup>c</sup> (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])                |

<sup>a</sup> The estimated precision of the perovskite phases is  $\pm 1\%$ .

<sup>b</sup> The estimated precision of the density is  $\pm 1\%$ .

<sup>c</sup> 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(i)), 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  $\text{PbO}$ -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                                                        |



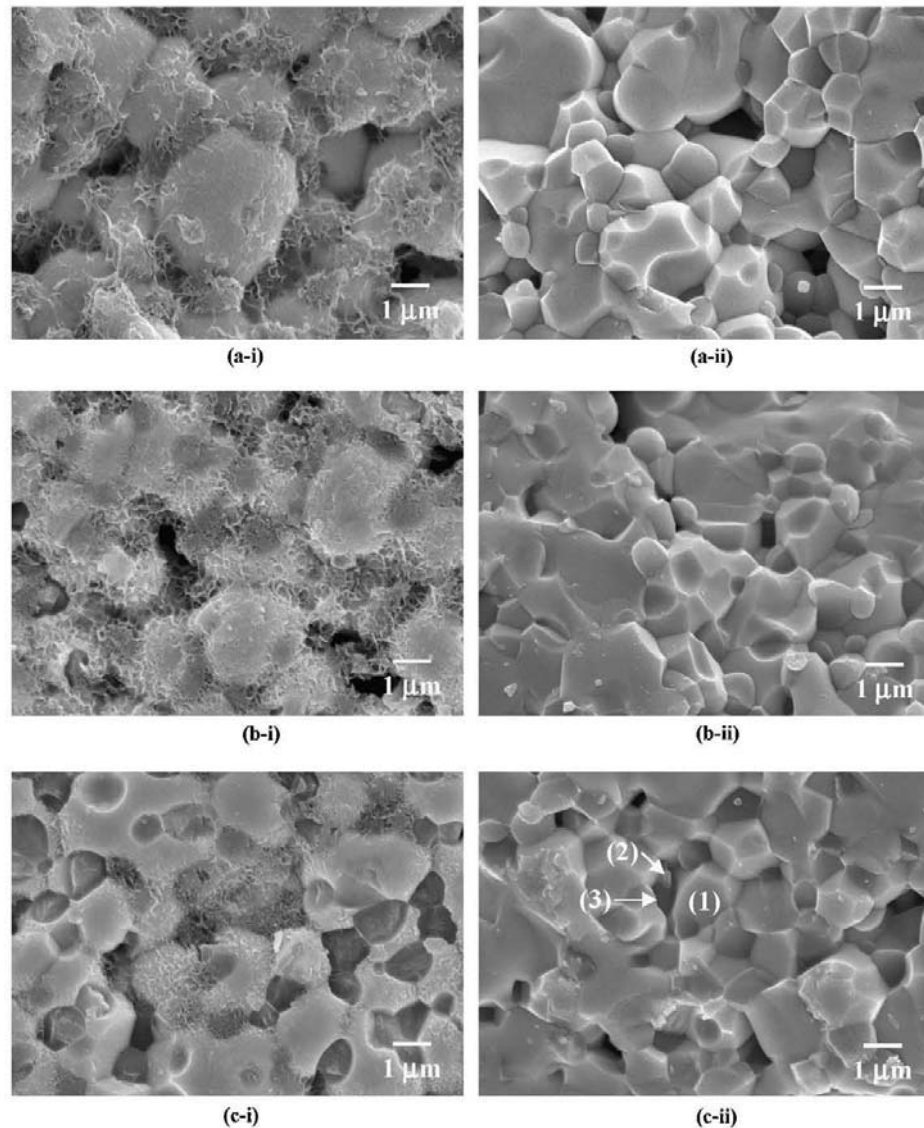


Fig. 2. SEM micrographs of as-fired (i) and fracture surfaces (ii) of PMN ceramics doubly sintered at (a) 1025/1000 °C, (b) 1050/1025 °C and (c) 1075/1025 °C, for constant dwell time of 1 h at each stage.

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  $-18^\circ\text{C}$ , 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  $\mu\text{m}$ , 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  $\mu\text{m}$ , 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

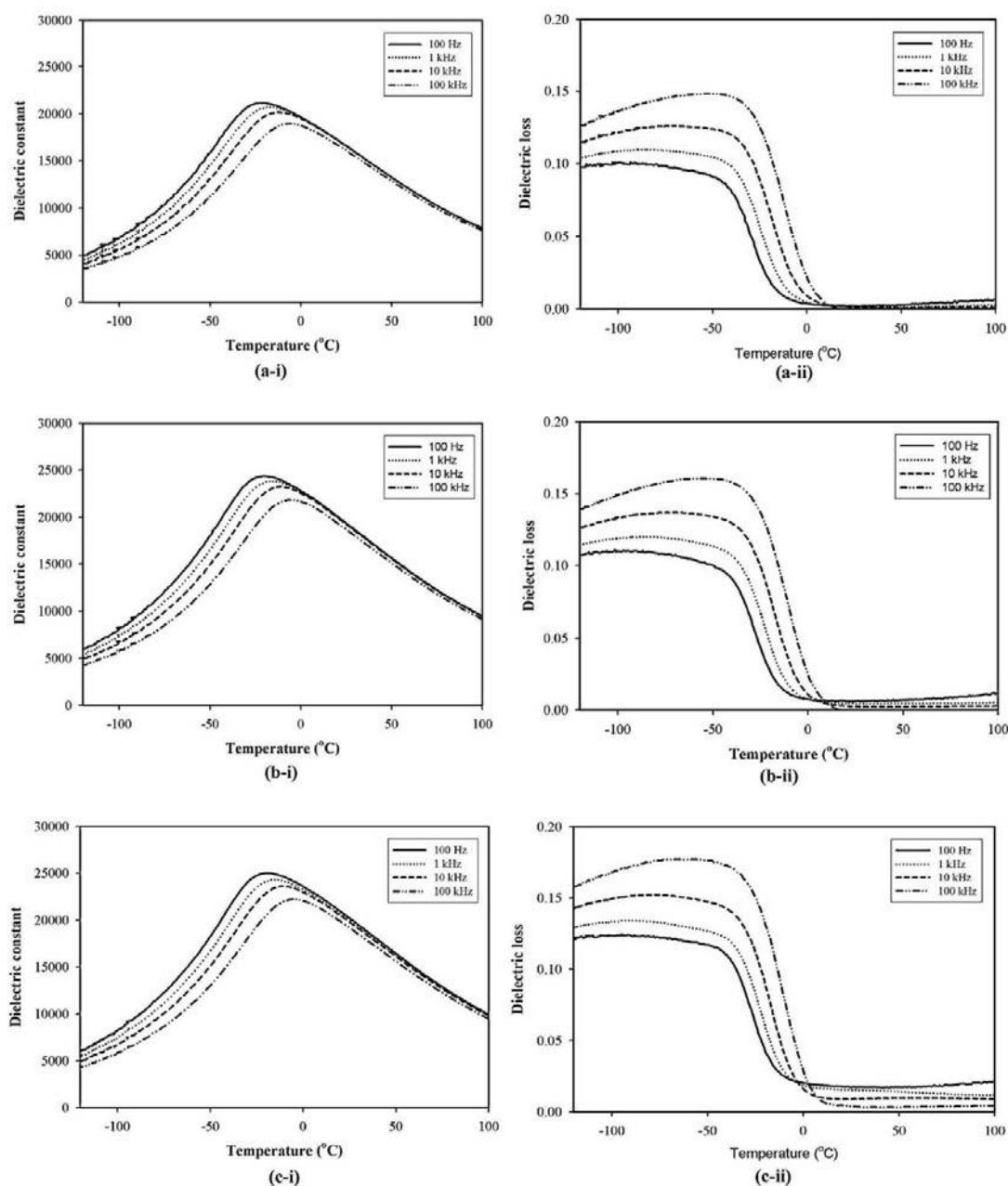


Fig. 3. Variation with temperature of: (i) dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and (ii) dielectric loss ( $\tan \delta$ ) for PMN ceramics doubly sintered at: (a) 1025/1000 °C, (b) 1050/1025 °C and (c) 1075/1025 °C, for constant dwell time of 1 h at each stage.

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 ( $\gamma$ ) using the expression  $(\epsilon_{r,\max}/\epsilon_r) - 1$  versus  $(T - T_{\max})^2$ . The value of  $\gamma$  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  $\gamma$  is extracted from those plots by fitting a linear equation. The values of  $\gamma$  for all doubly sintered corundum-route PMN samples are generally very similar (varying between 1.66 and 1.79),