



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก
และวัสดุที่เกี่ยวข้อง

**“Phase transformation behavior in ferroelectric and
related materials”**

โดย รองศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิจนากุล

กรกฎาคม 2551

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก
และวัสดุที่เกี่ยวข้อง

“Phase transformation behavior in ferroelectric and
related materials”

โดย

รองศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิณากุล
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของนักวิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้า ขอขอบพระคุณ สำนักงานสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่สนับสนุนให้ทุนการวิจัย ในโครงการพฤติกรรมเปลี่ยนเฟสในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกและวัสดุที่เกี่ยวข้อง “Phase transformation behavior in ferroelectric and related materials” โครงการนี้สำเร็จลุล่วงได้ ด้วยการสนับสนุนและความร่วมมือจากหลายฝ่าย ทั้งอาจารย์ นักวิจัย และนักศึกษา ทำให้เกิดผลงานวิจัย ดังที่ปรากฏ

ขอขอบคุณ Dr. Stave J. Milne (Institute for Materials Research, University of Leeds, Leeds, UK) Dr.Xiaoli Tan และ Dr. David P. Cann (Materials Science and Engineering Department Iowa State University, USA) ที่ได้อนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือวัด ค่าทางไฟฟ้า และความร้อน

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กมลพรรณ เพ็งพัฑ และ ดร.สุขุม อีสรัมย์ ที่ได้ให้ความร่วมมือด้านการวิจัย และ ขอขอบคุณ คุณดวงพร เล็กสวัสดิ์ ที่ได้อำนวยความสะดวก ด้านธุรการต่างๆ

สุดท้าย ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ทวี ดันชมศิริ ที่ได้สนับสนุนในการใช้ เครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ ในศูนย์ร่วมวิจัยเซรามิกประยุกต์ และสนับสนุนค่าใช้จ่ายบางส่วนใน โครงการ รวมทั้งให้ข้อคิด ข้อเสนอแนะต่างๆ

รองศาสตราจารย์ ดร.กอบวุฒิ รุจิณากุล

Abstract

In this research project, many ferroelectric ceramics were fabricated. Effects of sintering addition, dopants, and fabrication processing on the phase transition and properties of these materials have been investigated. Brief results are given as in the following.

For $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{ZrO}_3$ ceramics, we found that excess PbO has a strong effect on their phase transitions and the electrical properties. The experimental results also suggested that 1 wt% excess PbO is the optimal level to obtain the best properties.

The effects of the Al_2O_3 nanoparticles on phase transition and mechanical properties of $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{ZrO}_3$ ceramics have been investigated. The hardness of the materials tended to improve with the addition of the nanoparticles. The addition also produced the formation of Pb and O ion vacancies, resulted in the changes of transition temperatures.

New materials such as $(1-x)\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3-x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.487}\text{Na}_{0.487}\text{La}_{0.017}\text{TiO}_3$:- BaTiO_3 , $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{KNbO}_3$ and $x(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.2-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$, were synthesized. It was observed that $x(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.2-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics exhibits a very high relative permittivity of 49 800 (at 10 kHz) for the composition at $x=0.10$. In addition, doping of some element such as Sr into these materials also have a significant effect on the phase transition behavior.

Influences of fabrication processing on phase transition and properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $-0.2\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics have been investigated. Annealing for $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics resulted in a shift in the dielectric maximum temperature, a strong enhancement of remanent polarization, and a dramatic increase in the relative permittivity. Further, method of preparation such as columbite method have a significant effect on many properties for $0.2\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramic.

Composites of PbTiO_3 / epoxy and $(\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3)$ / polyethylene/ graphite were fabricated. Properties of these composites were found to depend on the properties of their matrix and filler

Finally, selected ferroelectric material such as $(\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3)$ ceramics have been applied to be ultrasonic scaler.

บทคัดย่อ

งานวิจัยครั้งนี้ ได้เตรียมเซรามิกเพอร์โรอิเล็กทริกหลายชนิดด้วยกัน และได้ทำการศึกษาผลของตัวเติม สารเจือ และกระบวนการเตรียมที่มีต่อการเปลี่ยนเฟสและสมบัติต่างๆ ในวัสดุที่เตรียมขึ้น ซึ่งผลของการวิจัยโดยย่อเป็นดังนี้

ในกรณี เซรามิก $Pb_xBa_{1-x}ZrO_3$ พบว่า PbO ที่เติมสารเกิน มีผลอย่างมากต่อการเปลี่ยนเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของสารนี้ ผลการทดลองยังบ่งชี้ว่า 1% โดยน้ำหนักของ PbO ส่วนเกินจะทำให้ได้เซรามิกที่มีสมบัติดีที่สุด

ได้ศึกษาผลของ Al_2O_3 ที่มีขนาดนาโนเมตรต่อการเปลี่ยนเฟสและสมบัติเชิงกลในเซรามิก $Pb_xBa_{1-x}ZrO_3$ พบว่า Al_2O_3 ที่เติมช่วยเพิ่มค่าความแข็งของวัสดุ อีกทั้งยังก่อให้เกิดช่องว่างไอออนของ Pb และ O ซึ่งมีผลต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส

ได้สังเคราะห์วัสดุใหม่ เช่น $(1-x)PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3-xBaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$, $Bi_{0.487}Na_{0.487}La_{0.017}TiO_3:-BaTiO_3$, $(1-x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-xKNbO_3$ และ $x(Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-(0.2-x)Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.8Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3)$, ซึ่งพบว่าเซรามิกในชุด $x(Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-(0.2-x)Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.8Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3)$ แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่สูงมากๆ โดยมีค่า $relative\ permittivity = 49\ 800$ (ที่ความถี่ 10 kHz) สำหรับองค์ประกอบที่มี $x=0.10$. นอกจากนั้นแล้วยังได้ทำการศึกษาผลของสารเจือที่มีต่อสมบัติของวัสดุดังกล่าว โดยพบว่า ตัวสารเจือมีผลต่อพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟส

ได้ทำการศึกษาผลของกระบวนการเตรียมที่มีต่อการเปลี่ยนเฟสและคุณสมบัติของเซรามิก $Pb(Zr_{0.47}Ti_{0.53})O_3-xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ และ $0.2Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.8Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ พบว่าการอบอ่อนในเซรามิก $Pb(Zr_{0.47}Ti_{0.53})O_3-xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ยังผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (ณ ค่า $relative\ permittivity$ สูงสุด) ทำให้ค่า $remanent\ polarization$ เพิ่มขึ้นและ ยังผลให้เพิ่มค่า $relative\ permittivity$ นอกจากนั้นแล้ววิธีการเตรียมเช่นวิธี $columbine$ มีผลต่อสมบัติต่างๆ ของเซรามิก $0.2Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.8Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$

ได้ทำการสังเคราะห์ของผสมในระบบ $PbTiO_3/epoxy$ และ $(Pb_{0.88}Sr_{0.12}Zr_{0.54}Ti_{0.44}Sb_{0.02}O_3)/polyethylene/graphite$ พบว่าสมบัติต่างๆ ของของผสมขึ้นอยู่กับสมบัติของเฟสหลัก (ตัวขึ้นงานหลัก) และตัวเติม

ท้ายที่สุด ได้คัดเลือกเซรามิกที่มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าดี เช่น $(Pb_{0.88}Sr_{0.12}Zr_{0.54}Ti_{0.44}Sb_{0.02}O_3)$ มาประยุกต์ใช้ในเครื่องก่อกวน

การดำเนินงานในรอบปีที่ผ่านมา

การดำเนินของโครงการนี้ได้แบ่งออกเป็น 20 ส่วนย่อย ดังนี้

1. ผลของ PbO ต่อโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติเชิงกลของเซรามิก $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$

บทนำ

Lead zirconate, หรือ PbZrO_3 (PZ) เป็นส่วนประกอบในสถานะของแข็งของสารพวก PbZrO_3 – PbTiO_3 ที่กำลังได้รับความสนใจในการนำมาใช้ประโยชน์ในเชิงอุตสาหกรรม [1] ซึ่ง Sawaguchi และคณะ เป็นทีมแรกที่ระบุว่า Lead zirconate มีคุณสมบัติเป็นสาร antiferroelectric [2, 3] โดยที่อุณหภูมิห้องเฟสที่เป็น antiferroelectric (AFE) ของ PZ จะมีโครงสร้างแบบ orthorhombic [2] เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 236°C เฟสที่เป็น antiferroelectric นี้จะเปลี่ยนไปเป็นเฟสแบบ paraelectric (PE) และเปลี่ยนโครงสร้างจาก orthorhombic เป็น cubic [4] และมีรายงานว่าเฟสของ PZ จะยังคงเป็นเฟส ferroelectric ในช่วงอุณหภูมิแคบๆ ระหว่าง 230 – 233°C [5–8] และในตำแหน่งของไอออน Pb^{2+} ที่อยู่ระหว่างกลางของเฟส ferroelectric (FE) บางส่วนสามารถถูกแทนที่ด้วยไอออน Ba^{2+} ทำให้สามารถเพิ่มช่วงอุณหภูมิที่ PZ ยังคงมีเฟสเป็น ferroelectric ได้ด้วยปริมาณความเข้มข้นของ Ba [9–16] โดยการเปลี่ยนเฟสจาก AFE เป็น FE จะทำให้มีปริมาตรเพิ่มขึ้นมาก จึงทำให้วัสดุชนิดนี้มีคุณสมบัติเพียงพอในการนำไปใช้ทำเป็น high displacement electromechanical actuator

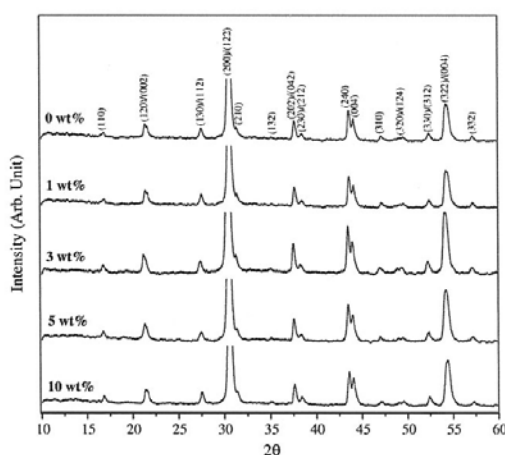
มีรายงานว่า การสูญเสีย PbO ในขณะการเผาจะส่งผลกระทบต่อ การเปลี่ยนเฟสของ $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ (PBZ) เนื่องจากความดันไอของ PbO จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อมีอุณหภูมิสูงกว่า 800°C [14–16] ซึ่งการระเหยกกลายเป็นไอของ PbO จะทำให้การเป็นปริมาณสารสัมพันธ์ของวัสดุชนิดนี้เปลี่ยนแปลงไปส่งผลให้มีสมบัติเปลี่ยนแปลงไปด้วยเช่นกัน ดังนั้นเพื่อที่จะชดเชยปริมาณ PbO ของชิ้นงานที่สูญเสียไป จึงมีการเติม PbO ในปริมาณที่มากเกินไปในกลุ่มของสารผสมขณะที่ทำการเตรียม [17–26]

ในช่วง 10 ปีที่ผ่านมา มีรายงานจำนวนมากที่กล่าวถึงผลการศึกษาปัจจัยที่มีผลกระทบต่อสมบัติของ PZ และ PBZ โดยเฉพาะการเปลี่ยนเฟส แต่โครงสร้างภายในและสมบัติเชิงกลของเซรามิก PBZ ซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญมากต่อการนำไปใช้ทำเป็น high displacement electromechanical actuator ก็ยังได้รับความสนใจน้อยมาก ในการทดลองครั้งนี้ จึงได้ศึกษาผลของ PbO ที่มากเกินไปในระดับต่างๆ ต่อโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติเชิงกลของเซรามิก $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ (PBZ2.5) ที่เตรียมได้โดยวิธีการละลายในสถานะของแข็ง แล้วทำการประเมินโครงสร้างภายใน การแน่นตัว สมบัติทางไดอิเล็กทริก และสมบัติเชิงกลของเซรามิก PBZ2.5 พร้อมทั้งการอภิปรายผลที่ได้

วิธีการทดลอง

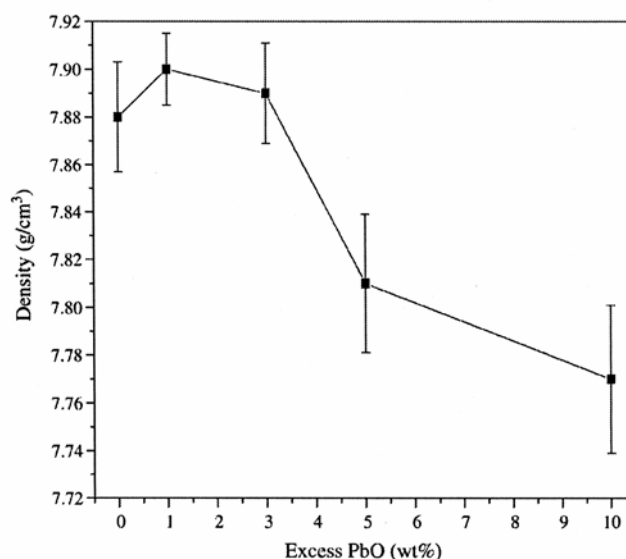
ผง $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ ที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้ได้ทำการเตรียมโดยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม โดยการชั่งวัตถุดิบ PbO , ZrO_2 และ BaCO_3 แล้วผสมโดยการ ball mill เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ด้วยเม็ดบดที่ทำจาก zirconia และใช้ acetone เป็นตัวกลางในการแขวนลอย หลังจากอบแห้งและร่อนผ่านตะแกรงแล้ว นำผงที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยผงตัวอย่างที่นำมาเผาแคลไซน์ในการทดลองครั้งนี้จะมีปริมาณของ PbO ที่มากเกินไปในปริมาณ 0, 1, 3, 5 และ 10wt% ตามลำดับ ผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วจะนำมาบดอีกครั้งด้วย ball milling เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยเติมสารให้ความเหนียวผสมเข้าไปด้วยในปริมาณ 1wt% นำมาอบให้แห้ง แล้วร่อนผ่านตะแกรง นำผงที่ได้ไปอัดเป็นเม็ด ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 15 mm ด้วย isostatic pressing ที่ความดัน 80 MPa จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และเพื่อที่ลดการสูญเสียตะกั่วเนื่องจากการระเหยให้มันน้อยที่สุด จะทำการเผาซินเตอร์ในบรรยากาศที่เป็น PbO โดยการใช้ PZ เป็นสารรอง หลังการเผาซินเตอร์แล้วทำการศึกษาโครงสร้างภายในของชิ้นงานตัวอย่างโดยใช้กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด การศึกษาถึงเฟสที่เกิดขึ้นของผงตัวอย่างหลังการเผาแคลไซน์และชิ้นงานตัวอย่างหลังการเผาซินเตอร์จะใช้วิธี X-ray ความหนาแน่นจะหาจากกฎของอาร์คิมิดีส ในการวัดค่าไดอิเล็กทริกจะนำชิ้นงานตัวอย่างไปเคลือบทองบนผิวของชิ้นงานที่ขัดเรียบและสะอาดโดยการ sputter เพื่อให้เป็นขั้วไฟฟ้า แล้วทำการวัดที่ความถี่ 1 kHz ด้วยเครื่อง HIOKI 3532-50 ความแข็งของตัวอย่างในทุกเงื่อนไขจะทำการทดสอบแบบ Vicker microhardness ด้วยแรงกด 500 g และ Knoop microhardness ด้วยแรงกด 50 g เป็นเวลา 15 วินาที

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง



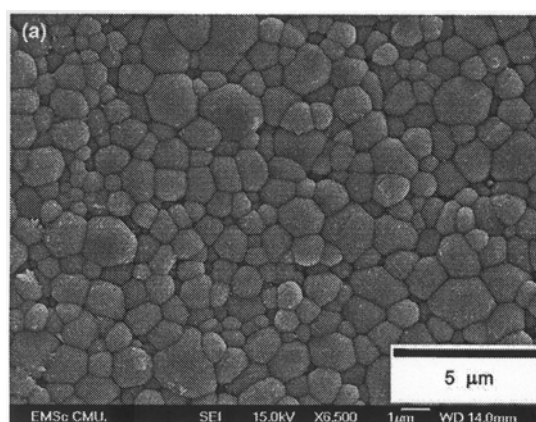
รูปที่ 1. ผลการวิเคราะห์ $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ ที่เติม PbO ด้วยปริมาณต่างๆ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

รูปที่ 1. แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงานตัวอย่างหลังการเผาซินเตอร์ ซึ่งจะเห็นว่าเฟสของทุกส่วนประกอบมีลักษณะเป็นเฟส perovskite orthorhombic ที่บริสุทธิ์ ที่สอดคล้องกับรายงานที่มีก่อนหน้านี้ [13-16]

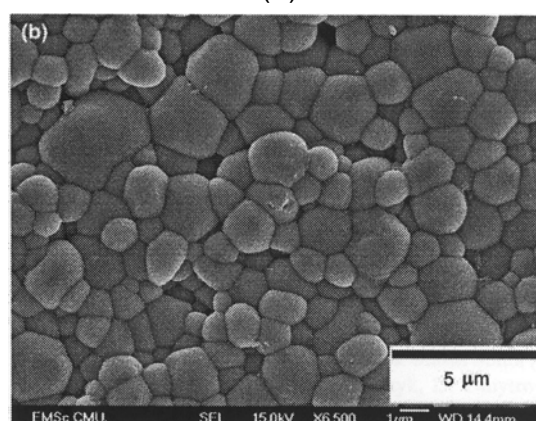


รูปที่ 2. ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานที่เติม PbO ด้วยปริมาณต่างๆ

รูปที่ 2. แสดงความหนาแน่นของเซรามิก PBZ2.5 ในฟังก์ชันของปริมาณ PbO จะเห็นว่าตัวอย่างที่มีปริมาณของ PbO 1wt% จะมีความหนาแน่นสูงที่สุดคือ 7.90 g/cm^3 และเมื่อในชิ้นงานตัวอย่างที่มีปริมาณของ PbO เพิ่มมากกว่า 1wt% จะมีความหนาแน่นลดลง โดยเป็นผลมาจากชิ้นงานมีการสูญเสีย PbO มากขึ้นทำให้มีความพรุนมากขึ้น แม้ว่าการมี PbO จำนวนมากจะทำให้เกิด liquid phase sintering ซึ่งน่าจะช่วยให้กระบวนการแน่นตัวดีขึ้น แต่การเกิดเฟสที่เป็นของเหลวของ PbO จำนวนมาก ในขณะการเผาซินเตอร์ จะทำให้ในระยะเริ่มต้นเกิดกระบวนการแน่นตัวอย่างรวดเร็ว แต่จะมีความหนาแน่นต่ำในระยะสุดท้าย เพราะจะมีรูพรุนเกิดขึ้นเนื่องจากการระเหยของ PbO ทำให้ชิ้นงานตัวอย่างมีความพรุนเพิ่มขึ้น โดยรูพรุนเหล่านี้จะไม่สามารถกำจัดให้หมดไปได้ โดยการการเผาซินเตอร์ในสถานะของแข็ง [18-19]



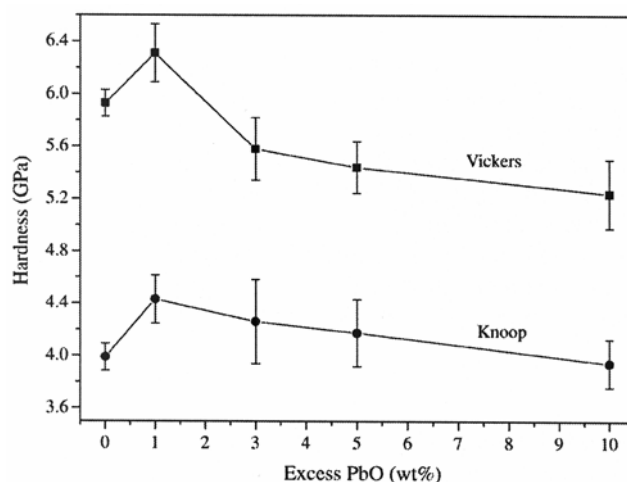
(ก)



(ข)

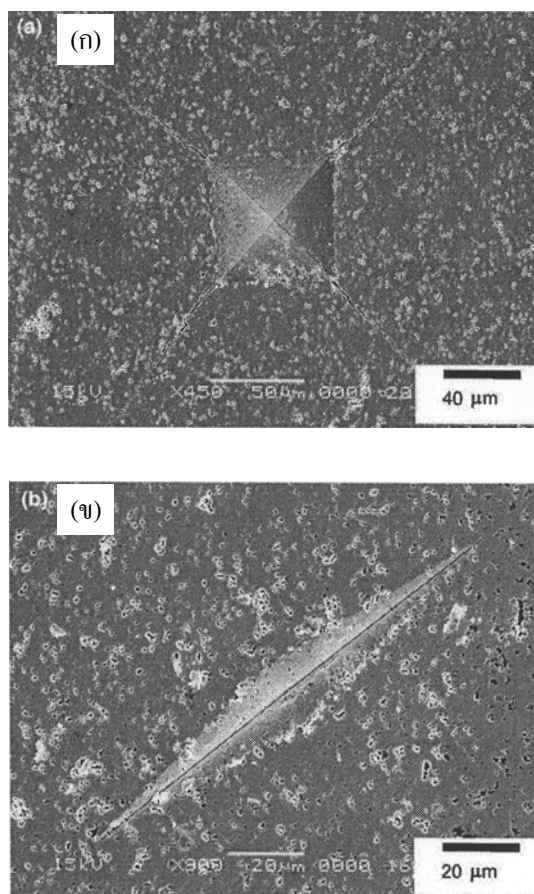
รูปที่ 3. รูปถ่าย SEM ของผิวชิ้นงานโดย (ก) ไม่มีการเติมผง PbO (ข) เติม PbO 3 wt%

รูปที่ 3. แสดงภาพพื้นผิวของเซรามิก PBZ2.5 ที่มีปริมาณ PbO ต่างกันที่ถ่ายได้จาก SEM ขนาดของเกรนเฉลี่ยที่หาได้จากวิธี intercept จะได้ขนาดของเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PBZ2.5 เมื่อเติม PbO ในปริมาณ 0 wt% เท่ากับ 0.5 ไมโครเมตร 1 wt% เท่ากับ 0.7 ไมโครเมตร 3 wt% เท่ากับ 0.8 ไมโครเมตร 5 wt% เท่ากับ 0.7 ไมโครเมตร และ 10 wt% เท่ากับ 0.7 ไมโครเมตร ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าการเติม PbO ในปริมาณที่มากเกินไปจะไม่มีผลต่อขนาดของเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PBZ2.5 แต่การกระจายขนาดของเกรนในตัวอย่างที่มีปริมาณของ PbO น้อย จะมีความสม่ำเสมอมากกว่าตัวอย่างที่มีปริมาณของ PbO มากกว่า ซึ่งเหมือนกับผลที่ได้ในเซรามิกที่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบอีกหลายๆ ระบบ [25, 26]

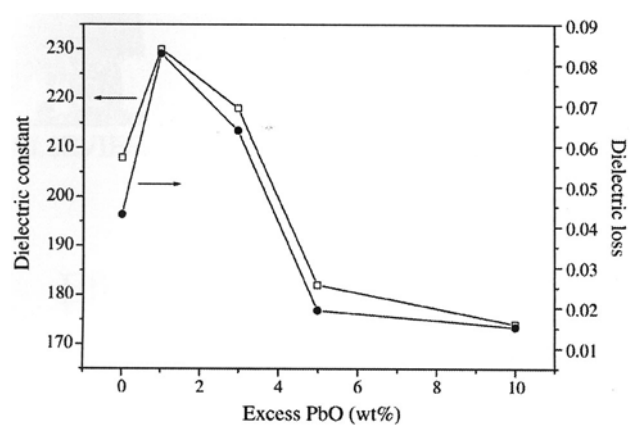


รูปที่ 4. ค่าความแข็งของชิ้นงานที่เติม PbO ปริมาณต่างๆ

รูปที่ 4. แสดง Vicker hardness และ Knoop hardness ของเซรามิก PBZ2.5 ในฟังก์ชันของปริมาณ PbO ซึ่งจะมีลักษณะคล้ายกับกรณีของความหนาแน่น คือ ตัวอย่างที่มีปริมาณของ PbO 1wt% จะมี Vicker hardness และ Knoop hardness สูงที่สุด แล้วจะมีค่าลดลงเมื่อตัวอย่างมีปริมาณของ PbO เพิ่มมากขึ้น โดยความแข็งของเซรามิกที่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบจะขึ้นอยู่กับหลายๆ ปัจจัย เช่น ส่วนประกอบทางเคมี การปรากฏของเฟสรอง ขนาดของเกรน ขนาดและจำนวนของรูพรุน [27] ในการทดลองครั้งนี้พบว่าขนาดของเกรนในแต่ละเงื่อนไขไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญและจากแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงานตัวอย่างหลังการเผาซินเตอร์ ก็ระบุว่าเฟสของทุกส่วนประกอบมีลักษณะเป็นเฟส perovskite orthorhombic ที่บริสุทธิ์ ดังนั้นการที่ตัวอย่างมีความแข็งลดลงจึงน่าจะเป็นผลมาจากการมีความพรุนเพิ่มขึ้น โดยภาพรอยกดแบบ Vicker และ Knoop ตามลำดับ ของตัวอย่าง PBZ ที่ขัดผิวให้เรียบแล้ว จะแสดงในรูปที่ 5.



รูปที่ 5. ภาพถ่าย SEM ของรอยกด โดย (ก) ใช้เครื่องกดแบบ Vicker (ข) ใช้เครื่องกดแบบ Knoop



รูปที่ 6. ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และความสูญเสียของชั้นงานที่เติม PbO ต่างๆ กัน

รูปที่ 6. แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ 1 kHz ของเซรามิก PBZ2.5 ในฟังก์ชันของปริมาณ PbO จะเห็นว่าปริมาณของ PbO ที่มากเกินไปจะมีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างมีนัยสำคัญ โดยตัวอย่างที่มีปริมาณของ PbO 1wt% จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุดคือ 230 แล้วจะมีค่าลดลงเมื่อตัวอย่างมีปริมาณของ PbO เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากเมื่อมีปริมาณของ PbO เพิ่มขึ้น จะมีความพรุนเพิ่มขึ้นทำให้ความหนาแน่นของตัวอย่างลดลง และเคยมีรายงานว่าเมื่อเติมปริมาณของ PbO ที่มากเกินไป มากกว่า 2.8 mol% จะทำให้มีสมบัติทางไฟฟ้าลดลง [28, 29] เพราะเมื่อมี PbO อยู่ที่ยอบเกรน อาจจะไปสนับสนุนให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกมีค่าลดลงได้ และจากผลการหาความหนาแน่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก Vicker และ Knoop hardness สามารถสรุปได้ว่า การเติม PbO ในปริมาณ 1wt% จะเป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PBZ2.5 มีค่าให้ดีขึ้น

สรุป

เซรามิก $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ ที่ถูกประดิษฐ์ขึ้นให้มีปริมาณ PbO ที่มากเกินไป ในปริมาณที่แตกต่างกัน แล้วทำการศึกษาถึงผลของปริมาณ PbO ที่มากเกินไปต่อสมบัติของเซรามิก พบว่าทุกส่วนประกอบของเซรามิกมีลักษณะเป็นเฟส perovskite orthorhombic ที่บริสุทธิ์ การทดลองนี้ยังเป็นครั้งแรกที่ได้แสดงผลของปริมาณ PbO ที่มากเกินไปต่อสมบัติเชิงกลของเซรามิก PBZ 2.5 จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า การเติม PbO ในปริมาณ 1wt% จะเป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PBZ2.5 มีค่าให้ดีขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] F.W. Ainger, in: Modern Oxide Materials, Academic Press, New York, 1972, p. 147.
- [2] E. Sawaguchi, G. Shirane, S. Hoshino, Phys. Rev. 83 (1951) 1078.
- [3] E. Sawaguchi, G. Shirane, Y. Takagi. J. Phys. Jpn. Soc. 6 (1951) 333.
- [4] S. Roberts, J. Am. Ceram. Soc. 33 (1953) 63.
- [5] L. Goulpeau, Sov. Phys. Solid St. 8 (1967) 1970.
- [6] V.J. Tennery, J. Am. Ceram. Soc. 49 (1966) 483.
- [7] B.A. Scott, G. Burns, J. Am. Ceram. Soc. 55 (1972) 331.
- [8] R.W. Whatmore, A.M. Glazer, J. Phys. C: Solid State Phys. 12(1979) 1505.
- [9] G. Shirane, Phys. Rev. 86 (1952) 219.
- [10] G. Shirane, S. Hoshino, Acta Cryst. 7 (1954) 203.
- [11] I.H. Ismailzade, O.A. Samedov, Phys. Status Solidi (a) 90 (1985) 445.

- [12] Z. Ujma, J. Handerak, M. Pawelczyk, D. Dmytrow, *Ferroelectrics* 129 (1992) 127.
- [13] K.H. Yoon, S.C. Hwang, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 17.
- [14] B.P. Pokharel, D. Pandey, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 3327.
- [15] B.P. Pokharel, D. Pandey, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 5364.
- [16] B.P. Pokharel, D. Pandey, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 2985.
- [17] R.L. Holman, R.M. Fulrath, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 5227.
- [18] A.I. Kingon, J.B. Clark, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 253.
- [19] A.I. Kingon, J.B. Clark, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 256.
- [20] E.R. Nielsen, E. Ringgaard, M. Kosec, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 1847.
- [21] B.M. Song, D.Y. Kim, S. Shirasaki, H. Yamamura, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 833.
- [22] Y.W. Nam, K.H. Yoon, *Mater. Res. Bull.* 33 (1998) 331.
- [23] M. Cerqueira, R.S. Nasar, E.R. Leite, E. Longo, J.A. Varela, *Ceram. Inter.* 26 (2000) 231.
- [24] M.C. Wang, M.S. Huang, N.C. Wu, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2002) 103.
- [25] A. Garg, D.C. Agrawal, *Mater. Sci. Eng. B-Solid* 56 (1999) 46.
- [26] L. Zhou, A. Zimmermann, Y. Zeng, F. Aldinger, *J. Mater. Sci.: Mater. Elec.* 15 (2004) 145.
- [27] K. Uchino, in: *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors*, Kluwer Academic, Boston, 1997.
- [28] F. Xia, X. Yao, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 247.
- [29] S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze, L.E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) 311.

2. การศึกษาสมบัติเชิงกลของวัสดุผสม PZT/Al₂O₃ ที่ทำการเตรียมโดยวิธีการผสม ออกไซด์ในสถานะของของแข็งอย่างง่าย

บทนำ

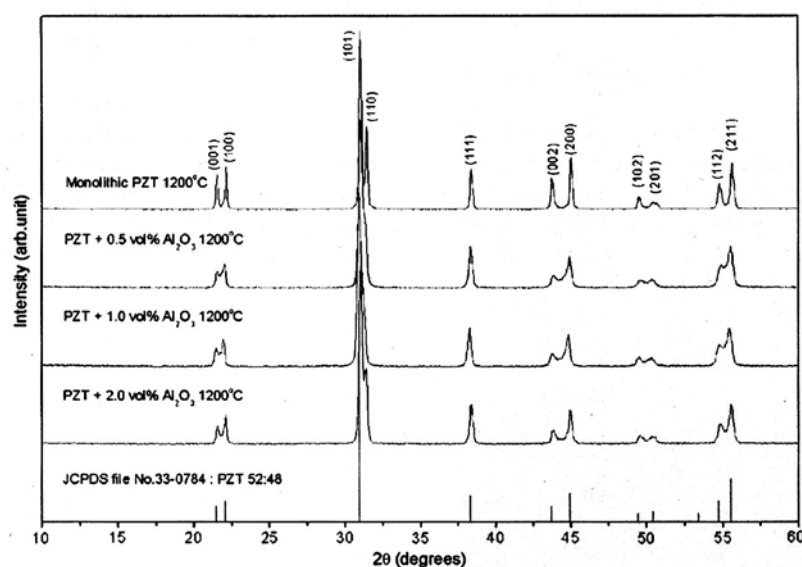
เซรามิก Lead zirconate titanate, Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT) เป็นวัสดุที่มีสมบัติไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม จึงนิยมนำมาใช้ทำเป็น sensor และ actuators [1] ซึ่งการที่ PZT มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงและมีสมบัติทางไพโซอิเล็กทริกที่ดี เพราะมีส่วนประกอบใกล้เคียงกับ morphotropic phase boundary (MPB) เมื่อทำการเตรียมโดยใช้อัตราส่วนของ PbZrO₃ ต่อ PbZrTiO₃ เป็น 1: 1 [2] วัสดุชนิดนี้จึงได้รับความสนใจศึกษามากมายอย่างยาวนาน [3] แต่ PZT มีสมบัติเชิงกล เช่น ความทนทานต่อการแตกหัก และความเหนียวต่ำ ทำให้ไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในงานที่ต้องรับกำลังและความเครียดสูงๆ ได้ เมื่อไม่นานมานี้มีรายงานว่า สมบัติเชิงกลของเซรามิกที่ใช้ในงานที่เกี่ยวข้องกับสมบัติเชิงกล ซึ่งพบว่าสามารถทำการปรับปรุงสมบัติเชิงกลได้โดยการเติมเฟสรองที่เป็นอนุภาคนาโนของ SiC [5] ซึ่งเรียกว่า “วัสดุผสมนาโน” และพบว่าในกรณีของวัสดุผสมนาโน PZT จะมีสมบัติเชิงกลที่ดี เมื่อเติม Al₂O₃ ในปริมาณ 1 vol% [4, 6, 7] แต่ไม่เคยมีรายงานถึงสมบัติของวัสดุผสมนาโน PZT เช่น สมบัติเชิงกลและโครงสร้างภายใน เมื่อทำการเติม Al₂O₃ ในปริมาณที่มากกว่า 1 vol% ในรายงานฉบับจึงได้ทำการศึกษาถึงสมบัติของวัสดุผสม PZT/Al₂O₃ เมื่อเติม Al₂O₃ ในปริมาณความเข้มข้นมากกว่าที่เคยรายงานมาก่อนหน้านี้

การทดลอง

ในการทดลองครั้งนี้ PZT บริสุทธิ์ และวัสดุผสมนาโน PZT/Al₂O₃ จะเตรียมด้วยวิธีผสม ออกไซด์ในสถานะของของแข็งอย่างง่าย โดยผสมผง PbO (99.9+%, Aldrich), ZrO₂ (99.9%, Aldrich) และ TiO₂ (99.9%, Aldrich) ใน isopropanol ด้วยเม็ดบดเซอร์โคเนีย นำผงผสมที่บดให้แห้งแล้วไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ 5 °C ต่อนาที จากนั้นนำไปผสมกับอนุภาคนาโน Al₂O₃ (มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 40 นาโนเมตร, Aldrich) เติม PVA 1% เป็นสารให้ความเหนียว แล้วนำไป ball mill ใน isopropanol เป็นเวลา 24 ชั่วโมง อบให้แห้ง แล้วร่อนผ่านตะแกรง นำผงที่ได้ไปอัดเป็นเม็ดด้วยความดัน 100 MPa แล้วนำไปเผาซินเตอร์ โดยเริ่มต้นใช้อัตราการขึ้นของอุณหภูมิ 1 °C ต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 550 °C เพื่อเผาไล่ PVA ออกให้หมด แล้วใช้อัตราการขึ้นของอุณหภูมิ 5 °C ต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 1200 °C แซ่เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในบรรยากาศของ PbO เพื่อให้มีการระเหยของตะกั่วออกจาก PZT น้อยที่สุด นำเม็ดเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้วไปหารูปแบบของเฟสด้วย X-ray diffraction (XRD) หาความหนาแน่นของชิ้นงานตัวอย่างโดยใช้หลักของอาคิมิติส การศึกษา

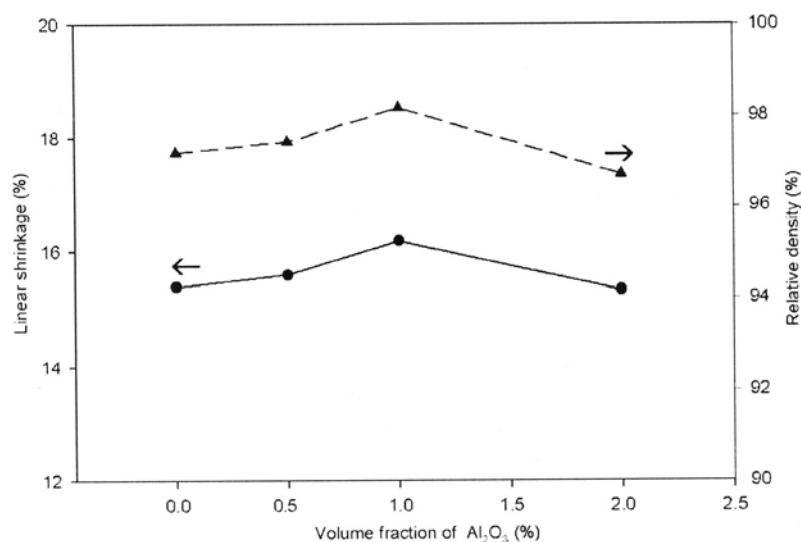
โครงสร้างภายในจะใช้กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และวัดสมบัติเชิงกลของชิ้นงานที่ขัดให้เรียบเงาแล้ว ด้วย Vickers microhardness tester ด้วยถ่วงมวล 0.2 - 1 กิโลกรัม เป็นเวลา 15 วินาที

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง



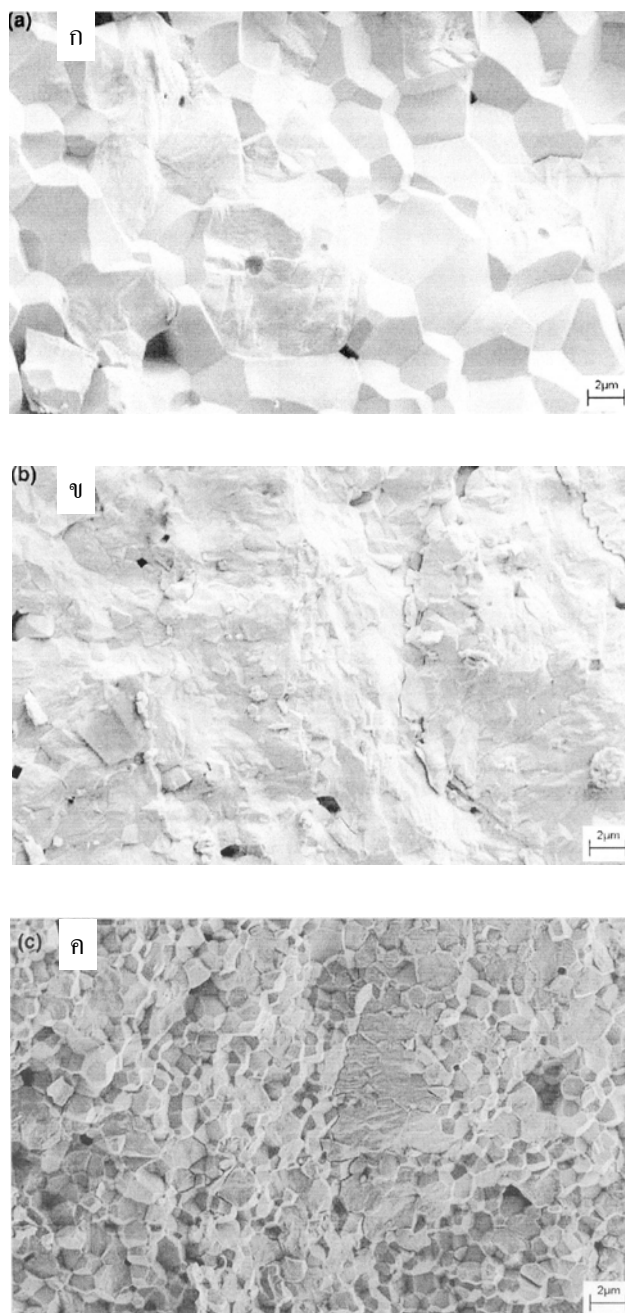
รูปที่ 1. ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงาน PZT ที่เติม Al_2O_3 ปริมาณต่างๆ

รูปที่ 1. แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ PZT บริสุทธิ์ และวัสดุผสมนาโน $\text{PZT}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งจะเห็นว่ามีเฟสเป็น perovskite ทั้งหมด เมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลของแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตาม JCPDS file No.33-0784 : PZT 52:48 โดยที่ไม่ปรากฏเฟสของอะลูมินา เพราะปริมาณของ Al_2O_3 ที่วัดได้โดยวิธีรังสีเอ็กซ์มีปริมาณน้อยมาก เป็นไปได้ที่เนื้อ PZT และอะลูมินาจะทำปฏิกิริยาทางเคมีกันในขณะที่ถูกเผาซินเตอร์ และการที่พีคของรังสีเอ็กซ์มีขนาดกว้างขึ้นก็น่าจะเป็นผลมาจากขนาดของอนุภาค พีคที่เกิดการแยกออกจากกันของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงว่า PZT มีเฟสเป็น tetragonal โดยการเติม Al_2O_3 ในปริมาณความเข้มข้นต่างๆ มีผลต่อการแยกออกจากกันของพีค XRD ที่เกิดขึ้นน้อยมาก ซึ่งจะต้องทำการทดลองต่อไป เพื่อหาเหตุผลมาอธิบายสิ่งที่เกิดขึ้น เช่น อาจจะเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณของสัดส่วนระหว่างเฟส tetragonal กับเฟส rhombohedral [9] หรือ d-spacing มีค่ามากขึ้น เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีระหว่าง PZT กับอะลูมินา



รูปที่ 2. ค่าความหดตัวและความหนาแน่นของชิ้นงานที่เติมด้วย Al_2O_3 ปริมาณต่างๆ

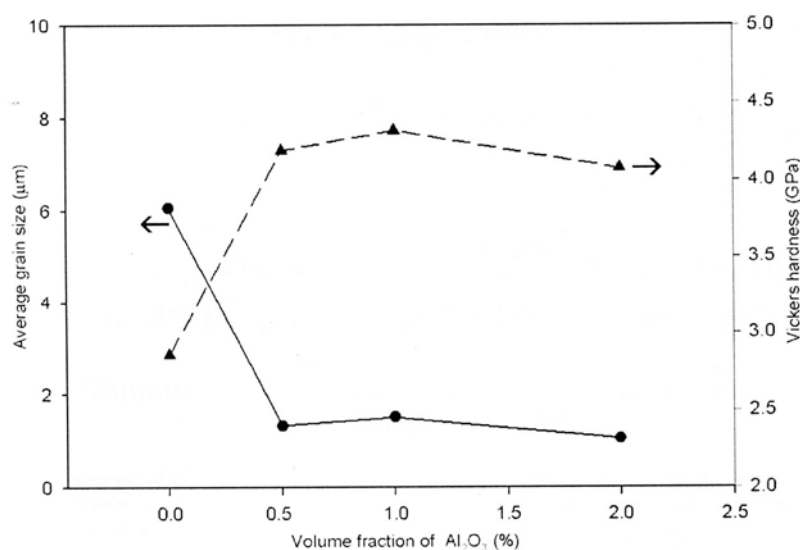
รูปที่ 2. แสดงกราฟระหว่างความหนาแน่นและการหดตัวเชิงเส้นในฟังก์ชันของปริมาณความเข้มข้นของ Al_2O_3 ซึ่งจะเห็นว่าความหนาแน่นและการหดตัวเชิงเส้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ Al_2O_3 เพิ่มขึ้น จนถึง 1 vol% จากนั้นจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของ Al_2O_3 เป็น 2 vol% การที่ความหนาแน่นลดลงเมื่อเติม Al_2O_3 ในปริมาณความเข้มข้นมากขึ้นนี้ แสดงว่ากลไกของการเผาซินเตอร์ของตัวอย่างยังไม่สมบูรณ์ นั่นคือถ้าต้องการให้ตัวอย่างที่เติม Al_2O_3 มากกว่า 1 vol% มีความหนาแน่นสูง ต้องเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น



รูปที่ 3. แสดงผิวรอยหักของ PZT โดย (ก) ไม่มีการเติม Al_2O_3 (ข) เติม Al_2O_3 1 vol% (ค) เติม Al_2O_3 2 vol%

รูปที่ 3. แสดงพื้นผิวตรงรอยแตกหักของตัวอย่าง ซึ่งจะเห็นว่าเซรามิก PZT ที่บริสุทธิ์จะมีการแตกหักตามรอยต่อระหว่างเกรนเป็นส่วนใหญ่ มีบางส่วนเท่านั้นที่เกิดการแตกหักภายในเกรน ส่วนตัวอย่างที่เติม Al_2O_3 ในปริมาณ 1 vol% จะมีรูปแบบการแตกหักส่วนใหญ่อยู่ภายในเกรน แสดงว่าอนุภาคของเฟสรองจะเข้าไปเสริมความแข็งแรงที่ขอบเกรนของ PZT [6] แต่เมื่อ

เติม Al_2O_3 ในปริมาณ 2 vol% รูปแบบการแตกหักกับมีบางส่วนเป็นการแตกหักตามรอยต่อระหว่างเกรน ซึ่งอาจจะเกี่ยวข้องกับการที่ความหนาแน่นของตัวอย่างลดลงเมื่อเติม Al_2O_3 มากกว่า 1 vol% รูปที่ 4. แสดงขนาดของเกรนเฉลี่ยที่หาได้โดย linear intercept method พบว่าขนาดของเกรนเฉลี่ยจะลดลงเมื่อเติมอนุภาคนาโน Al_2O_3 แสดงว่าอนุภาคนาโน Al_2O_3 จะไปยับยั้งการเติบโตของเกรน และไม่มีการเปลี่ยนแปลงขนาดของเกรนเฉลี่ยในตัวอย่างที่เติมอนุภาคนาโน Al_2O_3 ในปริมาณความเข้มข้นระหว่าง 0.5 – 2 vol%



รูปที่ 4. ค่าขนาดเกรนโดยแสดงด้วย ● และค่าความแข็งโดยวิธี Vicker เมื่อมีการเติม Al_2O_3 เป็นปริมาณต่างๆ

รูปที่ 4. แสดงผลการวัดความแข็ง ซึ่งจะเห็นว่าวัสดุผสมนาโน PZT/ Al_2O_3 จะมีความแข็ง มากกว่า PZT ที่บริสุทธิ์ประมาณ 30% โดยตัวอย่างที่เติม Al_2O_3 ในปริมาณ 1 vol% จะมีความแข็งสูงที่สุด คือ 4.3 GPa ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ Tajima และคณะได้เคยรายงานเอาไว้ [4, 7] ทำให้สามารถชี้ชัดไปได้เลยว่าการปรับปรุงความแข็งของ PZT จะสามารถทำได้โดยการเติมอนุภาคนาโนในปริมาณไม่เกิน 1 vol% เท่านั้น เพราะเมื่อเติม Al_2O_3 ในปริมาณมากกว่า 1 vol% ความแข็งจะลดลง ซึ่งน่าจะเป็นสาเหตุมาจากการมีความสามารถในการถูกเผาซินเตอร์ต่ำ (เซรามิก PZT เติม 2 vol% Al_2O_3 (ดูรูปที่ 2.))

สรุป

ในการทดลองครั้งนี้ PZT บริสุทธิ์ และวัสดุผสมนาโน PZT/ Al_2O_3 จะเตรียมด้วยวิธีผสม ออกไซด์ในสถานะของของแข็งอย่างง่าย แล้วอัดขึ้นรูปโดยการอัดทางเดียว พบว่าตัวอย่างที่เติม อนุภาคนาโน Al_2O_3 ในปริมาณ 1 vol% จะมีสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด และเมื่อเติม Al_2O_3 ใน ปริมาณมากขึ้นเป็น 2 vol% ความแข็งจะลดลง เนื่องจากมีความสามารถในการถูกเผาซินเตอร์ และมีความหนาแน่นต่ำ

เอกสารอ้างอิง

- [1] H. Cao, A.G. Evans, J. Am. Ceram. Soc. 77 (7) (1994) 1783.
- [2] A.J. Moulson, J.M. Herbert, in: Electroceramics: Material, Properties and Applications, Chapman and Hall, London, 1993, p. 277.
- [3] Y. Xu, Ferroelectric Materials and Their Applications, North-Holland, 1991, p. 103.
- [4] K. Tajima, H. Hwang, M. Sando, K. Niihara, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 1179.
- [5] M. Sternitzke, J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) 1061.
- [6] K. Tajima, H. Hwang, M. Sando, K. Niihara, J. Am. Ceram. Soc. 83 (3) (2000) 651.
- [7] K. Tajima, H. Hwang, M. Sando, K. Niihara, J. Ceram. Soc. Jpn. 108 (6) (2000) 607.
- [8] Powder Diffraction File, Card No. 33-0784. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) PDF-4, Internation Centre for Diffraction Data (ICDD), 2000.
- [9] J.C. Fernandes, D.A. Hall, M.R. Cockburn, G.N. Greaves, Nucl. Instrum. Meth. B 97 (1995) 137.

3. สมบัติทางไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก 0.7PZT-0.3PZN ที่มีการแทนที่ด้วย Sr

บทนำ

Lead zirconate titanate, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), เป็นสารเซรามิกพิโซอิเล็กทริกในตระกูล perovskite ที่ได้รับความสนใจศึกษามายาวนาน ตั้งแต่ต้นปี ค.ศ.1950 [1] โดยขอบของเฟส 2 เฟสที่เกิดขึ้นของสารเซรามิกชนิดนี้จะเรียกว่า morphotropic phase boundary (MPB) ซึ่งเป็นขอบของเฟสระหว่างเฟสที่มีโครงสร้างเป็นแบบ tetragonal และ rhombohedral จะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่ออุณหภูมิสูงถึง Curie temperature (T_c) [1, 2] ที่เป็นอุณหภูมิ ที่ทำให้เฟสมีโครงสร้างเป็นแบบ cubic อยู่ ทำให้เซรามิก PZT ที่ประดิษฐ์ออกมาจำหน่ายส่วนมากจะออกแบบที่บริเวณ MPB และวิธีการเติมสารเจือหลาย ๆ ชนิด เพื่อให้เซรามิก PZT มีสมบัติที่ดีขึ้นมากๆ โดยไอออนของธาตุในหมู่ที่ 2 ของตารางธาตุ เช่น Ca^{2+} , Sr^{2+} และ Ba^{2+} ซึ่งมีขนาดของรัศมีไอออนคือ 1.06 Å, 1.27 Å และ 1.43 Å ตามลำดับ จะถูกใช้บ่อยครั้งในการแทนที่ตรงตำแหน่งของ Pb^{2+} โดยเมื่อเร็วๆ นี้ Zheng และคณะ [3] ได้รายงานถึงการปรับปรุงสมบัติของเซรามิก PZT ด้วยการใส่ Sr เป็นสารเจือ พบว่าโดยทั่วไปแล้วสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกและค่าไดอิเล็กทริกจะสูงกว่าเซรามิก PZT ที่บริสุทธิ์ เนื่องจาก Sr จะเข้าไปแทนที่ตรงตำแหน่ง A ในโครงสร้างของ PZT ทำให้เฟสของส่วนประกอบของ MPB เลื่อนขึ้นไปเป็นแบบ tetragonal โดยค่าสัมประสิทธิ์ทางพิโซอิเล็กทริกที่ได้มีค่าสูง ซึ่งค่าพิโซอิเล็กทริกที่สูงนี้มักเกิดที่บริเวณที่มีเฟส tetragonal และไม่จำเป็นต้องอยู่ที่ MBP เสมอไป

Lead zine niobate, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN), มักจะถูกใช้เป็น relaxor ferroelectric เพราะมีค่า permittivity สูง และมีค่าสัมประสิทธิ์ทางพิโซอิเล็กทริกสูงมาก โดย relaxor single crystal actuator จะสามารถสร้างความเครียดได้มากกว่า 1% และมีความหนาแน่นของพลังงานความเครียดมากกว่าสารพิโซอิเล็กทริกแบบดั้งเดิมถึง 5 เท่า จึงถูกนำไปใช้ทำเป็น compact chip capacitors, actuator, hydrophones, sonar, transducers, receivers และ micro positioning devices [2, 4, 5] แต่ผลึกเดี่ยวของ PZN จะสามารถเกิดขึ้นได้ด้วยการปลูกผลึกแบบ flux method [6] ซึ่งพบว่าเซรามิก PZN แบบ perovskite จะไม่สามารถสังเคราะห์โดยวิธีผสมออกไซด์แบบเดิมได้ ถ้าไม่มีการเติมสารเจือชนิดอื่นช่วย [7] และเป็นที่ทราบกันดีว่าการแทนที่ไอออน Pb^{2+} ที่ตำแหน่ง A โดยไอออนที่มีขนาดใหญ่กว่า เช่น Ba หรือ Sr จะเป็นวิธีการที่ดี เพราะจะทำให้ perovskite phase มีความเสถียร ซึ่งจะทำให้มีสมบัติเชิงกลดีขึ้น มีสภาพความต้านทานไฟฟ้าสูงขึ้น และลดปริมาณการใช้ Pb เป็นสารตั้งต้นได้

เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการค้นพบว่า PZT ที่มีการผสมด้วยสาร relaxor ferroelectric ในปริมาณน้อยๆ จะมีค่าสัมประสิทธิ์ทางไพโซอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น และให้ค่าคงที่ทางไพโซอิเล็กทริกสูง [8-10] สำหรับการศึกษาในรายงานฉบับนี้จะเป็นการศึกษาถึงผลของการแทนที่ของ Sr ใน PZT relaxor ferroelectric PZN ซึ่งมีสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกและค่าไดอิเล็กทริกของเซรามิกในก่อนและหลังการให้ความร้อน และจากผลการศึกษาระบบ PZN-PZT ก่อนหน้านี้ [8] ทำให้เราเลือกใช้ PZT ที่ประกอบด้วย 30 mol % PZN ซึ่งมีส่วนประกอบของ MPB อยู่ในสภาพที่ใกล้เคียงกับเฟสแบบ rhombohedral เป็นสารตั้งต้น

การเตรียมชิ้นงานตัวอย่างเซรามิกแบบเนื้อแน่นจะใช้ Sr ในปริมาณของความเข้มข้นต่างๆ แล้วเผาซินเตอร์ภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน จากนั้นจะทำการวัดสมบัติทางกายภาพ โดยจะเป็นครั้งแรกที่มีการรายงานถึงวิวัฒนาการของเฟส perovskite และค่าคงที่แล็กทิดในฟังก์ชันของความเข้มข้นของ Sr รวมถึงอิทธิพลของความถี่และอุณหภูมิ (ก่อนอบอ่อนกับหลังอบอ่อน) ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในฟังก์ชันของความเข้มข้นของ Sr จากนั้นหา remanent polarization และ coercive field จาก P-E hysteresis loops สุดท้ายจะทำการหา diffuseness parameter (δ) ของชิ้นงานตัวอย่างก่อนอบอ่อนกับหลังอบอ่อนแล้ว

วิธีการทดลอง

การเตรียมชิ้นงานตัวอย่าง

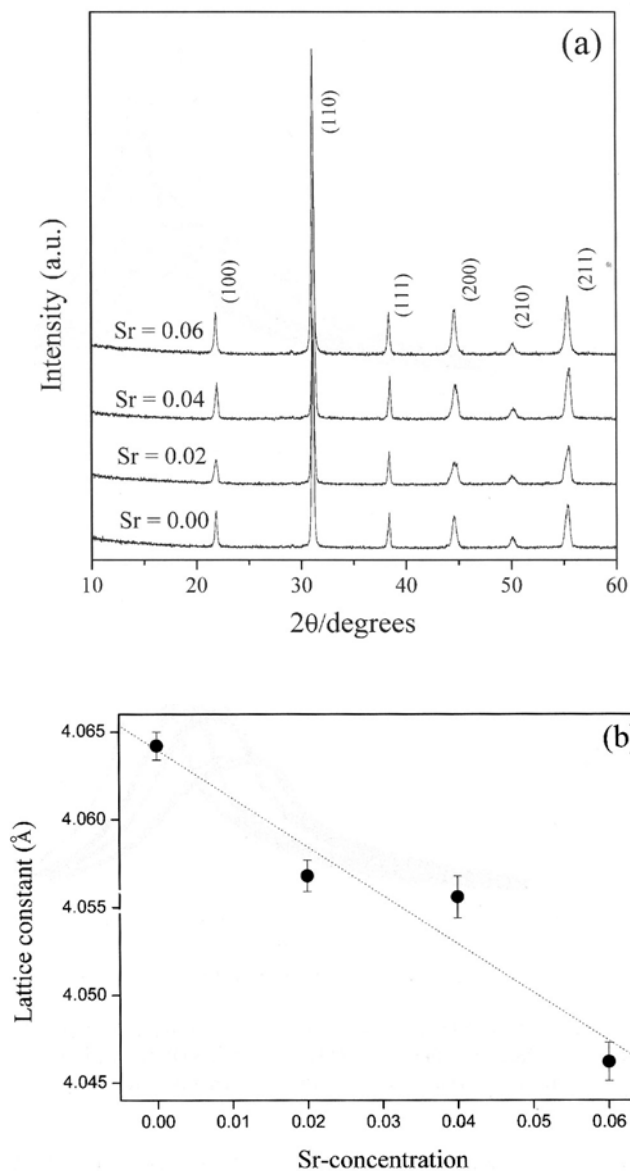
ชิ้นงานตัวอย่างจะทำการเตรียมตามสูตร $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sr}_x[(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_{0.7}\text{O}_3-(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.3}\text{O}_3]$ เมื่อ $x = 0-0.06$ โดยผง PZT-PZN ที่เติมสารเจือ Sr จะเตรียมด้วยวิธี Columbite-(Wolframite) ซึ่งเสนอโดย Swartz และ Shrout [11] ผงของสารตั้งต้นทั้งหมดมีความบริสุทธิ์ 99.99% ยกเว้น ZrO_2 ที่มีความบริสุทธิ์ 99+% ชั้นแรกจะทำการสังเคราะห์ Columbite (ZnNb_2O_6 , ZN) ที่อุณหภูมิ 975 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และสังเคราะห์ Wolframite (ZrTiO_4 , ZT) ที่อุณหภูมิ 1400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ผง PZT-PZN ที่เติมสารเจือ Sr จะเตรียมด้วยบดเปียกด้วย ball mill ในปริมาณสารสัมพันธ์ของ ZN, ZT, PbO และ SrCO_3 เป็นเวลา 6 ชั่วโมง นำผงที่อบแห้งแล้วไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ 20 °C ต่อนาที [12] เติมปริมาณที่มากเกินไปของ 2 mol% PbO ลงในทุกส่วนประกอบ แล้วบดเปียกอีก 2 ชั่วโมง อบให้แห้งแล้วร่อนผ่านตะแกรง นำผงที่ผ่านตะแกรงไปผสมกับสารละลาย PVA ที่เข้มข้น 5wt% แล้วนำไปอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 15 mm ด้วยความดัน 80 MPa ด้วย cold uniaxial pressing นำชิ้นงานที่ได้ไปเผา ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศของ PbO (เกิดจากการใส่ผง PbZrO_3 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วและชิ้นงานตัวอย่างไว้ในถ้วยอะลูมินาที่ปิดสนิท) ชิ้นงานที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้วจะนำไปอบที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในบรรยากาศของ PbO เพื่อหาผลของอุณหภูมิที่ใช้อบ

อ่อนต่อสมบัติของชิ้นงานตัวอย่าง โดยจะเผาไล่สารให้ความเหนียวออกให้หมดก่อนที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

การหาลักษณะเฉพาะของชิ้นงานตัวอย่าง

จะทำการหาลักษณะเฉพาะ โดยทำการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของเม็ดตัวอย่างที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้วจะวัดด้วย X-ray diffractometer (PW 1729, Philips, Netherlands) โดยใช้ $\text{CuK}\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดรังสีและสแกนที่ละ 0.02° ในทุกๆ 2 วินาที สมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกและค่าไดอิเล็กทริกของตัวอย่างหลังการเผาซินเตอร์และหลังการอบอ่อน จะหาโดยการขัดชิ้นงานตัวอย่างให้เรียบเงาบนแผ่นกระดาษเงินด้วยเครื่องขัดแล้วเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อไล่สารให้ความเหนียวออกให้หมด แล้วนำไปวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (K) และ dielectric loss ($\tan\delta$) ด้วย LCR meter (HP 427A, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA) ด้วยอัตรา 3 °C ต่อหน้าที่ ตลอดช่วงความถี่ 100-500 kHz และอุณหภูมิ 25-450 °C ส่วน polarization (P) จะวัดในฟังก์ชันของสนามไฟฟ้า (E) ด้วย ferroelectric tester system (Radiant Technologies, Inc., PT66A)

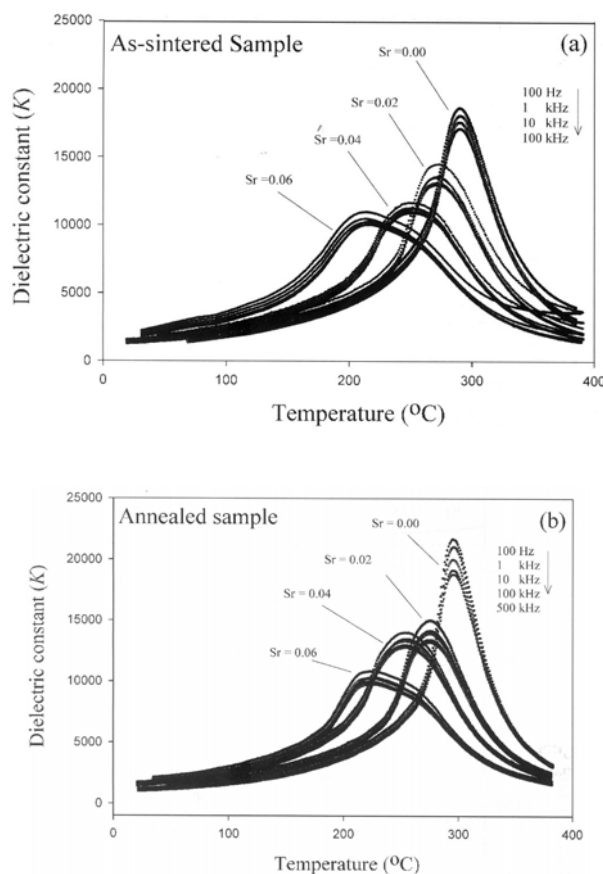
ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง



รูปที่ 1. โดย (a) แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PZT-PZN (ZT : ZN = 70:30) ที่มีการเจือด้วย Sr ปริมาณต่างๆ (b) ค่าคงที่แลตทิซที่เป็นฟังก์ชันของปริมาณ Sr

รูปที่ 1.(a) แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของการเจือ Sr ในเซรามิก PZT-PZN ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเป็นเฟส perovskite ที่บริสุทธิ์ เพราะไม่ปรากฏเฟสรองใดๆ เกิดขึ้น ข้อมูลจาก XRD นี้ทำให้เราทราบว่าระบบผลึกจะเป็นแบบ rhombohedral ซึ่งเป็นเฟสของสาร ferroelectric เมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนโมลของ S r ก็ไม่ทำให้แบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เปลี่ยนแปลงไป แต่ทำให้ค่าคงที่แลกกิตลดลง เนื่องจากไอออนของ Sr^{2+} มีขนาดรัศมีเล็ก ซึ่งค่าคงที่แลกกิตในฟังก์ชันของความเข้มข้นของ Sr จะแสดงในรูป 1.(b)



รูปที่ 2. คุณสมบัติ dielectric ที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ โดย (a) เป็นชิ้นงานหลังการเผา (b) เป็นชิ้นงานที่ผ่านการอบอ่อน

รูปที่ 2. แสดงผลของอุณหภูมิต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวอย่างหลังเผาซินเตอร์และหลังการอบอ่อน ซึ่งจะเห็นได้ว่าทุกตัวอย่างจะแสดงพฤติกรรมการเป็น relaxor ferroelectric โดยแบบแพร่ (frequency-dispersive permittivity) ซึ่งเมื่อปริมาณของ Sr^{2+} เพิ่มขึ้นแล้ว ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส จะต่ำลง และค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดจะลดลง เมื่อ x มีค่าเพิ่มขึ้น แต่ฟีดของไดอิเล็กทริกจะขยายขึ้น เมื่อปริมาณของ Sr^{2+} เพิ่มขึ้น

จากผลการทดลองพบว่าสามารถควบคุมสถานะของข้อให้มีความเป็นระเบียบได้ด้วย ความเข้มข้นของ Sr^{2+} ซึ่ง 0.7PZT-0.3PZN จะแสดงค่า permittivity สูงสุดที่ประมาณ 18600 (ที่ 1kHz) ด้วย T_{max} ประมาณ 290.5 °C และเมื่อทำการอบอ่อนในอากาศที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงแล้ว ค่า K_{max} ที่ 1kHz จะเพิ่มขึ้นเป็น 21700 และ ค่า T_{max} ยังเพิ่มขึ้นจาก 290.5 °C เป็น 294.8 °C พฤติกรรมเปลี่ยนแปลงลักษณะนี้ เชื่อว่าเป็นผลมาจากการลดลง

ของปริมาตรของขอบเกรนของเฟสที่มีค่า K ต่ำ เพราะมี PbO ในปริมาณมาก ทำให้ตัวอย่างมีความต้านหนึ่งอันเดียวกันทางเคมีเพิ่มขึ้น พฤติกรรมในลักษณะนี้ Randal และคณะ [13] และ Leite และคณะ [14] ได้ค้นพบมาแล้วในระบบ PMN-PT

Randal และคณะ [13] และ Xia และคณะ [15] พบว่า PbO ที่มากเกินไปจะมีผลอย่างมากต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก ferroelectric ที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ และ liquid phase sintering เกิดขึ้น เนื่องจากตะกั่วออกไซด์มีจุดหลอมเหลวต่ำ ดังนั้นต้องเติมปริมาณของ PbO ในปริมาณน้อยๆ เพื่อเข้าไปช่วยให้เกิดเฟสของ perovskite ในเม็ดเซรามิก แต่ถ้าเติมปริมาณของ PbO มากเกินไป จะทำให้ PbO ไปสะสมที่ขอบเกรน ทำให้ขอบเกรนมีลักษณะเป็นชั้นๆ ส่งผลให้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ (K ประมาณ 20) โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ลดลงนี้ เป็นผลมาจากการมี grain-boundary phase เกิดขึ้น แต่สามารถแก้ไขได้โดยการอบอ่อน เพื่อเพิ่มความต้านหนึ่งอันเดียวกันทางเคมี

Liete และคณะ [14] ได้รายงานถึงการกระจายที่ไม่สม่ำเสมอของธาตุที่เป็นส่วนประกอบในผง PMN-PT (เฟสบริสุทธิ์) ซึ่งเตรียมด้วยวิธี columbite ในรายงานได้กล่าวถึงการเพิ่มความต้านหนึ่งอันเดียวกันทางเคมี และการปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กทริก เมื่อใช้เวลาในการอบอ่อนเป็นเวลานาน ซึ่งพฤติกรรมนี้จะสังเกตเห็นได้ในทุกส่วนประกอบที่ทำการทดลองในรายงานฉบับนี้ คือ มีค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดเพิ่มขึ้น และอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส เมื่อความเข้มข้นของ Sr เพิ่มขึ้น นั่นคือ Sr จะเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ Pb ทำให้ปริมาณโดยรวมของ Pb ลดลง ทำให้ผลของ PbO ที่ขอบเกรนลดลงด้วย สำหรับชิ้นงานตัวอย่างหลังการเผาซินเตอร์แล้ว จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่ T_{max} ระหว่างอุณหภูมิ 290 °C ถึง อุณหภูมิ 214.9 °C และการกระจายของค่าไดอิเล็กทริกจะขึ้นอยู่กับความถี่อย่างมาก เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า T_{max} แต่หลังการอบอ่อนในอากาศที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงแล้ว ลักษณะดังที่กล่าวมาแล้วนี้จะหายไป

จากรายงานที่ผ่านมาพบว่า จากการวัด impedance จะแสดงให้เห็นถึงกลไกการตอบสนองของ dielectric relaxation ต่อการนำไฟฟ้าแบบผสมระหว่างอิเล็กทริกและไอออนิก [16] ซึ่งโดยทั่วไปเซรามิก PZT จะมีช่องว่างของออกซิเจนจำนวนมาก เนื่องจากการเกิด super-oxidation ซึ่งเมื่อช่องว่างของตะกั่วมีมากเกินไป เพราะมี PbO ระเหยออกไปมากกว่าช่องว่างของออกซิเจน [1] จะทำให้เกิดช่องว่างของสนามประจุ โครงสร้างหลักก็จะเกิดความเสถียร

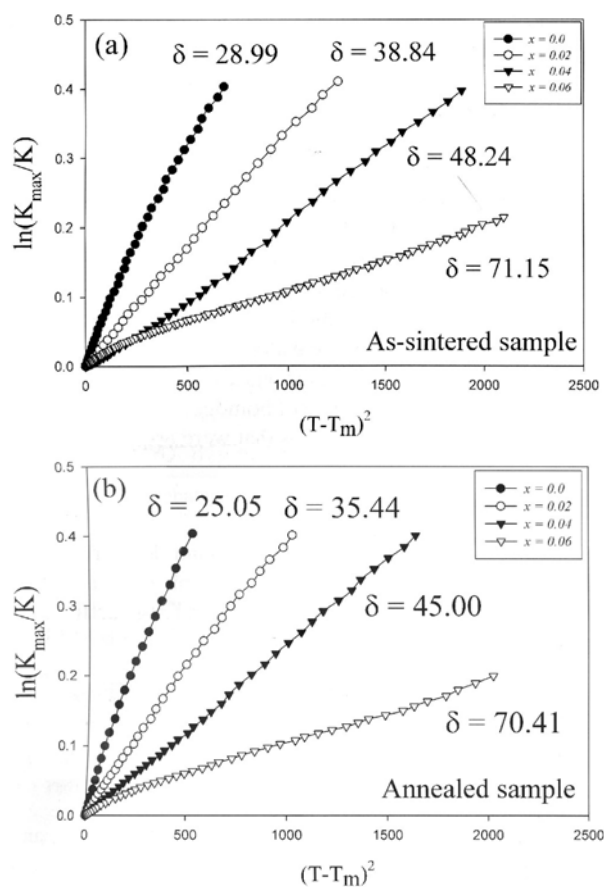
ลำดับของขั้นตอนการอบอ่อนจะกระทำภายใต้เงื่อนไขทั้งที่เป็นแบบ reducing และ oxidizing เพื่อที่จะสังเกตการณ์เปลี่ยนแปลงภายใน หรือไม่ทำให้เกิด space-charge relaxation และจากการวัดสภาพการนำไฟฟ้าทางอิเล็กทริก ทำให้ทราบว่าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n เมื่อ

เปรียบเทียบกับพลังงานกระตุ้น ($E_A \sim 0.67$ eV) ตัวพาประจุจะเป็นแบบ polaron สอดคล้องกับการ relaxation เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ

การที่จะอธิบายถึง relaxor ferroelectric ในลำดับต่อมา จะอาศัย simple quadratic law ที่กล่าวไว้ว่าการกระจายของ relaxor ทั้งหมด เพื่อทำให้เกิดสภาพยอม (permittivity) จะใกล้เคียงกับ permittivity peak ที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ โดยการแจกแจงอุณหภูมิของจำนวน relaxor ทั้งหมดนี้ จะใช้ Gaussian function หาค่าเฉลี่ยของ T_0 และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน σ ดังนั้นค่า diffusiveness parameter (δ) ของ transition จะหาได้จากความสัมพันธ์ [17]

$$\frac{K_m}{K(f,T)} = \exp\left(\frac{(T - T_m(f))^2}{2\delta^2}\right) \quad (1)$$

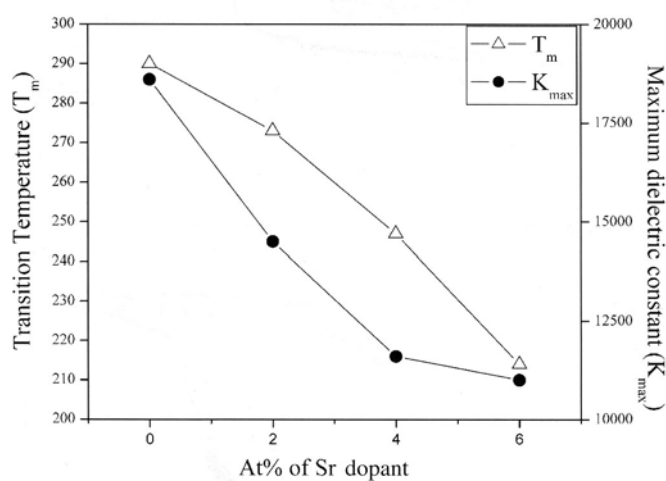
เมื่อ K_m เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ $T = T_m(f)$ และ $K(f, T)$ ซึ่งเป็นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแบบ intrinsic ของตัวอย่าง เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\ln(K_m/K_g)$ กับ $(T - T_m)^2$ ค่า diffusiveness parameter (δ) จะหาได้จากค่าความชันของกราฟซึ่งเท่ากับ $1/(2\delta^2)$ โดย Pilgrim และคณะ [17] ได้แนะนำว่าควรหาค่า diffusiveness parameter (δ) ในช่วงที่ $K_m/K_{(f, T)} < 1.5$ โดยกราฟระหว่าง $\ln(K_m/K_g)$ กับ $(T - T_m)^2$ ในช่วงที่ $K_m/K_{(f, T)} < 1.5$ แสดงในรูปที่ 3(a) และ (b) ซึ่งจะเห็นว่าค่า diffusiveness parameter (δ) จะแปรผันตรงกับปริมาณของสารเจือ Sr ซึ่งถ้าใช้ธาตุในหมู่ที่ 2 ตัวอื่นแทนก็จะมีลักษณะของกราฟแบบเดียวกัน [18-20] โดยค่าของ δ จะบอกถึงระดับของ diffusiveness ของการเปลี่ยนเฟส ในวัสดุที่ผสม relaxor-normal ferroelectric และจากกราฟตัวอย่างที่ผ่านการอบอ่อนแล้วจะมีค่า δ ต่ำ แสดงว่ามีความเป็นอันหนึ่งอันเดียวกันในระดับอะตอมมากกว่าตัวอย่างหลังการเผาซินเตอร์ (ก่อนการอบอ่อน) โดยตัวอย่าง 0.7PZT-0.3PZN ที่ผ่านการอบอ่อนแล้วจะมีค่า δ ลดลงประมาณ 14% และตัวอย่างที่เติมสารเจือ Sr ในปริมาณ 6mol% จะมีค่า δ จะลดลงประมาณ 2% นั่นคือการอบอ่อนจะเป็นวิธีการที่ดีมากในการปรับปรุงค่าไดอิเล็กทริกและสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกของเซรามิก lead-based relaxor แต่การอบอ่อนจะไม่ค่อยมีผลต่อค่าไดอิเล็กทริกของตัวอย่างที่เติม Sr ในปริมาณมาก



รูปที่ 3. แสดงกราฟระหว่าง $\ln(K_{\max}/K)$ และ $(T-T_m)^2$ โดย (a) เป็นของชิ้นงานหลังการเผา (b) เป็นของชิ้นงานหลังการอบอ่อน

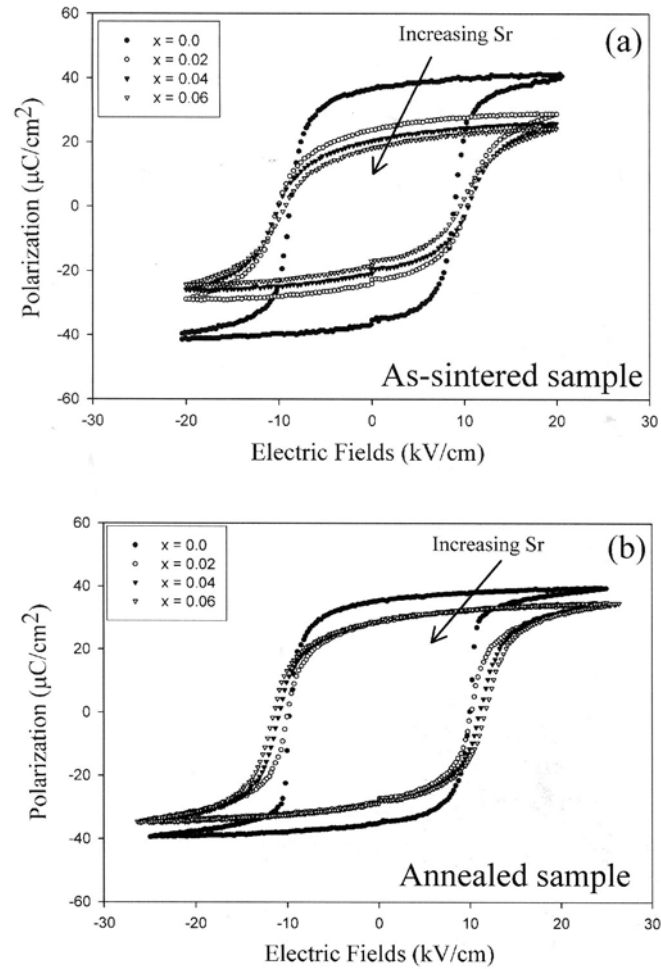
ตารางที่ 1. แสดงคุณสมบัติ dielectric ของเซรามิก PZT-PZN

Sr content (mol)	As-sintered			Annealed		
	T_m (°C)	$K_{\max}$ at 1 kHz	δ	T_m (°C)	$K_{\max}$ at 1 kHz	δ
0.00	290.5	18 600	29.0	294.8	21 700	25.1
0.02	273.4	14 500	38.8	274.9	15 000	35.4
0.04	247.7	11 600	48.2	253.6	14 000	45.0
0.06	214.9	11 000	71.8	226.8	10 800	70.4



รูปที่ 4. แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส และค่าคงที่ dielectric สูงสุดที่เป็นฟังก์ชันของปริมาณ Sr

ตารางที่ 1. จะแสดงค่าไดอิเล็กทริกสูงสุด และอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของตัวอย่างหลังการเผาซินเตอร์และหลังการอบอ่อน ซึ่งค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดของตัวอย่างทุกตัวที่เติม Sr จะมีค่าอยู่ในช่วง 10800-12700 รูปที่ 4 แสดงกราฟระหว่างค่าไดอิเล็กทริกสูงสุด และอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ความถี่ 1 kHz กับปริมาณของ Sr จะเห็นว่าเมื่อปริมาณของ Sr เพิ่มขึ้น อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) จะลดลงตามความสัมพันธ์ $T_m = 294.1 - 12.7x$ °C เมื่อ x เป็นความเข้มข้นของ Sr ในหน่วย mol% ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาที่รายงานไว้ก่อนหน้านี้ [21, 22]



รูปที่ 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกกับปริมาณ Sr โดย (a) เป็นชิ้นงานหลังการเผา (b) เป็นชิ้นงานหลังการอบอ่อน

รูปที่ 5. (a) แสดง hysteresis curve ของตัวอย่าง PZT-PZN ที่เดิมสารเจือหลังการเผาซินเตอร์ และ รูปที่ 5. (b) แสดง hysteresis curve ของตัวอย่าง PZT-PZN ที่เดิมสารเจือหลังการอบอ่อน ซึ่งจะเห็นว่าเมื่อความเข้มข้นของ Sr เพิ่มขึ้นแล้ว polarization จะลดลง

Haertling และ Zimmer [23] ได้แสดงสมการความสัมพันธ์ระหว่าง remanent polarization, saturation polarization และ polarization ตรงตำแหน่งที่มีสนามไฟฟ้าสูงกว่า coercive field ว่าขนาดของการเปลี่ยนแปลงของ hysteresis curve ของแต่ละตัวอย่างจะเป็นไปตามสมการ

$$R_{sq} = \frac{P_r}{P_s} + \frac{P_{1.1E_c}}{P_r} \quad (2)$$

เมื่อ R_{sq} เป็น squareness of hysteresis loop, P_r เป็น remanent polarization, P_s เป็น saturation polarization และ $P_{1.1E_c}$ เป็น polarization ตรงตำแหน่งที่มีสนามไฟฟ้าเป็น 1.1 เท่าของ coercive field (E_c) โดย hysteresis loop ในอุดมคติ จะต้องมียค่า squareness of hysteresis loop เท่ากับ 2 ซึ่งหลังจากการอบอ่อนค่า squareness of hysteresis loop ของตัวอย่างจะเพิ่มขึ้นจาก 1.48 เป็น 1.74 ส่วน hysteresis loop ของตัวอย่างหลังการเผาซินเตอร์ จะลาดเอียงมากขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณ Sr ซึ่งตัวอย่างที่เติม 0.04 mol% Sr จะมีค่า remanent polarization จะลดลงจาก 31.9 เป็น 20.2 μCcm^{-2} และตัวอย่างที่เติม 0.06 mol% Sr จะมี coercive field เพิ่มขึ้นจาก 10.6 เป็น 12.7 kVcm^{-2} และค่า remanent polarization ของตัวอย่างที่ผ่านการอบอ่อนแล้วจะมีค่ามากกว่าตัวอย่างหลังการเผาซินเตอร์ ในขณะที่มี coercive field ต่ำกว่าด้วย แสดงว่าเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนแล้วจะ poled ได้ง่ายมาก ซึ่งจะทำให้มีสมบัติทางไพโซอิเล็กทริกดีขึ้น

ตารางที่ 2. แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก PZT-PZN ที่เจือ Sr

Sr content (mol)	As-sintered			Annealed		
	P_r ($\mu\text{C cm}^{-2}$)	E_c (kV cm^{-1})	R_{sq}	P_r ($\mu\text{C cm}^{-2}$)	E_c (kV cm^{-1})	R_{sq}
0.00	31.9	10.6	1.48	35.4	9.9	1.74
0.02	24.0	10.8	1.41	28.6	10.1	1.70
0.04	20.2	11.7	1.38	28.8	11.0	1.39
0.06	18.1	12.7	1.33	28.9	12.9	1.36

ตารางที่ 2. แสดงสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกของตัวอย่างหลังการเผาซินเตอร์และหลังการอบอ่อน ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่า P_r ของตัวอย่างที่ผ่านการอบอ่อนแล้วจะไม่เปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของสารเจือและมีค่าประมาณ 29 μCcm^{-2} แต่มี coercive field จะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสารเจือ

จากผลการทดลองคาดว่า การอบอ่อนจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของ domain จากแบบผสมเป็นแบบสม่ำเสมอ ส่งผลให้สมบัติของเซรามิกดีขึ้น ซึ่ง Li et al. และคณะ [14] พบว่า domain ของเซรามิก PMN-PT ที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยการ hot-pressed จะมีทั้งแบบที่เป็น nano-domain, tweedlike domain และ ferroelectric micro-domain และ domain โดยมีขนาดและสภาพการเคลื่อนที่ได้แตกต่างกัน ทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่าง domain กันได้น้อย ทำให้มี permittivity และ P_r ต่ำ เมื่อทำการอบอ่อนแล้วจะพบเฉพาะ tweedlike domain เท่านั้น จึงเกิดอันตรกิริยาได้ดี มีการเคลื่อนที่ของ domain wall ส่งผลให้ค่าของ P_r สูง และมี coercive field ต่ำ

สรุป

จากผลการหาสมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก PZT-PZN ที่ทำการดัดแปรด้วย Sr พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของสารเจือ Sr จะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดและ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ลดลง และการเติมสารเจือ Sr จะทำให้ ferroelectric phase transition จะเกิดการแพร่ได้มากขึ้น การอบอ่อนจะทำให้สมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกดีขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ได้ทำการอบอ่อน เนื่องจากจะการอบอ่อนจะทำให้ phase transition เกิดการแพร่ได้น้อย ซึ่งแสดงว่ามีระดับของความเป็นอันหนึ่งอันเดียวกันถึงระดับของอะตอม

เอกสารอ้างอิง

- [1] Jaffe B, Cook W R and Jaffe H 1971 Piezoelectric Ceramic (New York: Academic)
- [2] Moulson A J and Herbert J M 1990 Electroceramics: Materials, Properties, Applications (New York: Chapman and Hall)
- [3] Zheng H, Reaney I M, Lee W E, Jones N and Thomas H 2001 J. Eur. Ceram. Soc. 21 1371-5.
- [4] Uchino K 2000 Ferroelectric Devices (New York: Dekker)
- [5] Uchino K 1996 Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors (Boston: Kluwer)
- [6] Kuwata J, Uchino K and Nomura S 1982 Japan. J. Appl. Phys. 21 1298-302
- [7] Shrout T R and Halliyal A 1987 Am. Ceram. Soc. Bull. 66 704
- [8] Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tunkasiri T, Tan X and Cann D P 2004 Mater. Sci. Eng. B 108 258
- [9] Halliyal A 1986 Proc. IEEE 6th Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics (Bethlehem, PA, 8-11 June 1986) p 418
- [10] Yamashita Y and Ichinose N 1996 Proc. IEEE 10th Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics (East Brunswick, NJ, 18-21 August 1996) P 71
- [11] Swartz S L and Shrout T R 1982 Mater. Res. Bull. 171245
- [12] Vittayakorn N, Rujijanagul G, Tunkasiri T, Tan X and Cann D P 2003 J. Mater. Res. 18 2882-9
- [13] Randall C A, Hilton A D, Barber D J and Shrout T R 1993 J. Mater. Res. 8 880
- [14] Leite E R, Scotch A M, Khan A, Li T, Chan H M, Hanner M P, Liu S-F and Park S-E 2002 J. Am. Ceram. Soc. 85 3018
- [15] Xia F and Yao X 2001 J. Mater. Sci. 36 247
- [16] Takahashi M 1970 Japan. J. Appl. Phys. 9 1236

- [17] Pilgrim S M, Sutherland A E and Winzer S R 1990 J. Am. Ceram. Soc. 73 3122
- [18] Yao W, Feng C, Li H, Yang Y and Yu Y 2003 Mater. Lett. 57 2834
- [19] Ahn B -Y and Kim N -K 2000 J. Am. Ceram. Soc. 83 1720
- [20] Butcher S J and Thomas N W 1991 J. Phys. Chern. Solids 52 595
- [21] Yamashita Y 1990 Proc. IEEE 7th Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics (Urbana, IL, 6-8 June 1990) p 41
- [22] Belsick J R, Halliyal A, Kumar U and Newnham R E 1987 Am. Ceram. Soc. Bull. 66 664-7
- [23] Haertling G H and Zimmer W J 1966 Am. Ceram. Soc. Bull. 45 1084

4. สมบัติไดอิเล็กทริกและ morphotropic phase boundaries ในระบบผสมแบบเทียมของ $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ กับ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$

บทนำ

วัสดุไพโซอิเล็กทริกถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในการทำเป็นอุปกรณ์ชนิดต่างๆ ทั้ง ตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น เซนเซอร์ และ actuators โดยในปี 1950 มีการค้นพบว่า ferroelectric solid solution $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) มีค่าไดอิเล็กทริกสูงและเป็นส่วนประกอบที่มีสมบัติทางไพโซอิเล็กทริกใกล้เคียงกับ morphotropic phase boundary (MPB) ซึ่ง MPB นี้จะเกิดขึ้นเมื่ออัตราส่วนของ PbZrO_3 ต่อ PbTiO_3 อยู่ที่ประมาณ 0.52 ต่อ 0.48 แล้วจะทำให้เฟส tetragonal ของ Ti ที่มากเกินไปแยกออกมาจากเฟส rhombohedral ของ Zr ที่มากเกินไป [1] ทำให้เซรามิก PZT ในเชิงพาณิชย์ส่วนมากถูกออกแบบให้มีลักษณะใกล้เคียงกับ MPB โดยการเติมเฟสรองต่างๆ เข้าไปเพื่อให้ได้สมบัติที่ดีที่สุดตามต้องการ จากการศึกษาโครงสร้างภายในด้วยเครื่องมือที่มีความแยกชัดสูง แสดงให้เห็นว่า MPB จะอยู่ในช่วงของส่วนประกอบที่แคบ เมื่อการละลายในสถานะของแข็งมีสมมาตรเป็นแบบ monoclinic เพราะ monoclinic phase จะเป็นตัวกลางที่เชื่อมต่อการเปลี่ยนเฟสจาก rhombohedral phase ไปเป็น tetragonal phase [2-4]

$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) เป็นวัสดุ relaxor ferroelectric ที่สำคัญ ซึ่งจะมีโครงสร้างเป็นแบบ rhombohedral ที่อุณหภูมิห้อง แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 140°C จะเกิดการแพร่ของเฟสภายในโครงสร้างทำให้เปลี่ยนสถานะจาก paraelectric ไปเป็น ferroelectric แบบมีขั้ว [5] โดยมีการขยายงานวิจัยไปที่ PZN ที่มีผลึกเดี่ยว เพราะว่ามีสมบัติทางไดอิเล็กทริก สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแสงที่ดีเยี่ยม [6] แม้ว่าปกติแล้วผลึกเดี่ยวของ PZN สามารถปลูกได้โดย flux method [7] และทราบอยู่แล้วว่าเซรามิก PZN แบบ perovskite ไม่สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม โดยไม่มีสารอื่นผสม [8] จากความพยายามการสังเคราะห์เซรามิก PZN แบบ perovskite ได้ผลตรงกันว่าเมื่อมีเฟส pyrochlore เกิดขึ้น จะทำให้ค่าไดอิเล็กทริกและสมบัติทางไพโซอิเล็กทริกลดลง จึงมีการเติมสารเคมีพวก $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, BaTiO_3 และ SrTiO_3 เพื่อให้เซรามิก PZN มีความเสถียร [9, 10] แต่การเติมสารเหล่านี้จะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสัมประสิทธิ์ทางไพโซอิเล็กทริกลดลง ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องทำการหาวิธีที่จะทำให้ perovskite phase ใน PZN ให้มีค่าไดอิเล็กทริกและสมบัติทางไพโซอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม

มีรายงานว่าสมบัติทางไพโซอิเล็กทริกที่สูงมากๆ สามารถทำได้โดยวิธีการละลายในสถานะของแข็งของ relaxor-normal ferroelectric ที่มีส่วนประกอบใกล้เคียงกับ MPB เช่น ระบบ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ และ ระบบ $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ [6, 11] เนื่องจากทั้ง PZT และ PZN ต่างก็มีโครงสร้างเป็น perovskite ทั้งคู่ และก็มีค่าไดอิเล็กทริกและสมบัติทาง

พิโซอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยมทั้งคู่ด้วย และเมื่อทำการผสม PZN กับ PZT ก็พบว่าทำให้เซรามิก PZN มีความเสถียรที่ดีมาก ซึ่ง Fan และคณะ [12] ประสบความสำเร็จในการผลิตเซรามิก $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$ เมื่อ $0.4 \leq x \leq 0.7$ ด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมให้หิมเฟสของ perovskite ที่บริสุทธิ์ได้ และพบว่ามีสมบัติที่ดีเยี่ยมใกล้เคียงกับส่วนประกอบ MPB ในงานวิจัยของคณะผู้เขียนก่อนหน้านี้ ได้ทำการเปรียบเทียบวิธีการเตรียมระบบเซรามิก $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [$x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$] ด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมกับวิธี columbite พบว่าวิธี columbite จะทำให้ได้ส่วนประกอบที่เป็นเนื้อเดียวกันและมีสมบัติ ferroelectric ดีกว่าวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม [13] ในงานวิจัยนี้มีเป้าหมายเพื่อให้ได้ข้อมูลของสมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติพิโซอิเล็กทริก และการเปลี่ยนเฟสของระบบ [$x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$] จากการเตรียมทั้ง 2 วิธี เพื่อยืนยันให้เห็นว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธี columbite จะสามารถปรับปรุงสมบัติของเซรามิกให้ดีขึ้นได้

วิธีการทดลอง

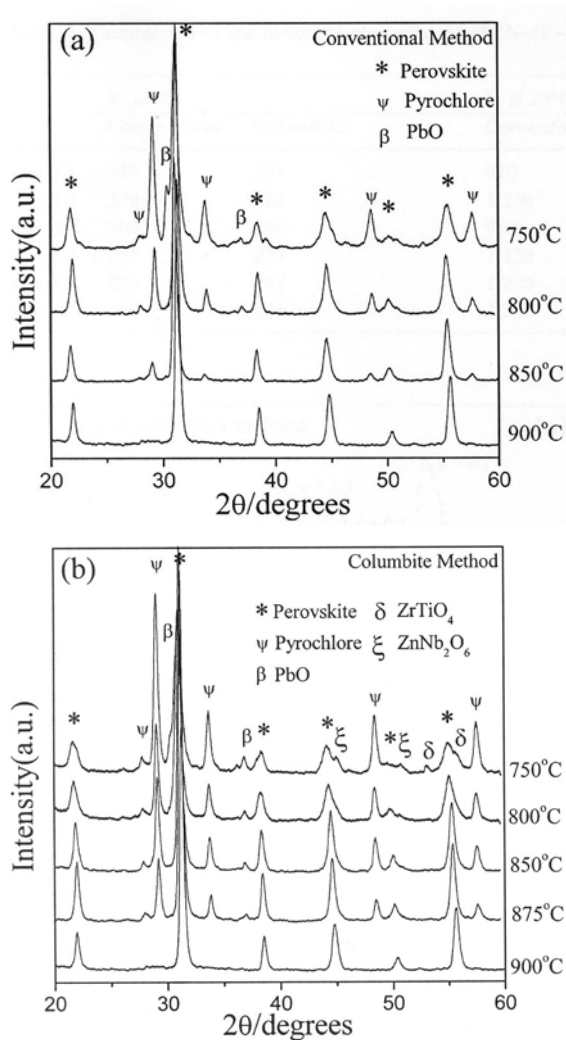
วิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมจะใช้ผงที่เตรียมสำเร็จแล้วของ PbO , ZnO , ZrO_2 , TiO_2 และ Nb_2O_5 โดยผสมกันในปริมาณสารสัมพันธ์ของสารประกอบ [$x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$] เมื่อ $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ และ 0.6 เติม 2 mol% ที่มากเกินไปของ PbO เพื่อทดแทน PbO ที่จะระเหยออกไป หลังจากการบดด้วย ball mill เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปอบแห้งที่ 120°C นำผงที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง $750^\circ\text{C} - 950^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้ double crucible configuration [14] ด้วยอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ $20^\circ\text{C}/\text{นาท}$ ในทุกเงื่อนไข ส่วนผง ZnNb_2O_6 จะเตรียมด้วยวิธี columbite จากปฏิกิริยาระหว่าง ZnO (99.9%) กับ Nb_2O_5 (99.9%) ที่อุณหภูมิ 975°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ผง ZrTiO_4 จะเตรียมด้วยวิธี wolframite จากปฏิกิริยาระหว่าง ZnO (99.9%) กับ Nb_2O_5 (99.9%) ที่อุณหภูมิ 975°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำผง ZnNb_2O_6 กับ ZrTiO_4 ไปผสมกับ PbO (99.9%) ให้เป็นปริมาณสารสัมพันธ์เพื่อให้ได้ส่วนผสมที่มีปริมาณ 2 mol% ที่มากเกินไปของ PbO ตามต้องการ แล้วนำผงผสมที่ได้ไปดำเนินการตามขั้นตอนเดียวกับการเตรียม ด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมดังที่กล่าวมาแล้ว และเพื่อทำให้ขนาดของเกรนมีผลน้อยที่สุด จะนำผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วไปบดด้วย ball mill เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำไปอบแห้งที่ 120°C จากนั้นทำการอัดเม็ดด้วย cold isostatic pressing ที่ความดัน 150 MPa แล้วเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150°C , 1200°C , 1225°C และ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและเพื่อไม่ให้ PbO ระเหยออกจากชิ้นงาน จะสร้างบรรยากาศของ PbO โดยการใส่ผง PbZrO_3 ไว้ใกล้ๆ กับชิ้นงาน ทั้งผงผ่านการเผาแคลไซน์และชิ้นงานที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้ว ไปตรวจหาการเกิดเฟส perovskite ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

นำชิ้นงานมาตัดให้เป็นชิ้นเล็กๆ บางๆ เพื่อเตรียมสำหรับการหาลักษณะเฉพาะทางไฟฟ้า โดยการ sputter gold electrodes ซึ่งการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) จะใช้ LCR meter (HP-4284A, Hewlett-Packard Inc.) โดยใช้ความถี่ 0.1, 1, 10 และ 100 kHz ใน chamber ที่มีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 25-450 °C และทำการวัดด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ 3 °C/นาที วัดค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (d_{33}) ด้วย d_{33} meter (Model 8000 d_{33} Tester) ค่า electromechanical coupling factor (k_p) จะทำการคำนวณจากค่า resonance และ anti-resonance frequencies ที่ได้จาก impedance analyzer (Model 4194A, HP)

ชิ้นงานที่ผ่านการขัดผิวแล้วจะนำไปวัด Raman scattering ด้วย Renishaw ใน Via Reflex Raman spectrometer ด้วยแหล่งกำเนิดรังสีที่มีความยาวคลื่น 488 nm ขนาดของเกรนจะหาจากภาพถ่ายจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) (JSM5410, JEOL) และ ferroelectric domain morphology จะหาได้จากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) (CM30, Phillips)

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

การเกิดเฟส perovskite



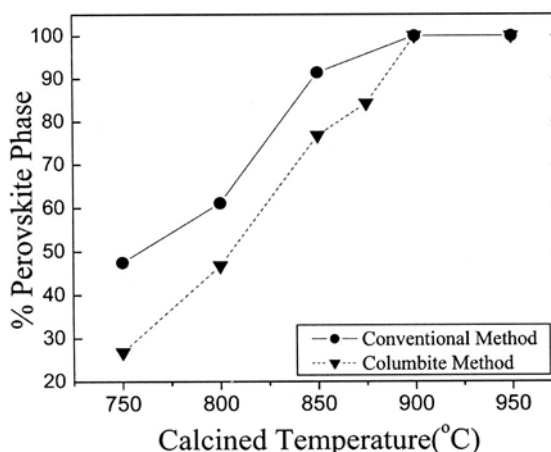
รูปที่ 1. แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ของผง 0.5PZN – 0.5PZT ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ต่างๆ โดย (a) เป็นแบบวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม (b) เป็นวิธี columbite

รูปที่ 1. แสดงผลการ XRD ของผงผสม 0.5PZN-0.5PZT ซึ่งจะเห็นว่าผงที่เตรียมได้จากวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมและจากวิธี columbite มีแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เหมือนกัน และเมื่อเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะทำให้เฟส perovskite บริสุทธิ์เพิ่มขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 900 °C ไม่ปรากฏเฟส pyrochlore เพราะมีขนาดเล็กกว่าขีดจำกัดการแยกตัวของ XRD

การพัฒนาของเฟส perovskite ที่อุณหภูมิต่างๆ จะสามารถประมาณได้จากข้อมูลจาก XRD โดยใช้สมการ [15]

$$perovskite\% = \left(\frac{I_{perov}}{I_{perov} + I_{pyro} + I_{PbO}} \right) \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ I_{perov} , I_{pyro} และ I_{PbO} เป็นความเข้มของพีค perovskite (110), ความเข้มของพีค pyrochlore (222) และ ความเข้มของพีค PbO ตามลำดับ นำค่าที่คำนวณได้ไปเขียนกราฟตามรูปที่ 2. โดยอัตราส่วนของความเข้มแสดงให้เห็นถึงวิวัฒนาการของเฟส perovskite ที่บริสุทธิ์ ที่เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นจากการเตรียมทั้ง 2 วิธี

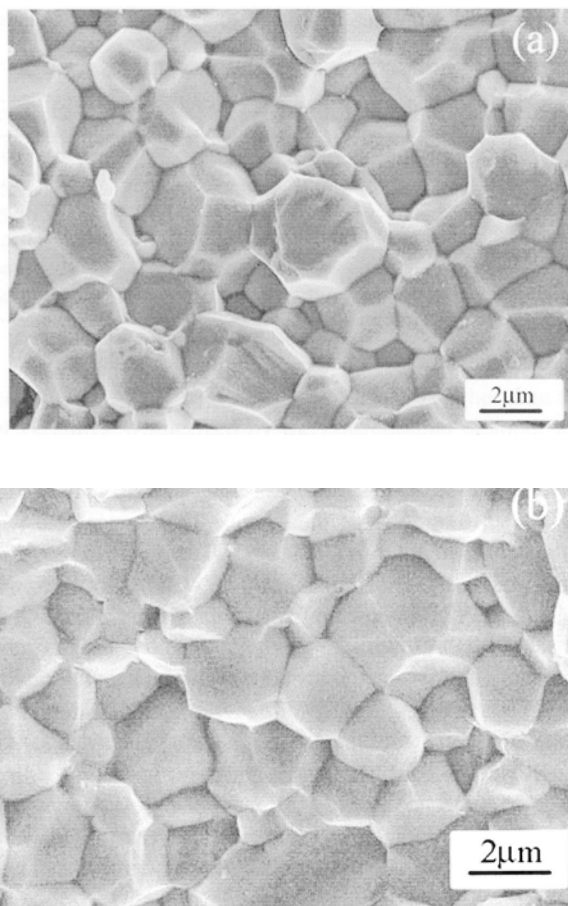


รูปที่ 2. แสดงปริมาณ perovskite ของผง 0.5PZN-0.5PZT ที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ

ในรูปที่ 2. ยังจะเห็นว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 900 °C การเตรียมโดยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม มีปริมาณของเฟส perovskite ที่บริสุทธิ์ มากกว่าวิธี columbite ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากส่วนที่เกิดปฏิกิริยาของทั้ง 2 วิธีมีความแตกต่างกัน

เมื่อนำผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C แล้ว ไปเผาซินเตอร์ แล้วนำไปทำการ XRD ก็พบว่ายังมีเฟสเป็น perovskite และเมื่อความเข้มข้นของ PZN สูง คือ $x = 0.6$ จะพบเฟส pyrochlore ในปริมาณเล็กน้อย ตัวอย่างยังมีเฟสเป็น perovskite ประมาณ 98.5%

เม็ดตัวอย่างที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้ว จะมีลักษณะเป็นเนื้อแน่น และมีขนาดของเกรนอยู่ระหว่าง 1-5 μm ดังแสดงในรูปที่ 3. โดยเมื่อเปรียบเทียบระหว่างรูป (a) ซึ่งเตรียมแบบการผสมออกไซด์ และ (b) ซึ่งเตรียมแบบ Columbite จะเห็นได้ว่าการเตรียมโดยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมมีขนาดของเกรนโตกว่าเล็กน้อย

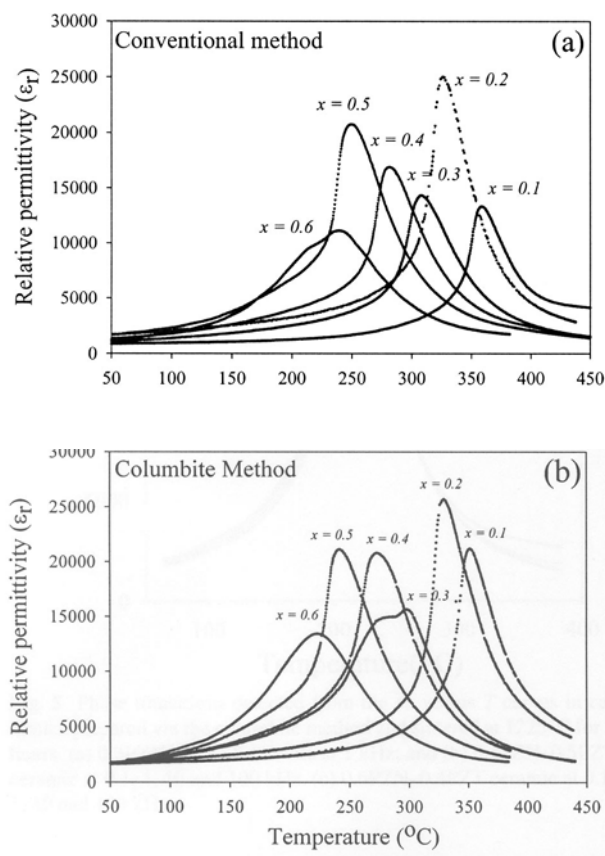


รูปที่ 3. แสดงผิวของเซรามิก 0.5PZN-0.5PZT โดย (a) เตรียมแบบการผสมออกไซด์ และ (b) เตรียมแบบ Columbite

ตารางที่ 1. แสดงสมบัติ dielectric ของเซรามิก xPZN-(1-x)PZT ที่เตรียมแบบการผสมออกไซด์ และ แบบ Columbite

x	$T_{\max} (^{\circ}\text{C})$		ϵ_r at 25°C		ϵ_r at $T_{\max}$	
	Conventional	Columbite	Conventional	Columbite	Conventional	Columbite
$x = 0.1$	359	351	810	1,590	13,300	21,200
$x = 0.2$	329	324	1,230	1,550	25,000	25,800
$x = 0.3$	309	299	980	1,580	14,300	15,700
$x = 0.4$	281	273	1,230	1,440	17,000	20,800
$x = 0.5$	250	242	1,220	1,430	20,800	21,200
$x = 0.6$	240	231	1,230	1,440	11,400	13,200

พฤติกรรมทางไดอิเล็กทริก

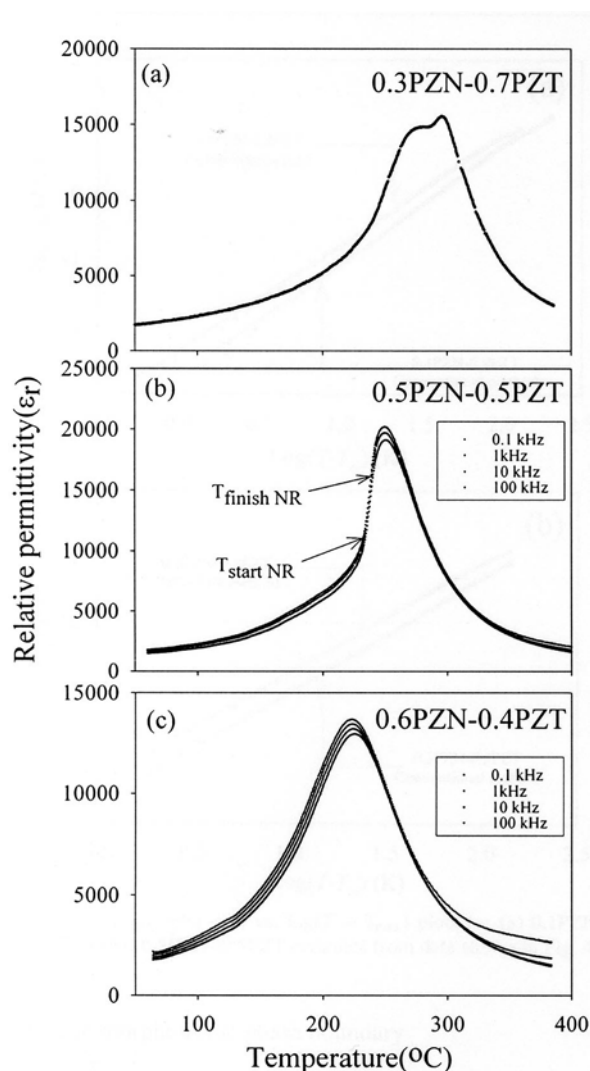


รูปที่ 4. แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เทียบกับอุณหภูมิ โดย (a) เซรามิกที่เตรียมจากการผสมออกไซด์ และ (b) เซรามิกที่เตรียมแบบ Columbite

รูปที่ 4. แสดงผลการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่ความถี่ต่างๆ ในฟังก์ชันของอุณหภูมิของเซรามิก $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ ที่เตรียมได้จากทั้ง 2 วิธี ซึ่งจะเห็นว่าทุกส่วนประกอบมีการกระจายของพฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกตามความถี่ แต่การกระจายตามความถี่นี้ไม่มากเท่ากับ pure relaxor PZN ตารางที่ 1. แสดงอุณหภูมิที่ทำให้มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุด ($T_{\max}$) และค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิห้องของทั้ง 2 วิธี โดยที่ $T_{\max}$ สภาพยอมของเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธี columbite จะมีค่าสูงกว่าค่าที่ได้จากเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งจากรูปที่ 4. และตารางที่ 1. ส่วนประกอบ 0.2PZN-0.8PZT และ 0.5PZN-0.5PZT จะมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุด โดยค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดของส่วนประกอบ 0.2PZN-0.8PZT จะมีค่าเท่ากับ 25,800 เมื่อเตรียมด้วยวิธี columbite และมีค่าสูงสุดเท่ากับ 25,000 เมื่อเตรียมด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม ส่วนประกอบ 0.5PZN-

0.5PZT มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดเท่ากับ 21,200 เมื่อเตรียมด้วยวิธี columbite และมีค่าสูงสุดเท่ากับ 20,800 เมื่อเตรียมด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม

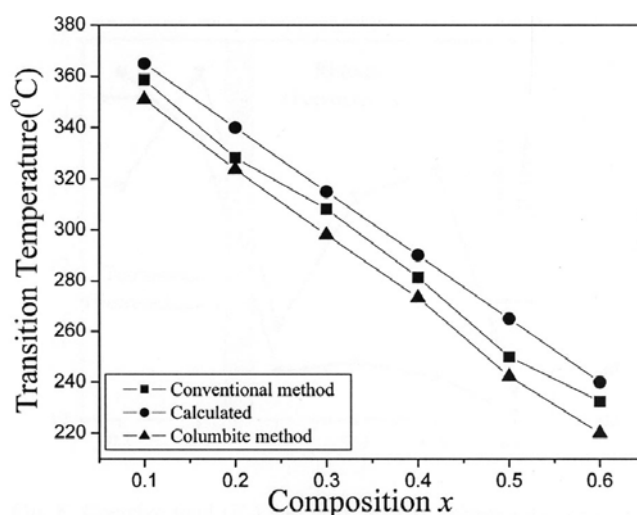
จากความสัมพันธ์ระหว่าง ϵ_r กับ T ในรูปที่ 4. ยังสามารถบอกได้ถึงอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟส โดยเมื่อนำพิกของส่วนประกอบที่ $x = 0.3, 0.5$ และ 0.6 ไปเขียนกราฟแยกออกมาตามรูปที่ 5. (a), (b) และ (c) จะแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนเฟสอย่างชัดเจน ที่ส่วนประกอบ $x = 0.3$ เมื่อ เตรียมเป็นเซรามิกด้วยวิธี columbite จะมีพีคอยู่ 2 พีคเกิดขึ้น ที่อุณหภูมิ 283.6°C และ 298.8°C ตามลำดับ (รูป 5.(a)) แต่ไม่เกิดขึ้นในเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม ที่จะมีพีคเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 309°C เท่านั้น โดยการที่ เกิดพีค 2 พีคนี้ น่าจะมาจากมีการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้น ซึ่งจะอธิบายในลำดับถัดไป เราเชื่อว่าการเตรียมเซรามิกด้วยวิธี columbite จะมีการรวมเป็นเนื้อเดียวกันของส่วนประกอบดีกว่าการเตรียมด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม เนื่องจากเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม จะมีการรวมตัวกันของส่วนประกอบไม่สม่ำเสมอจึงทำให้ไม่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนเฟสที่เกิดขึ้นได้



รูปที่ 5. การเปลี่ยนเฟสที่วัดจากกราฟระหว่าง ϵ_r และ อุณหภูมิ โดยเซรามิกเตรียมจากวิธี columbite ที่เผาซินเตอร์ที่ 1225°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดย (a) เป็น 0.3PZN-0.7PZT วัดที่ 1 kHz (b) เป็น 0.5PZN-0.5PZT วัดที่ 0.1, 1, 10 และ 100 kHz (a) เป็น 0.6PZN-0.4PZT วัดที่ 0.1, 1, 10 และ 100 kHz

ในรูป (รูป 5.(b)) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ϵ_r กับอุณหภูมิของส่วนประกอบ $x = 0.5$ ซึ่งจะเห็นการเกิดการเปลี่ยนพฤติกรรมจาก normal ferroelectric เป็น relaxor ferroelectric ในเซรามิกที่เตรียมจากทั้ง 2 วิธี และจากรูป (รูปที่ 5.(b)) จะเห็นว่าพฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธี columbite จะมีการกระจายของสภาพยอมอย่างมากตามความถี่ที่อุณหภูมิ $T > 242^{\circ}\text{C}$ และ $T < 235^{\circ}\text{C}$ ซึ่งในช่วงอุณหภูมิ $235^{\circ}\text{C} < T < 242^{\circ}\text{C}$ นี้ ค่าสภาพยอมจะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว อุณหภูมิช่วงนี้จึงเป็นช่วงของ T_{startNR} และ T_{finishNR} ในรูปที่ 5.(b) โดยที่ NR จะแทนการเปลี่ยนจาก normal ferroelectric เป็น relaxor ferroelectric ซึ่ง

เป็นลักษณะเดียวกันกับที่เกิดขึ้นในระบบการละลายของของแข็งอื่นๆ [16] พิกสภาพยอมของส่วนประกอบ $x = 0.6$ มีความกว้างมากที่สุด และ T_m จะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของความถี่ที่ใช้ในการวัด (รูปที่ 5.(c)) แสดงว่าส่วนประกอบนี้เกิด diffuse phase transition มากขึ้นตามการกระจายของความถี่ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของ relaxor ferroelectric



รูปที่ 6. ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่เป็นฟังก์ชันกับ x ของระบบ $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$

จากรูปที่ 5. ยังแสดงให้เห็นว่า เมื่อ PZN มีสัดส่วนของโมลเพิ่มขึ้นจะทำให้ $T_{\max}$ ลดลง รูปที่ 6. จะแสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของส่วนประกอบต่างๆ โดยเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธี columbite จะมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสต่ำกว่าเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมเล็กน้อย และความสัมพันธ์ระหว่าง $T_{\max}$ กับ x จะมีลักษณะเกือบจะเป็นเส้นตรง ซึ่งใกล้เคียงกับกฎของการผสมตามสมการ

$$T_{\max} = x(140^{\circ}\text{C}) + (1-x)(390^{\circ}\text{C}) \quad (2)$$

เมื่อ 140°C และ 390°C เป็นค่าของ $T_{\max}$ ของ PZN และ PZT ตามลำดับ จากรูปที่ 6. และสมการที่ 2 จะคำนวณค่า $T_{\max}$ สูงกว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่แท้จริงเล็กน้อย

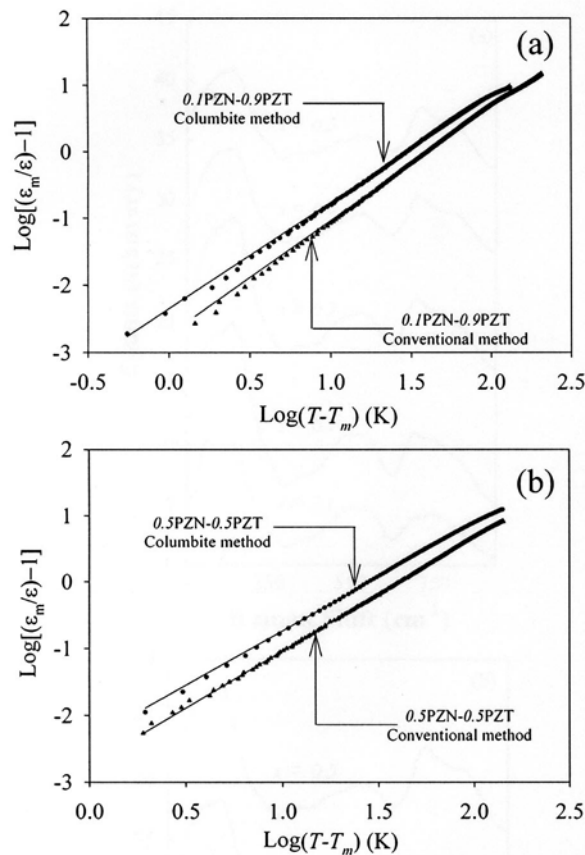
นอกจาก $T_{\max}$ แล้ว กราฟระหว่าง ϵ_r กับ T ของ normal ferroelectric จะเป็นไปตามกฎของ Curie-Weiss คือ

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{T - \theta}{C} \quad (3)$$

เมื่อ θ เป็นอุณหภูมิของ Curie-Weiss และ C เป็นค่าคงที่ของ Curie และถ้า normal ferroelectric เกิดการละลายในสถานะของของแข็งกับ relaxor แล้ว ความสัมพันธ์ของ ϵ_r กับ T จะอยู่ในฟังก์ชันของตัวแปร γ และ $\delta\gamma$ [17]

$$\frac{\varepsilon'_m}{\varepsilon'(f,T)} = 1 + \frac{(T - T_m(f))^\gamma}{2\delta_\gamma^2} \quad (4)$$

เมื่อ $1 \leq \gamma \leq 2$ โดยถ้า $\gamma = 1$ สมการที่ (4) จะกลายเป็น กฎของ Curie-Weiss และถ้า $\gamma = 2$ จะเป็นสมการที่ใช้อธิบายพฤติกรรมในอุดมคติของ relaxor ในรูปของสมการพีชคณิตกำลังสอง ตัวแปร ε'_m เป็นพีดของสภาพยอมที่ $T = T_m(f)$ และ δ_γ เป็นตัวแปรที่ใช้แทน degree of diffuseness ของการเปลี่ยนเฟส ตัวแปร γ และ δ_γ เป็นค่าคงที่ของวัสดุที่ขึ้นอยู่กับส่วนประกอบและโครงสร้าง



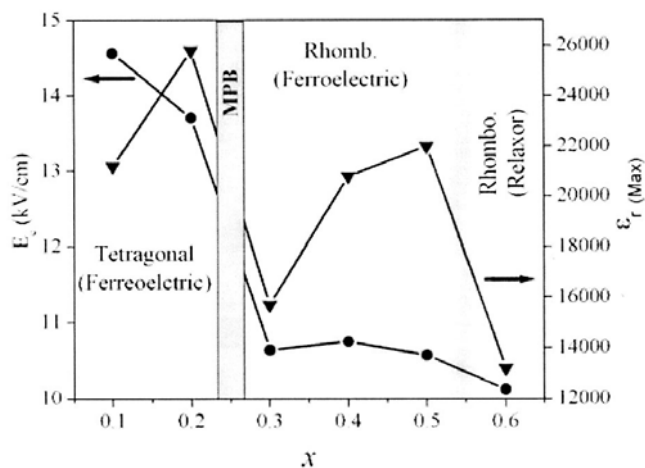
รูปที่ 7. กราฟระหว่าง $\log [(\varepsilon_m/\varepsilon)-1]$ กับ $\log (T-T_m)$ ของเซรามิก (a) 0.1PZN-0.9PZT (b) 0.5PZN-0.5PZT

รูปที่ 7. แสดงกราฟระหว่าง $\log [(\varepsilon_m/\varepsilon)-1]$ กับ $\log (T-T_m)$ เมื่อ $x = 0.1$ และ 0.5 ซึ่งจะมีความสัมพันธ์เป็นแบบเส้นตรง หาค่า γ ได้เป็น 1.34 และ 1.71 และ ค่า diffuseness parameter δ_γ มีค่าเป็น 10.7 และ 16.7 จากเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธี columbite เมื่อ $x = 0.1$ และ 0.5 ตามลำดับ และเมื่อ PZN มีสัดส่วนของโมลเพิ่มขึ้น การละลายในสถานะของของแข็งจะมีลักษณะคล้ายกับเป็น relaxor มาก

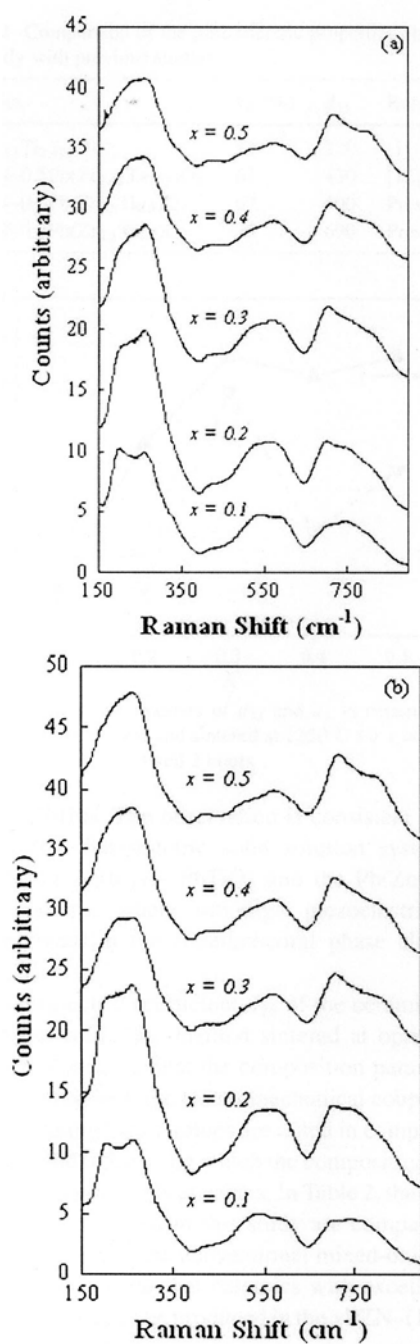
The morphotropic phase boundary

ในงานก่อนหน้านี้ของผู้เขียนและคณะ สามารถหา MBP ในระบบ $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$ ได้จากผลการ XRD และการวัด ferroelectric hysteresis [13] ตำแหน่งของ MBP ระหว่างส่วนประกอบ $x = 0.2$ กับ $x = 0.3$ จะแยกเฟสออกเป็น tetragonal phase เมื่อ $x \leq 0.2$ จาก rhombohedral phase เมื่อ $x \geq 0.3$ โดยสามารถยืนยันได้จากข้อมูลของไดอิเล็กทริกที่แสดงในรูปที่ 4. โดยพีคของสภาพยอมสูงสุด ϵ_{rmax} จะอยู่ที่ $x = 0.2$ เมื่อเขียนกราฟระหว่าง ϵ_{rmax} กับ x ของระบบ $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ แล้วจะได้กราฟดังรูปที่ 8. ซึ่งสอดคล้องกับผลการวัด coercive field ของเราก่อนหน้านี้

การที่ MPB แยกเฟส tetragonal จากเฟส rhombohedral แสดงว่ามีการเปลี่ยนเฟสของเฟสอื่นๆ จาก normal ferroelectric ไปเป็น relaxor ferroelectric และเมื่อเปรียบเทียบกับ การเปลี่ยนโครงสร้างของ tetragonal ไปเป็น rhombohedral แล้ว ferroelectric transition นี้ จะมีความแตกต่างกันอย่างมาก แต่ส่วนประกอบ $x = 0.6$ จะมีลักษณะเป็น relaxor ferroelectric ซึ่งจะเห็นได้จากรูปที่ 5.(c) แม้ว่า ferroelectric transition นี้ จะไม่มีผลกระทบท่อการวัด E_c แต่ก็เห็นได้อย่างชัดเจนว่าช่วงของส่วนประกอบนี้จะมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุด โดย ferroelectric transition นี้ จะแสดงเป็นรูปเส้นขนานทึบในรูปที่ 8.



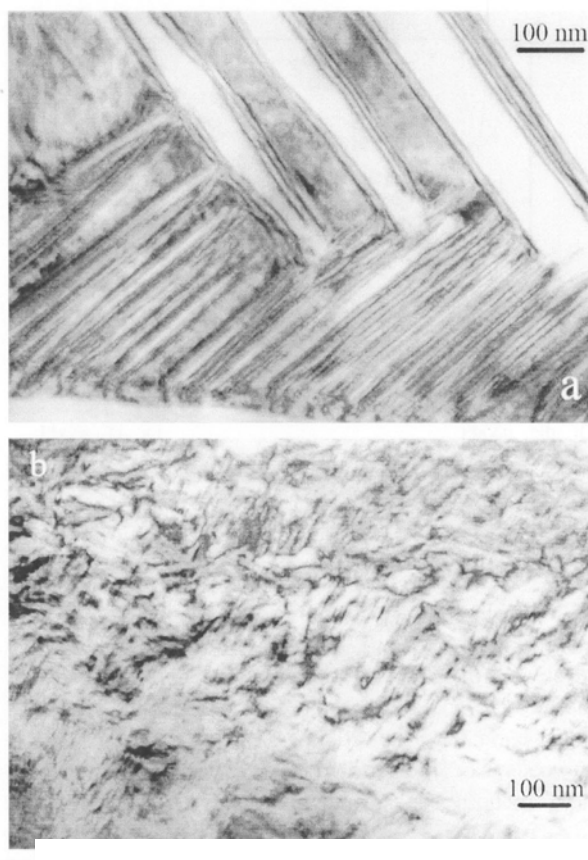
รูปที่ 8. ค่า E_c และ ϵ_r ที่เป็นฟังก์ชันกับ x ของระบบเซรามิก $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ ที่ x ระหว่าง 0.2 และ 0.3 โดย ϵ_{rmax} มาจากรูปที่ 4. และ E_c วัดจากเซรามิกเดียวกันที่ 1 kHz



รูปที่ 9. แสดงผลการตรวจสอบสมบัติด้วยวิธี Raman ของเซรามิก $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ โดย (a) เซรามิกที่เตรียมจากวิธีการผสมออกไซด์ และ (b) เซรามิกที่เตรียมแบบ Columbite

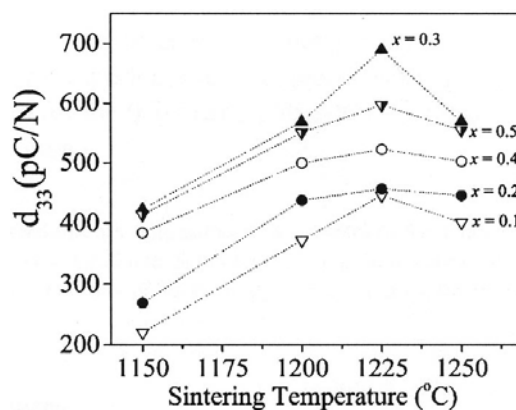
รูปที่ 9. แสดง Raman spectra ของทุกส่วนประกอบ ซึ่งจะเห็นว่า Raman spectra ของตัวอย่างที่เตรียมได้จากวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม (รูปที่ 9.(a)) จะแตกต่างกับที่ได้จากตัวอย่างที่เตรียมได้จากวิธี columbite (รูปที่ 9.(b)) เล็กน้อย และเห็นพีค Raman shift หลักอยู่ที่

ประมาณ 200, 262, 422, 540, 584, 698, 745 และ 795 cm^{-1} ตามลำดับ การที่เกิดพีกเหล่านี้ แสดงว่ามีการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นที่ $x = 0.2-0.3$ โดยตัวอย่างที่เตรียมได้จากวิธี columbite จะมี ข้อมูล Raman ที่แตกต่างกันชัดเจนระหว่างส่วนประกอบ $x = 0.2$ และ 0.3 และ strong peak ที่ ประมาณ 200, 540 และ 745 cm^{-1} ในส่วนประกอบ $x = 0.2$ จะกลายเป็น weak peak เมื่อ $x = 0.2$ ถ้า $x = 0.3$ หรือมากกว่า strong peak ทั้ง 3 พีกจะหายไป ในขณะที่พีกที่ประมาณ 795 cm^{-1} จะเริ่มเกิดขึ้นที่ $x = 0.3$ และเปลี่ยนเป็น relatively strong ที่ $x = 0.5$ และ Raman spectra ของ $x = 0.1$ และ 0.2 จะมีลักษณะคล้ายกัน โดยที่ Raman spectra ของ $x = 0.3, 0.4$ และ 0.5 จะมีลักษณะคล้ายกัน ตามลำดับ



รูปที่ 10. ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่านของชิ้นงานที่เตรียมจากวิธี columbite โดย (a) เป็นเซรามิก 0.1PZN-0.9PZT (b) เป็นเซรามิก 0.5PZN-0.5PZT ที่เผา ซินเตอร์ที่ 1225°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

สมบัติทางพิโซอิเล็กทริก

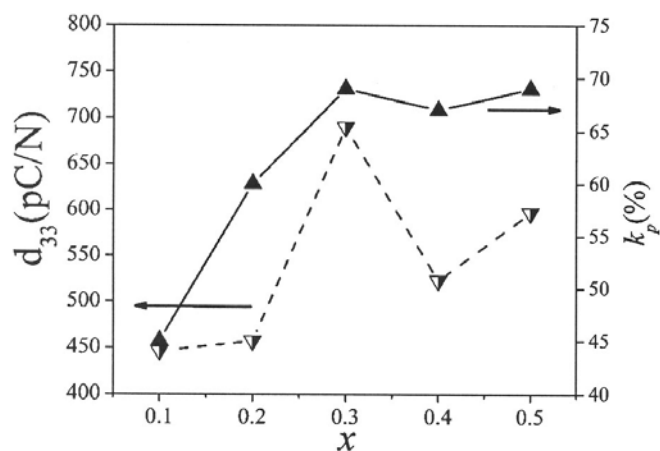


รูปที่ 11. ค่า d_{33} ของเซรามิก PZN-PZT ที่เตรียมได้จากวิธี columbite เฝ้าซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

รูปที่ 11. แสดงผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ต่อค่าสัมประสิทธิ์ทางพิโซอิเล็กทริก d_{33} ของเซรามิก PZN-PZT ที่เตรียมได้จากวิธี columbite ซึ่งค่า d_{33} ของทุกส่วนประกอบจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึง 1225 °C จากนั้นจะมีค่าลดลง แสดงว่าเงื่อนไขที่ดีที่สุดของกระบวนการคือการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1225 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยเซรามิกที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1225 °C แล้วมีค่า d_{33} ต่ำ เป็นผลมาจากการสูญเสีย PbO ในระหว่างการเผาซินเตอร์ จากรูปที่ 11. ส่วนประกอบ 0.3PZN-0.7PZT จะมีค่า d_{33} สูงที่สุด ซึ่งในรูปที่ 8. ส่วนประกอบนี้จะมีสมมาตรเป็น rhombohedral ที่อุณหภูมิห้อง และใกล้เคียงกับ MBP มากๆ โดยพบว่าในระบบ relaxor-normal ferroelectric อื่น เช่น ในระบบ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-PbTiO}_3$ และ $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-PbTiO}_3$ ที่มีสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกสูงมากๆ ก็มีเฟสเป็น rhombohedral ใกล้เคียงกับ MBP [3, 8]

ตารางที่ 2. การเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกในงานวิจัยนี้เทียบกับงานวิจัยอื่นๆ

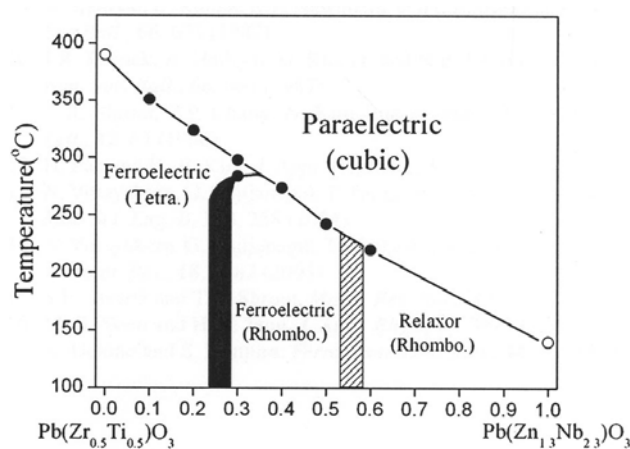
Ceramics	k_p (%)	d_{33}	References
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$	52	220	[1]
$0.5\text{PZN}-0.5\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$	67	430	[12]
$0.5\text{PZN}-0.5\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$	67	600	Present study
$0.3\text{PZN}-0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$	70	690	Present study



รูปที่ 12. ค่า d_{33} และ k_p ของเซรามิก $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$

เมื่อนำค่าสัมประสิทธิ์ทางพิโซอิเล็กทริก d_{33} ของเซรามิก ที่เตรียมได้จากวิธี columbite เพาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1225°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาเขียนกราฟกับ x จะได้ความสัมพันธ์ดังรูปที่ 12. ซึ่งมีความสอดคล้องกับ electromechanical coupling factor k_p ส่วนประกอบ $x = 0.3$, 0.4 และ 0.5 จะมีค่า k_p สูง โดยที่ส่วนประกอบ $x = 0.3$ จะมีค่า k_p สูงที่สุด ตารางที่ 2. แสดงการเปรียบเทียบสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกที่หาได้ในการศึกษาครั้งนี้กับค่าที่หาได้ก่อนหน้านี้จากการเตรียมด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม จะเห็นได้ชัดเจนว่าเซรามิกในระบบ $x\text{PZN}-(1-x)$ pseudo-binary จะมีสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกที่ดีมากๆ

The PZN-PZT phase diagram



รูปที่ 13. แสดงแผนผังเฟสของระบบ $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$

รูปที่ 13. แสดง phase diagram ที่สมบูรณ์ของระบบ $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$ โดยใช้ข้อมูลที่ได้จากการวัดค่าไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ด้วยวิธี columbite โดยทั้ง 2 ข้อมูลจะเลือกใช้ข้อมูลที่มี $x = 0.3$ จากรูปที่ 5.(a) และจาก phase diagram เซรามิก $0.3\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$ จะมีการเปลี่ยนรูปจากเฟส ferroelectric rhombohedral เป็นเฟส ferroelectric tetragonal ที่อุณหภูมิ 283.6°C แล้วเปลี่ยนเป็นเฟส paraelectric cubic ที่อุณหภูมิ 298.8°C ช่วงระหว่าง $x = 0.5$ และ $x = 0.6$ แสดงถึง การเปลี่ยนรูปจาก normal ferroelectric ไปเป็น relaxor ferroelectric และเป็นที่คาดว่าเซรามิกของ $0.3\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$ จะสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกที่ดีที่สุด

สรุป

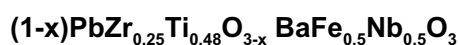
จากการศึกษาโครงสร้างและสมบัติของระบบ $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -($1-x$) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$ ในช่วง $x = 0.1$ - 0.6 พบว่ามี MPB อยู่ระหว่าง $x = 0.1$ และ 0.3 โดยมีการเปลี่ยนเฟส tetragonal แยกออกมาจากเฟส rhombohedral เมื่อ x ประมาณ 0.5 จะมีการเปลี่ยนเฟสจาก normal ferroelectric ไปเป็น relaxor ferroelectric การเปลี่ยนเฟสนี้จะสอดคล้องกับการลดลงที่ละชั้นของ rhombohedral distortion ในโครงสร้าง และเพิ่มขึ้นที่ละชั้นในการกระจายของค่าไดอิเล็กทริกที่ตอบสนองกับความถี่ และเซรามิกของส่วนประกอบ $0.3\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$ จะสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกที่ดีมากๆ

เอกสารอ้างอิง

- [1] B. Jaffe and W.R. Cook, *Piezoelectric Ceramic* (R.A.N. Publishers, 1971).
- [2] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, and L.E. Cross, *Phys. Rev. B*, 63, 014103 (2001).
- [3] B. Noheda, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D.E. Cox, and G. Shirane, *Phys. Rev. B*, 61, 8687 (2000).
- [4] L. Bellaiche, A. Garcia, and D. Vanderbilt, *Ferroelectrics*, 266, 41 (2002).
- [5] V.A. Bokov and I.E. Myl'nikova, *Sov. Phys.-Solid State*, 3, 631 (1961).
- [6] J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, *Ferroelectrics*, 37, 579 (1981).
- [7] V.A. Bokov and I.E. Mylnikova, *Sov. Phys-Solid State*, 2, 2428 (1960).
- [8] T.R. Shrout and A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66, 704 (1987).
- [9] A.Halliyal, U. Kumar, R.E. Newnham, and L.E. Cross, *Am. Ceram. Soc Bull.*, 66, 671 (1987).
- [10] J.R. Belsick, A. Halliyal, U. Kumar, and R.E. Newnham, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66, 664 (1987).

- [11] T R. Shrout, Z.P. Chang, N. Kim, and A. Markgraf, *Ferroelectl: Lett.*, 12,63 (1990).
- [12] H. Fan and H.-E. Kim, *J. Appl. Phys.*, 91, 317 (2002).
- [13] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, and D.P. Cann, *Mat. Sci. Eng. B*, 108, 258 (2004).
- [14] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, and D.P. Cann, *J. Mater. Res.*, 18, 2882 (2003).
- [15] S.L. Swartz and T.R. Shrout, *Mater. Res. Bull.*, 17, 1245 (1982).
- [16] M.-S. Yoon and H.M. Jang, *J. Appl. Phys.*, 77,3991 (1995).
- [17] K. Uchino and S. Nomura, *Ferroelectr. Lett. Sect.*, 44, 55 (1982).

5. การหาลักษณะเฉพาะของสมบัติทางไฟฟ้าและโครงสร้างของเซรามิก



บทนำ

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) เป็นสารละลายในสถานะของแข็งระหว่าง perovskite ferroelectric PbTiO_3 และ antiferroelectric PbZrO_3 และเป็นวัสดุที่สำคัญมากในการถูกนำไปใช้งานเป็นอุปกรณ์ที่มีสมบัติทางพิโซอิเล็กทริก pyroelectric และ ferroelectric เช่น transducers, memory, chip, transformer, และ pyroelectric sensor [1, 2] โดยนับตั้งแต่มีการค้นพบพฤติกรรมเป็น relaxor ใน $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [3], $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [4], $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ และ $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ [6, 7] สารในตระกูล perovskite ชนิดที่มีสูตรโครงสร้างเป็น $\text{AB}'_{(1-x)}\text{B}''_x\text{O}_3$ ก็ได้รับความสนใจศึกษาอย่างมาก เนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าเชิงกลและสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่สูงมาก สาร $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.48})\text{O}_3$ และ $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ เป็นสารในกลุ่มที่มีโครงสร้างแบบ perovskite ที่มีสูตรโครงสร้างเป็น ABO_3 (A เป็นไอออนบวกที่มีจำนวนอิเล็กตรอนในชั้นนอกสุด 1 หรือ 2 ตัว B เป็นไอออนลบที่มีจำนวนอิเล็กตรอนในชั้นนอกสุด 3 หรือ 5 ตัว) ซึ่งสมบัติทางฟิสิกส์หรือตัวแปรของอุปกรณ์ที่ทำจาก PZT สามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นได้ด้วยการพัฒนาเทคนิคของกระบวนการสังเคราะห์วัสดุและทำการแทนที่ที่เหมาะสมในตำแหน่งของ A หรือ B) โดยการกระจายตัวของไอออนลบในตำแหน่ง B (B' และ B'') และความเป็นระเบียบตรง B site sublattice จะมีผลอย่างมากต่อสมบัติทางไฟฟ้าของ relaxor ferroelectric และอัตราส่วนระหว่าง Zr/Ti ก็มีผลอย่างมากต่อสมบัติทาง elastic constant, dielectric constant coupling และสมบัติอื่นๆ ของ PZT

แม้ว่าจะมีรายงานถึงผลของ BFN ต่อสมบัติของ PZT ที่เตรียมโดยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แต่ยังไม่มีความเข้าใจอย่างชัดเจนถึงการเกิดเฟสและพฤติกรรมของสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกแบบเนื้อแน่นที่เตรียมได้โดยปฏิกิริยาการละลายในสถานะของแข็ง ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้ทำการเตรียมผง $(1-x)\text{PZT}-x\text{BFN}$ ($x = 0.1$ ถึง 0.5) แล้วทำการเผาซินเตอร์ และหาลักษณะเฉพาะของโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติทางไดอิเล็กทริก

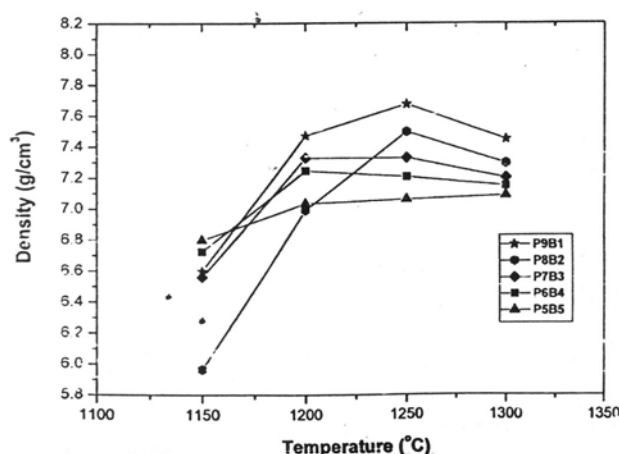
วิธีการทดลอง

เซรามิก PZT-BFN ในการศึกษาครั้งนี้จะทำการเตรียมจากผงที่ได้จากวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม โดยผง $(1-x)\text{PbZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_{3-x}\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ($(1-x)\text{PZT}-x\text{BFN}$) จะเริ่มเตรียมจากการผสมสารตั้งต้นคือผง PbO (>99%), ZrO_2 (>99%), TiO_3 (>99%), BaCO_3 (>99%), Fe_2O_3 (>99.9%), และ Nb_2O_5 (>99.9%) ในอัตราส่วนต่อโมลที่ต้องการ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ และ 0.5) จากนั้น Ball milling เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในภาชนะที่ทำจาก polyethylene

และใช้เม็ดบดที่ทำจาก zirconia โดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลางในการแขวนลอย อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 °C แล้วเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1000 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °C/นาที่ จากนั้นเลือกผงที่ได้จากเงื่อนไขการแคลไซน์ที่ดีที่สุด ไปอัดเป็นเม็ด แล้วเผาซินเตอร์ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 1150-1300 °C แล้วแต่ว่าส่วนประกอบ โดยทำการเผาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °C/นาที่ นำตัวอย่างที่ได้ไปหาความหนาแน่นด้วยวิธีการของอาร์คิมิดีส การเกิดเฟสของผงที่ได้จากการเผาแคลไซน์และตัวอย่างที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้วจะทำการศึกษาด้วย X-ray diffractometer (Philips model X-pert) ที่ความต่างศักย์ 40 kV และกระแส 30 mA ในช่วงของค่า 2θ ตั้งแต่ 10 ถึง 60 ° โดยสแกนทีละ 0.01° ทำการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคโดยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM รุ่น Jeol model 6335F)

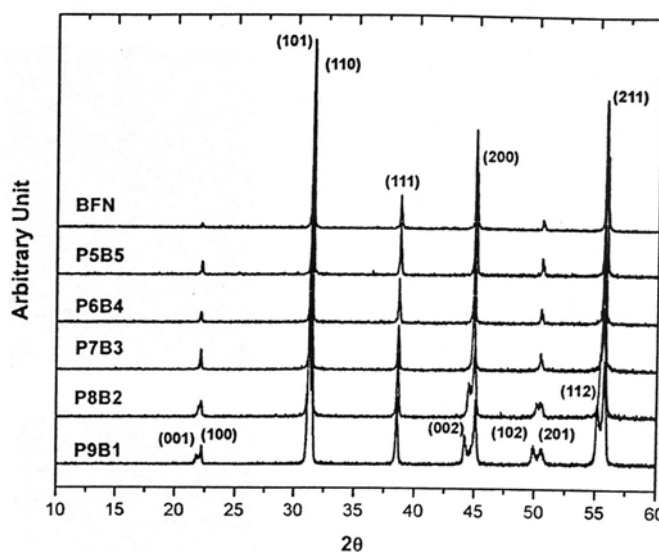
การหาลักษณะเฉพาะทางไฟฟ้าของตัวอย่างที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้ว ทำได้โดยนำเม็ดเซรามิกไปวางให้ผิวหน้าทั้ง 2 ขนานกัน แล้วทำการเคลือบแต่ละผิวหน้าด้วยแผ่นเงิน เพื่อทำเป็นขั้วไฟฟ้า จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 750 °C เป็นเวลา 12 นาที่ เพื่อให้แน่ใจว่าขั้วไฟฟ้าติดแน่นกับผิวหน้าของเม็ดเซรามิก วัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ loss tangent ของตัวอย่าง ในฟังก์ชันของอุณหภูมิที่ความถี่ 1 kHz ด้วย automate dielectric measurement system ซึ่งในระบบจะมี LCR-meter (Hioki 3532-50) และ furnace tube โดยทั้งอุณหภูมิของเตาและสมบัติไดอิเล็กทริกจะถูกควบคุมและบันทึกด้วยคอมพิวเตอร์ การหาค่าการเก็บประจุและ dielectric loss tangent จะทำการวัดในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 30 ถึง 400 °C ที่ความถี่ 1 kHz และการวัด hysteresis loop ต่อสภาพการเป็นขั้วของตัวอย่างจะใช้ Sawyer-Tower circuit ที่อุณหภูมิระหว่างอุณหภูมิห้องถึง 220 °C

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง



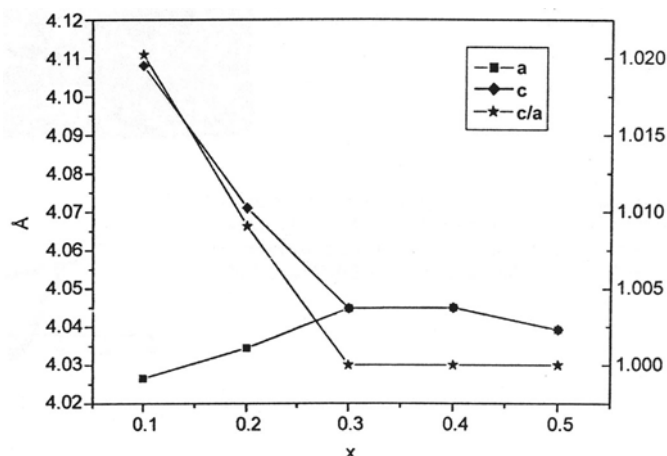
รูปที่ 1. แสดงผลการเผาซินเตอร์ที่มีต่อค่าความหนาแน่นของเซรามิก

ผลการ XRD ของผง $(1-x)\text{PZT}-x\text{BFN}$ แสดงให้เห็นว่า PZT จะเริ่มมีโครงสร้างเป็นแบบ perovskite ที่อุณหภูมิ 800 °C นั่นคือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นโดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 1100 °C จะไม่มีเฟสของ pyrochlore เกิดขึ้น ดังนั้นจึงเลือกผงที่ทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C มาเตรียมเป็นเม็ดเซรามิก โดยรูปที่ 1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PZT}-x\text{BFN}$ เมื่อ $x = 0.1$ 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 หรือ P9B1 P8B2 P7B3 P6B4 และ P5B5 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าค่าความหนาแน่นจะขึ้นอยู่กัอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ โดย P9B1 และ P8B2 จะมีความหนาแน่นสูงสุดที่อุณหภูมิ 1250 °C คือ 7.68 และ 7.50 g/cm^3 P7B3 และ P6B4 จะมีความหนาแน่นสูงสุดที่อุณหภูมิ 1200 °C คือ 7.30 และ 7.22 g/cm^3 และ P5B5 จะมีความหนาแน่นสูงสุดที่อุณหภูมิ 1300 °C คือ 7.00 g/cm^3 เปรียบเทียบกับความหนาแน่นตามทฤษฎีของ PZT คือ 8.006 g/cm^3 [8] และความหนาแน่นของ BFN คือ 6.51 g/cm^3 ตามแฟ้มมาตรฐาน ICSD [9]



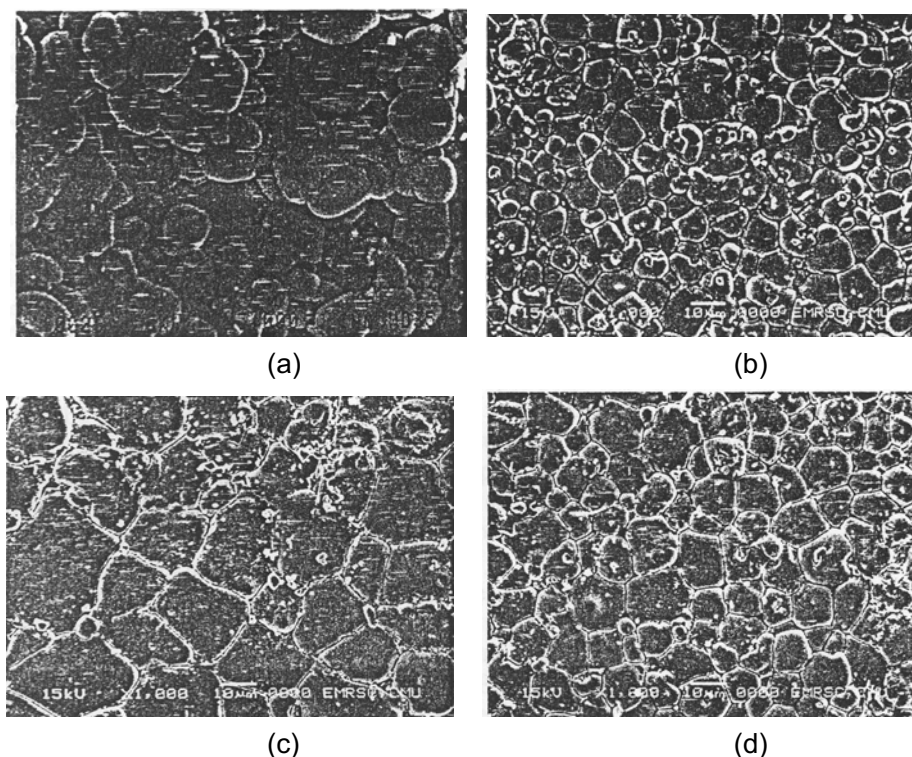
รูปที่ 2. แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกที่มีส่วนผสมต่างๆ

รูปที่ 2. แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงที่สุด ซึ่งจะเห็นว่าโครงสร้างผลึกของตัวอย่างจะเปลี่ยนแปลงไปตามส่วนประกอบของ PZT-BFN โดย ferroelectric tetragonal จะเกิดขึ้นเมื่อ $x = 0.1$ เมื่อ $x = 0.2$ จะมีทั้งเฟสที่เป็น tetragonal และ cubic และเมื่อ $x > 0.3$ จะเปลี่ยนเฟสไปเป็น paraelectric cubic อย่างสมบูรณ์ เห็นได้จากพีค (001) และ (100) ซึ่งเป็นผลที่เหมือนกับผลการศึกษาของ Vittayakorn และคณะ ที่ได้ทำการศึกษาระบบ $(1-x)\text{PZT}-x\text{BFN}$ เมื่อ $x \geq 0.2$ โดยไม่ปรากฏเฟสของ BFN หรือเฟสแปลกปลอมอื่นๆ เกิดขึ้น



รูปที่ 3. ค่าคงที่แลตทิซของระบบ (1-x)PZT-xBFN

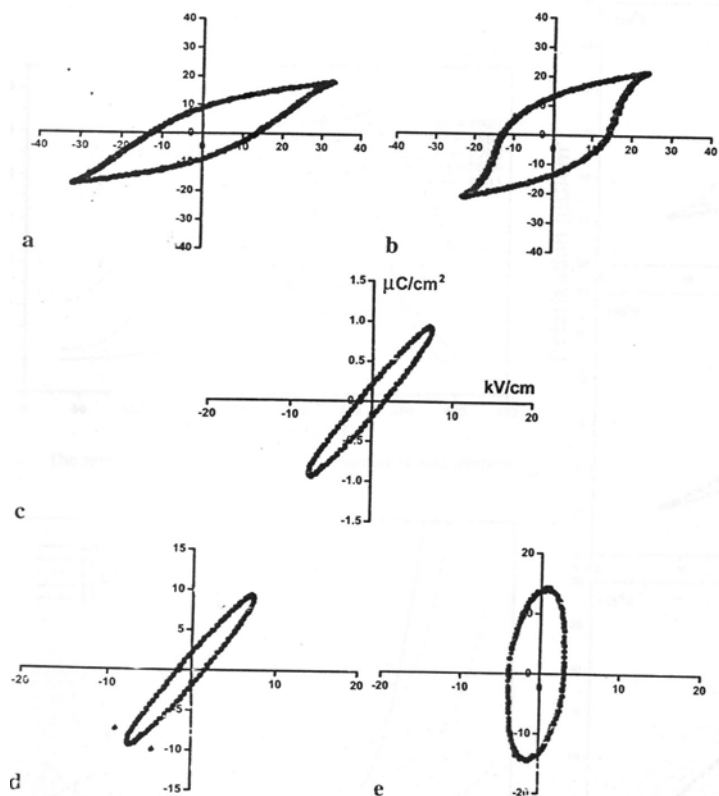
รูปที่ 3. แสดงผลการหาค่า lattice parameter โดยวิธี refinement ของระบบ (1-x)PZT-xBFN ซึ่งจะเห็นว่าเมื่อ x อยู่ในช่วง 0.3 ถึง 0.5 ระบบ (1-x)PZT-xBFN จะมีสมมาตรเป็นแบบ cubic เท่านั้น และ cell parameter จะขึ้นอยู่กับ ปริมาณของ BFN โดยเมื่อ x อยู่ในช่วง 0.1 ถึง 0.3 ค่า c/a จะลดลงจาก 1.02 ถึง 1.00 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับผลการรายงานของ Thammajaree และคณะ [11] ที่ได้ ค่า c/a เท่ากับ 1.015 หลังการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C และเมื่อค่า x สูงขึ้น parameter (a) ของเฟส cubic PZT-BFN จะลดลงเล็กน้อยจาก 4.043 - 4.042 Å° ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่า parameter (a) ตาม ICSD No. 43622 คือ 4.045 Å° [7] แม้ว่าผลการทดลองในรายงานฉบับนี้จะได้ผลเช่นเดียวกับ Rama และคณะ [7] และ Tezaka และคณะ [12] ได้เคยรายงานไว้ แต่ทั้ง 2 คณะผู้วิจัยก็ไม่ได้ทำการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของของแข็ง และโครงสร้างผลึกที่แท้จริงของ BFN ก็ยังคงไม่ได้ข้อยุติ เนื่องจาก Saha และ Sinha ได้เคยทำการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BFN โดยใช้ standard computer program (POWD) แล้วได้ผลที่ต่างออกไป คือ มีโครงสร้างที่เป็นแบบ monoclinic แทนที่จะโครงสร้างแบบ cubic



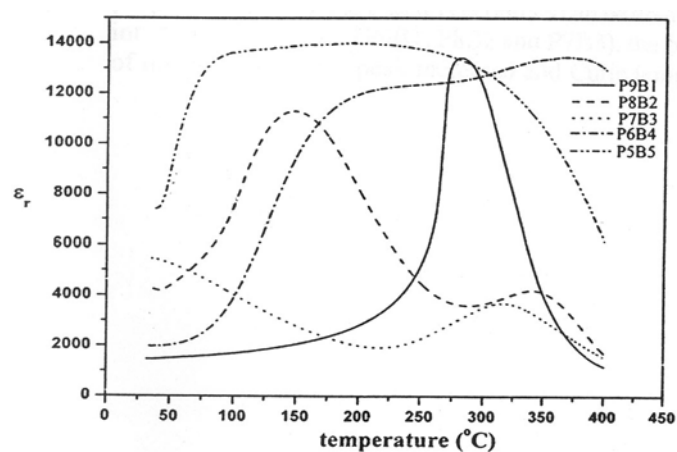
รูปที่ 4. แสดงผิวของเซรามิกระบบ $(1-x)\text{PZT}-x\text{BFN}$ โดย (a) เป็น PZT บริสุทธิ์ที่มีขนาดเกรน $1.66 \mu\text{m}$ (b) เป็น P9B1 บริสุทธิ์ที่มีขนาดเกรน $5.03 \mu\text{m}$ (c) เป็น P8B2 บริสุทธิ์ที่มีขนาดเกรน $15.18 \mu\text{m}$ (d) เป็น P7B3 บริสุทธิ์ที่มีขนาดเกรน $8.65 \mu\text{m}$

รูปที่ 4. แสดงรูปที่ได้จากกล้อง SEM ของเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{BFN}$ เปรียบเทียบกับเซรามิก PZT ที่บริสุทธิ์ จะเห็นได้ว่าในทุกๆรูปจะมีเพียงเฟสเดียวเท่านั้น โดยไม่มีเฟสอื่นปนอยู่เลย และการเติม BFN ในปริมาณ $x = 0.1$ จะมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการเพิ่มขนาดของเกรน (ในรูปที่ 4.(b)) และเมื่อเติมในปริมาณ $x = 0.2$ จะทำให้ขนาดของเกรนโตที่สุด คือประมาณ $15 \mu\text{m}$ (ในรูปที่ 4.(c)) จากนั้นเมื่อเติมในปริมาณ $x = 0.3$ จะทำให้ขนาดของเกรนเล็กลงมาอยู่ที่ประมาณ $8 \mu\text{m}$ (ในรูปที่ 4.(d)) และถ้าเติม BFN ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น แล้วเกรนจะมีขนาดเล็กลงเรื่อยๆ ซึ่งผลที่ได้แตกต่างกันนี้ เป็นผลมาจากความสามารถในการละลายของ BFN ในระบบ PZT โดยค่าสูงสุดที่สามารถละลายในระบบ PZT ได้หมด คือ $x = 0.2$ ดังนั้นเมื่อ BFN มีปริมาณที่ $x > 0.2$ จะละลายไม่หมด แล้วจะแยกตัวมาอยู่ที่ขอบเกรน และไปยับยั้งการเติบโตของเกรน ซึ่งได้ผลเช่นเดียวกับ Yang และคณะ [13] แต่จากแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{BFN}$ ที่ $x = 0.2$ จะเห็นว่าไม่มีทั้งโครงสร้างที่เป็นแบบ tetragonal และ cubic จึงเป็นไปได้ว่า morphotropic phase boundary ของเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{BFN}$ จะเกิดขึ้นเมื่อ x เข้าใกล้ 0.2 โดยจะยืนยันได้จากผลการวัด hysteresis loop ของเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{BFN}$ ดังแสดงในรูปที่ 5 นั่นคือ hysteresis loop แบบ ferroelectric ควรจะพบในตัวอย่างที่มี $x \leq 0.2$

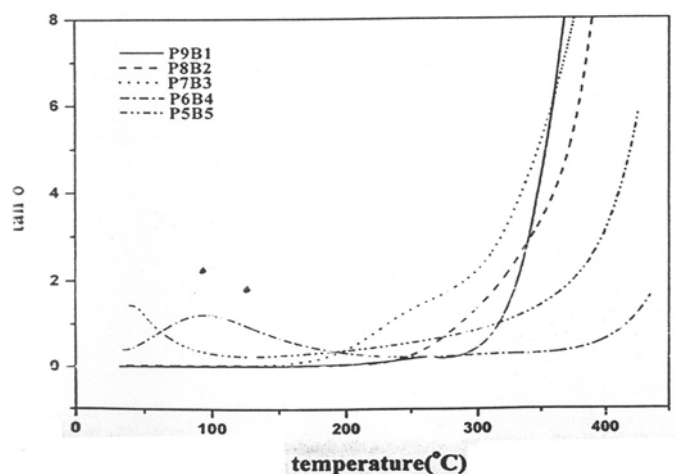
เท่านั้น และเมื่อ $x > 0.2$ แล้ว hysteresis loop จะเป็นรูปวงรีแบบรูปไข่ เพราะมีการสูญเสียสมบัติของการเป็นตัวเก็บประจุ



รูปที่ 5. แสดงผลขององค์ประกอบ x ที่มีต่อ hysteresis loop ของระบบ $(1-x)\text{PZT}-x\text{BFN}$ โดย (a) คือ P9B1 (b) คือ P8B2 (c) คือ P7B3 (d) คือ P6B4 (e) คือ P5B5

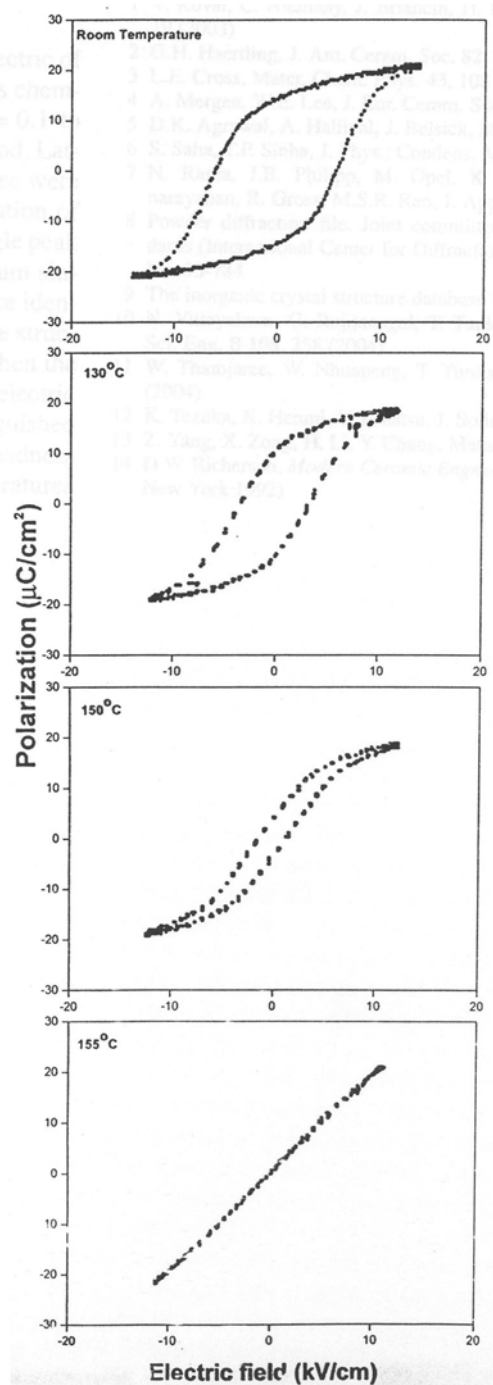


รูปที่ 6. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ dielectric และอุณหภูมิของเซรามิก



รูปที่ 7. แสดงค่า $\tan \delta$ และอุณหภูมิของเซรามิก

รูปที่ 6. และ 7. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิ ซึ่งจะเห็นได้ชัดจนค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PZT}-x\text{BFN}$ จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ทำการวัด โดยพิกของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของชุดที่ 1 (P9B1 P8B2 และ P7B3) จะมีขนาดกว้างขึ้นเมื่อปริมาณของ BFN เพิ่มขึ้น เนื่องจากค่า Curie temperature ที่หาได้ของทุกส่วนประกอบในชุดที่ 1 จะมีค่าลดลงจาก 280°C เป็น 250°C และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดของตัวอย่างก็มีค่าลดลงจาก 13350 ไปเป็น 5460 เมื่อปริมาณของ BFN เพิ่มขึ้นจาก $x = 0.1$ เป็น $x = 0.3$ ตามลำดับ เมื่อพิจารณาถึงความกว้างของเส้นกราฟของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเห็นว่ามีค่ากว้างเพิ่มขึ้น และมีค่า dielectric loss ต่ำกว่า 0.05 ในช่วงอุณหภูมิของการนำไปใช้งาน (จากอุณหภูมิห้องถึง 200°C) และเมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกของตัวอย่างชุดที่ 2 (P6B4 และ P5B5) พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดจะเพิ่มขึ้นจาก 12400 เป็น 14000 สำหรับ P6B4 และ P5B5 ตามลำดับ แต่ค่า dielectric loss มีค่าสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว แสดงให้เห็นว่า BFN จะมีผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กทริกของตัวอย่าง นั่นคือเมื่อปริมาณของ BFN ในตัวอย่างมากกว่า 40% ต่อโมล จะทำให้มีพฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกใกล้เคียงกับ BFN ที่บริสุทธิ์ [16]



รูปที่ 8. แสดง hysteresis loop ของเซรามิกที่อุณหภูมิต่างๆ ของชิ้นงาน P8B2

รูปที่ 8. แสดง hysteresis loop ของตัวอย่าง P8B2 ที่อุณหภูมิต่างๆ จะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น hysteresis loop จะมีขนาดเล็กลงและกลายเป็นเส้นตรงที่ Curie temperature (ประมาณ 150°C) นั่นคือวัสดุจะไม่มีสมบัติเป็นสาร ferroelectric และลักษณะของ hysteresis loop เช่นนี้ ได้มีการแสดงให้เห็นมาแล้วในเอกสารอ้างอิงลำดับที่ 14

สรุปผลการทดลอง

จากผลการศึกษาผลของ BFN ต่อโครงสร้างและสมบัติทางไดอิเล็กทริกของระบบเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{BFN}$ (เมื่อ $x = 0.1 - 0.5$) ที่ได้ทำการเตรียมจากวิธีการผสมออกไซด์ พบว่า lattice parameter ของ tetragonal phase และ cubic phase จะแปรผันตามส่วนประกอบทางเคมีของตัวอย่าง โดยเมื่อทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ โครงสร้างของตัวอย่างจะมีการเปลี่ยนเฟสจาก tetragonal (100)/(001) เหลือเพียงเฟส (100) ซึ่งเป็นเฟสแบบ cubic และเมื่อปริมาณของ BFN เพิ่มขึ้น ก็จะทำให้โครงสร้างของตัวอย่างเปลี่ยนสมมาตรจาก tetragonal ไปเป็นแบบ cubic ซึ่งเป็นเฟสเดียวของ PZT ที่มีโครงสร้างแบบ perovskite และจากผลการทดลองหาสมบัติทางไดอิเล็กทริกจะสามารถแยกเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{BFN}$ ออกได้เป็น 2 ชุด คือ ชุดที่ 1 (P9B1 P8B2 และ P7B3) ซึ่งความกว้างของพีคของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีขนาดกว้างขึ้นตามลำดับ และมีค่า Curie temperature ลดลง $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในขณะที่ยังคงมีค่า dielectric loss ต่ำกว่า 0.05 ส่วนชุดที่ 2 (P6B4 และ P5B5) จะมีพีคของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกว้างมากและมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมาก และจากภาพ SEM จะเห็นว่าตัวอย่างในชุดที่ 2 นี้ เป็นวัสดุที่มีเฟสเดี่ยว

เอกสารอ้างอิง

- [1] V. Koval, C. Alemany, J. Briancin, H. Brunckova, J. Electroceram. 10, 19 (2003)
- [2] G.H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc. 82, 797 (1999)
- [3] L.E. Cross, Mater. Chern. Phys. 43,108 (19%)
- [4] A. Mergen, W.E. Lee, J. Eur. Ceram. Soc. 17, 1033 (1997)
- [5] D.K. Agrawal, A. Halliyal, J. Belsick, Mater. Res. Bull. 23, 159 (1988)
- [6] S. Saha, T.P. Sinha, J. Phys.: Condens. Matter. 14,249 (2002)
- [7] N. Rama, J.B. Philipp, M. Opel, K. Chandrasekaran, V. Sankaranarayanan, R. Gross, M.S.R. Rao, J. Appl. Phys. 95, 7528 (2004)
- [8] Powder diffraction file. Joint committee on Powder Diffraction Standards (International Center for Diffraction Data Swarthmore, P.A. 1997) No.33-784
- [9] The inorganic crystal structure database (ICSD) No. 43622
- [10] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, D. Cann, Mater. Sci. Eng. B 108, 258 (2004)
- [11] W. Thamjaree, W. Nhuapeng, T. Tunkasiri, Ferroelectric Lett. 31, 79 (2004)
- [12] K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, J. Solid State Chern. 154, 591 (2000)
- [13] Z. Yang, X. Zong, H. Li, Y. Chang, Mater. Lett. 59, 3476 (2005)
- [14] D. W. Richerson, Modern Ceramic Engineering. 2nd edn. (Marcel Dekker, New York 1992)

6. สมบัติทางฟิสิกส์เชิงทริกของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_{3-x}\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ที่เตรียมด้วยวิธีการ columbite-(wolframite)

บทนำ

Lead zinc niobate, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$ (PZN) เป็นสาร ferroelectric ที่มีโครงสร้างเป็นแบบ rhombohedral ซึ่งจะแสดงพฤติกรรมการเป็น dielectric relaxor จากอิทธิพลของความถี่และจะเกิดการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิ 140°C [1,2] PZN เป็นวัสดุที่สำคัญมากของวัสดุ ferroelectric โดยผลึกเดี่ยวของ PZN จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าคงที่ทางฟิสิกส์เชิงทริกสูงมาก เมื่อเทียบกับวัสดุ ferroelectric ปกติตัวอื่นๆ เช่น PZT [3] แต่เป็นการยากมากที่จะทำการสังเคราะห์ให้ PZN มีเฟสเป็น perovskite ที่บริสุทธิ์ ด้วยวิธีการละลายในสถานะของของแข็งแบบทั่วไป เนื่องจาก PZN มีความทนทานต่ำและมีความแตกต่างของค่า electronegativity ระหว่างขั้วลบน้อย [4]

$\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) เป็นวัสดุ ferroelectric ที่ได้รับความนิยมมากในการนำมาทำเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เพราะว่า PZT มีสมบัติทางฟิสิกส์เชิงทริกสูง เมื่อมีส่วนประกอบเข้าใกล้ morphotropic phase boundary (MPB) (Zr:Ti 52:48) ซึ่งเป็นขอบเขตระหว่างเฟสของ tetragonal กับ rhombohedral และ PZT ยังสามารถสังเคราะห์ได้ง่ายด้วยวิธีการละลายในสถานะของของแข็งแบบดั้งเดิม

เนื่องจากทั้ง PZT และ PZN ต่างก็มีโครงสร้างเป็นแบบ perovskite และมีสมบัติทาง ferroelectric และสมบัติทางฟิสิกส์เชิงทริกที่ดีมาก ทำให้สามารถเติม PZT เข้าไปผสมกับ PZN ในปริมาณที่เหมาะสม เพื่อให้ได้เซรามิก PZN ที่มีความเสถียรและมีสมบัติที่ดีตามที่ต้องการ ซึ่งคาดว่าจะระบบนี้จะมีสมบัติทางฟิสิกส์เชิงทริกที่สูงมากๆ โดย Fan และ Kim [5] ประสบความสำเร็จในการเตรียม PZN ให้มีโครงสร้างแบบ perovskite ที่มีความเสถียร โดยการเติม Lead zirconate titanate $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$ (PZT) เข้าไปในกระบวนการของการละลายในสถานะของของแข็งแบบดั้งเดิม ในการทดลองตามรายงานฉบับนี้ได้ใช้วิธีการ columbite-wolframite [7] ในการสังเคราะห์เซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZN}$ เมื่อ $x = 0.1-0.5$ โดยเลือกใช้วิธี columbite structure, ZnNb_2O_6 และ wolframite, ZrTiO_4 แล้วทำการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์เชิงทริกของเซรามิกที่ทำการเตรียมได้

วิธีการทดลอง

ในการทดลองใช้วัตถุดิบที่เป็นสารออกไซด์ที่พร้อมทำปฏิกิริยา คือ PbO , ZnO และ TiO_2 (anatase-structure) หลังจากนั้น columbite structure ของ ZnNb_2O_6 และ wolframite ของ ZrTiO_4 จะนำมาผสมตามการคำนวณสัดส่วนของสารผสม และทำการชั่งให้ได้สัดส่วนของสารแต่