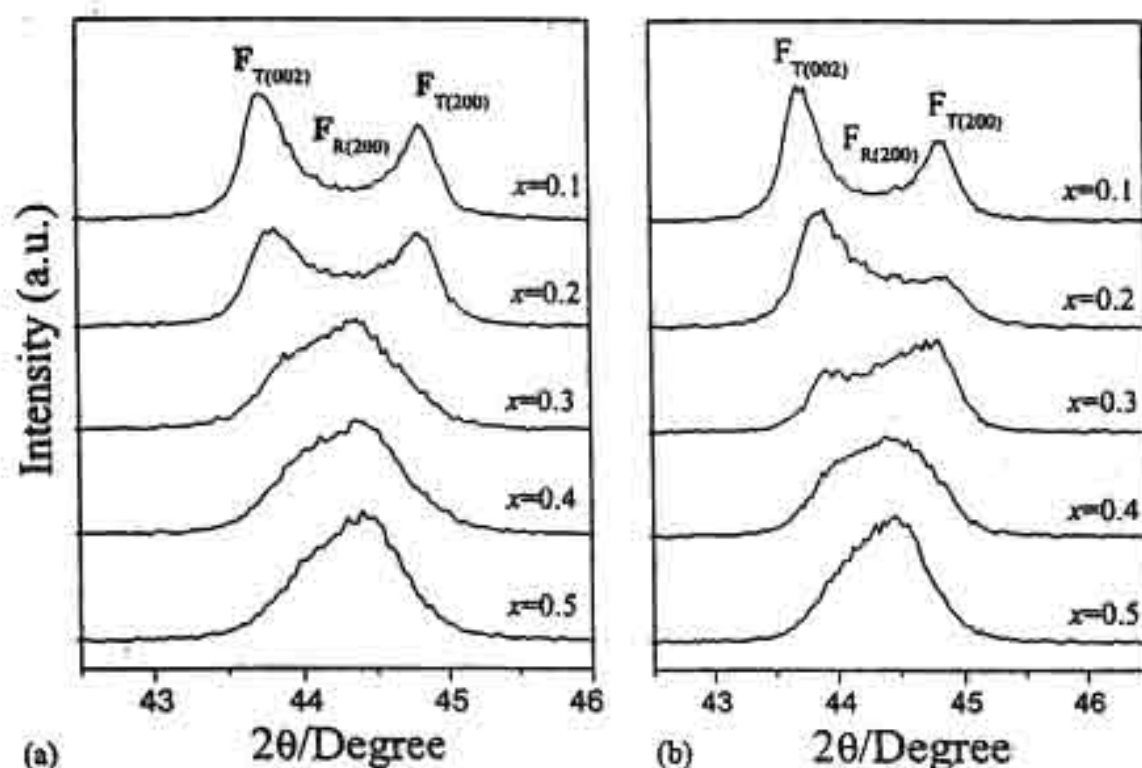
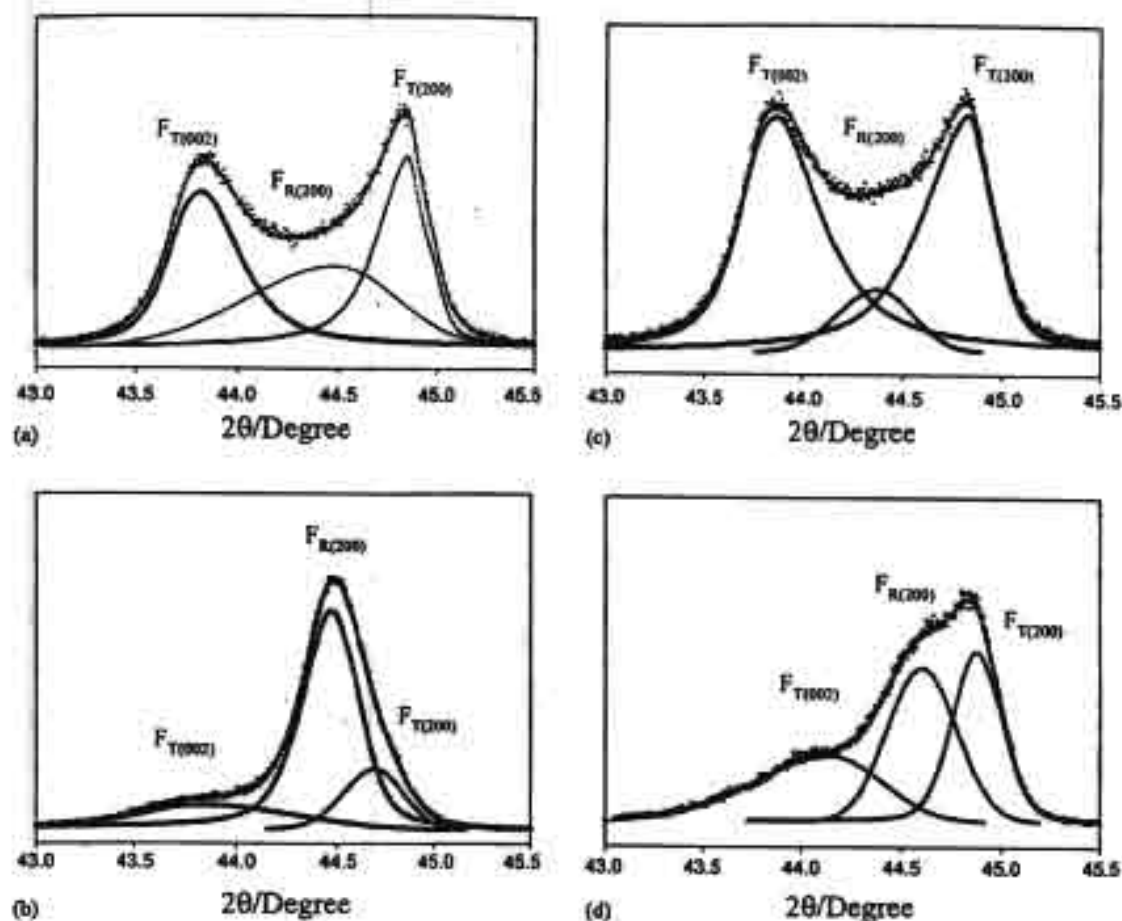


ปริมาณ x เปลี่ยนไป (ทั้ง 2 วิธีการเตรียม) ดังนั้น โครงสร้างของสารตัวอย่างจึงขึ้นอยู่กับกระบวนการเตรียมด้วย



รูปที่ 5 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ของ เซรามิกส์ x PZN $-(1-x)$ PZT ที่อุณหภูมิเลี้ยวเบน $42.5-46^{\circ}$ โดย รูป(a) เตรียมโดยวิธี columbite และรูป(b) เตรียมโดยการมิกซ์ออกไซด์

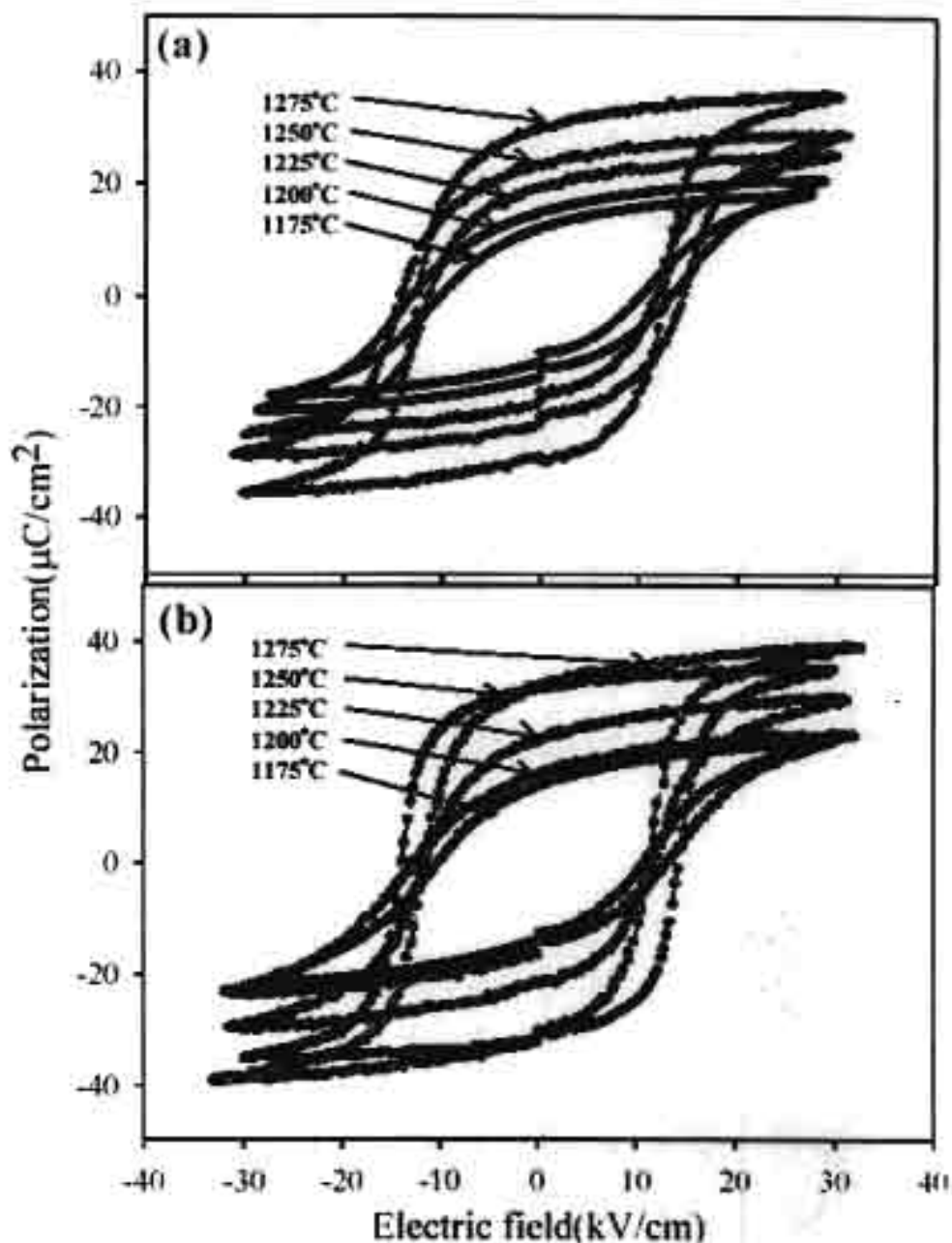
รูปที่ 5 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ ของสารตัวอย่างที่มีส่วนประกอบต่าง ๆ และเตรียมด้วยวิธีทั้ง 2 วิธีของ peak (200) ในกรณี PZN น้อย ๆ จะพบ Tetragonal เฟส แต่เมื่อ PZN เพิ่มขึ้น สารตัวอย่างจะมีโครงสร้างเป็น Rhombohedral เฟส ซึ่งสามารถดูจากการแยกของ peak แล้วรวมกันเป็น peak เดียว ซึ่งจะมีลักษณะเหมือนกันทั้ง 2 วิธีการเตรียม



รูปที่ 6 แสดงการวิเคราะห์การเปลี่ยนเฟสจาก Tetragonal เฟส ไปเป็น Rhombohedral เฟสโดย (a) คือ 0.2PZN-0.8PZT ที่เตรียมโดยวิธี columbite (b) คือ 0.3PZN-0.7PZT ที่เตรียมโดยวิธี columbite (c) คือ 0.2PZN-0.8PZT ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอวกไซด์ (d) คือ 0.3PZN-0.7PZT ที่เตรียมโดยวิธีไมโครอวกไซด์

การวิเคราะห์การเปลี่ยนเฟสจาก Tetragonal เฟส ไปเป็น Rhombohedral เฟสได้แสดงในรูปที่ 6 พบว่าในกรณีสารที่เตรียมจากวิธี columbite จะมีการเปลี่ยนเฟสอย่างรวดเร็วโดยเฉพาะที่ $x=0.2$ และ $x=0.3$ ในขณะที่กรณีเตรียมโดยวิธีไมโครอวกไซด์ ยังคงมีเฟสร่วมอยู่ Fan และ Kim [13] ได้เตรียม PZN-PZT วิธีไมโครอวกไซด์ และพบว่าช่วงบริเวณ MPB ในสาร PZN-PZT น่าจะอยู่ที่ $x=0.5$ ในขณะที่การทดลองครั้งนี้อยู่ระหว่าง $x=0.3$ และ $x=0.5$ น่าสังเกตว่า Fan และ Kim เปลี่ยนค่า x ในช่วงที่กว้างเกินไปจึงอาจทำให้ได้ข้อมูลไม่ละเอียดพอ

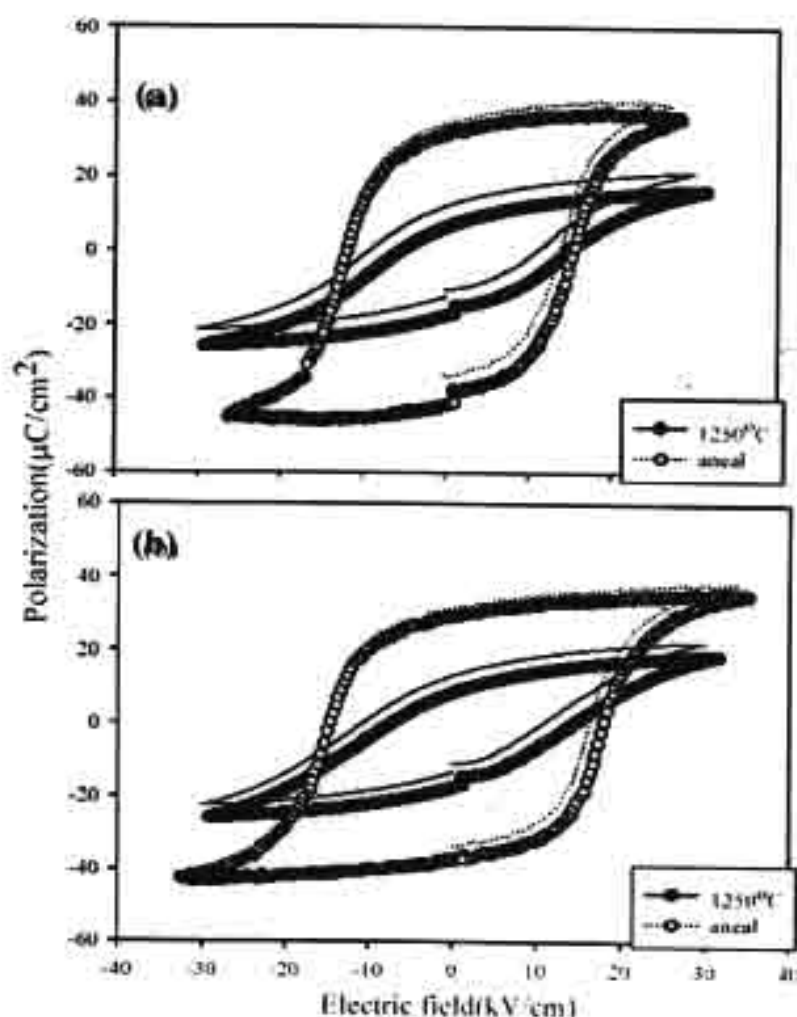
การศึกษาผลของการเผา sinter ที่มีต่อสมบัติเพโรอิเล็กตริก ของสาร PZN-PZT ได้แสดงในรูปที่ 7



รูปที่ 7 แสดง hysteresis(P-E) ที่เปลี่ยนไปเมื่อสารตัวอย่าง(0.2PZN-0.8PZT)ได้เผาที่อุณหภูมิต่างๆ โดย (a)เตรียมโดยวิธี columbite (b)เตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน

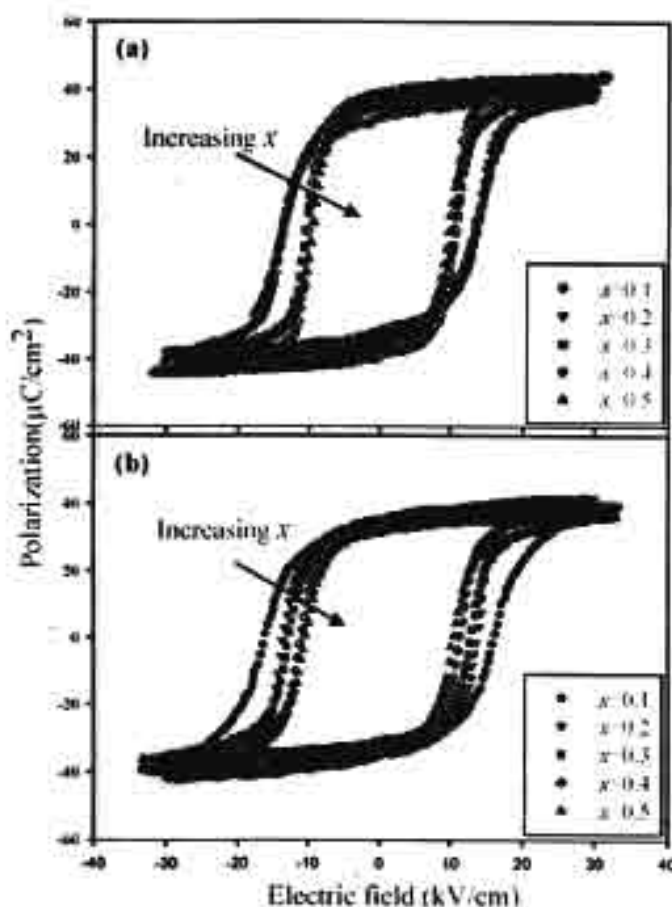
รูปที่ 7 แสดง hysteresis (กราฟระหว่างสนามไฟฟ้าและ polarization ของสารตัวอย่างที่ $x = 0.2$) ที่ทำการซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ จะเห็นว่าสารตัวอย่างจากทั้ง 2 วิธีแสดงคุณสมบัติของ

เฟอร์โรอิเล็กทริกธรรมชาติ โดยค่า remanent polarization (P_r) จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการซินเตอร์เพิ่มขึ้น ซึ่งน่าจะเกิดจากขนาดของ grain ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำ จะมีขนาดของโดเมนที่เล็กซึ่งเป็นการยากต่อการเคลื่อนที่ของผนังโดเมน[14] ในกรณี $x > 0.3$ ค่า P_r จะลดลงที่เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น ซึ่ง ในกรณี $x = 0.1$ hysteresis เป็นสี่เหลี่ยมและจะไม่พบที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1250°C จากการค้นคว้าที่ผ่านมา[15] พบว่าการเผาซ้ำในสารผสมจำพวกนี้จะมีผลของคุณสมบัติไดอิเล็กตริกและเฟอร์โรอิเล็กตริก ในการทดลองนี้จึงมีการเผาซ้ำที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 6 h จากสารตัวอย่างที่ sinter ที่ 1175°C



รูปที่ 8 แสดงผลของการเผาซ้ำในสาร 0.1PZN-0.9PZT เพรามิกซ์โดย (●) คือการเผา sinter ที่ 1250°C (○) คือการเผา sinter ที่ 1175°C และเผาซ้ำและรูป (a) เป็นสารที่เตรียมโดยเตรียมโดยวิธี columbite รูป (b) เตรียมโดยวิธีไมกซ์ออกไซด์

จากรูปที่ 8 พบว่าคุณสมบัติของเซรามิกส์ที่มีการเผาขึ้นที่ค่าที่วัดได้ต่างๆแสดงดังตารางที่ 1 อย่างไรก็ตามการปรับปรุงคุณสมบัติด้วยการเผาซ้ำในกรณี $x=0.5$ ทำได้ไม่มากนักเนื่องจากเป็นกรณีที่มี PZN มากซึ่งอุณหภูมิ sinter จะต่ำ ซึ่งโดยทั่วไปแล้ว PZT ต้องการอุณหภูมิ sinter ที่มากกว่า 1200°C [8,9,16] และสารผสม PZN ที่ต้องการอุณหภูมิที่ต่ำกว่านี้ [17] เพื่อให้ได้คุณสมบัติที่ดี ดังนั้นการเผาที่ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงจะทำให้สารผสมสุกตัวไม่เท่ากัน ดังนั้นจึงต้องเผาใหม่ที่ 1250°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง (หลังจากการเผาที่ 1175°C มาแล้ว) ซึ่งจากการทดลองพบว่าเงื่อนไขการเตรียมที่ดีมีสูตรกรณี $x=0.3$ $x=0.4$ และ $x=0.5$ คือ เผาที่ 1200°C อย่างไรก็ตามการ sinter จะไม่สมบูรณ์ที่อุณหภูมินี้สำหรับกรณี $x=0.1$ และ $x=0.2$ ดังนั้นการเผาซ้ำที่ 1250°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมงเป็นเงื่อนไขที่จะช่วยให้คุณภาพของเซรามิกส์ที่เตรียมขึ้นดีขึ้น

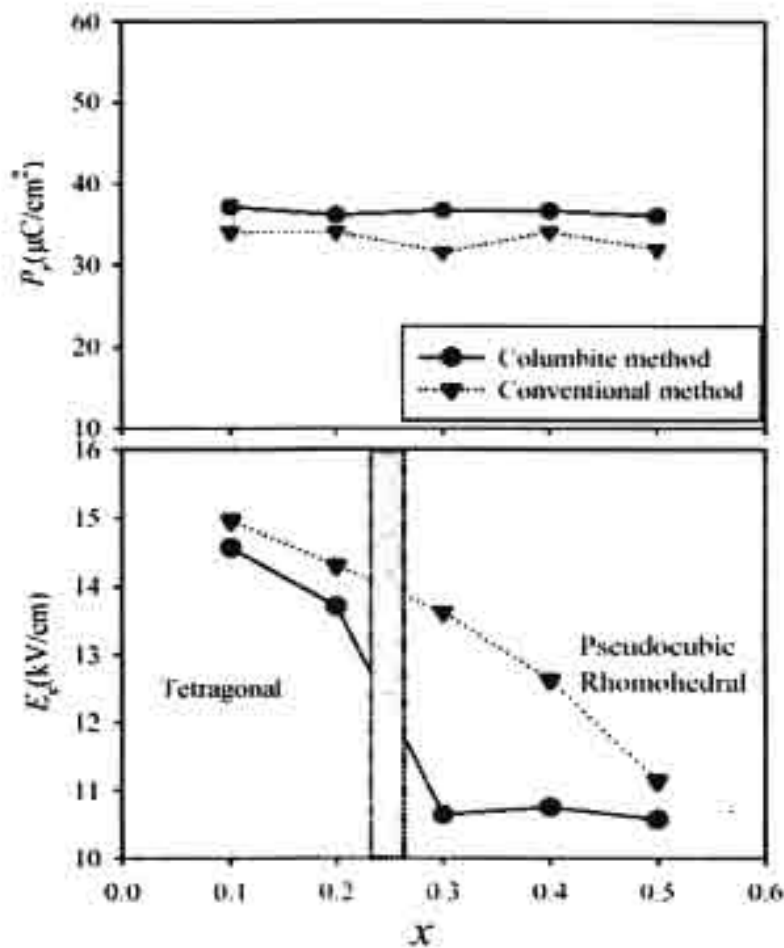


รูปที่ 9 แสดงผลการวัดค่า Polarization และสนามไฟฟ้า(P-E)ของสาร xPZN-(1-x)PZT ภายใต้เงื่อนไขการเตรียมที่ดีมีสูตรโดยรูป(a)เป็นสารที่เตรียมโดยเตรียมโดยวิธี columbite รูป(b)เตรียมโดยวิธีมิโครอวกไซด์

ตารางที่ 1 แสดงผลของการเผาเซรามิกที่มีคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ของสารโดยเผา sinter ที่ 1175°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และเผาซ้ำที่ 1250°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

x	xPZN-(1-x)PZT							
	Columbite method				Conventional method			
	P_r		P_s		P_r		P_s	
	Sintered	Annealed	Sintered	Annealed	Sintered	Annealed	Sintered	Annealed
0.1	7.6	37.1	15.8	42.9	9.4	34	19.0	39.2
0.2	14.6	36.1	20.6	38.9	13.8	31.5	21.4	35.8
0.3	31.9	30.4	37.2	33.5	23.8	28.0	27.9	23.2
0.4	32.3	30.6	35.8	34.5	30.5	23.2	35.0	26.7
0.5	35.6	36.4	40.4	42.1	29.4	29.5	34.5	34.9

ผลการวัดค่า Polarization และสนามไฟฟ้า (P-E) ของสาร xPZN-(1-x)PZT ภายใต้เงื่อนไขการเตรียมที่ดีมีผลแสดงดังรูปที่ 9 ซึ่งจะเห็นว่าค่า P_r ไม่ค่อยต่างในแต่ละองค์ประกอบที่เตรียม ในขณะที่ค่า E_c จะแตกต่างกันเมื่อ X เปลี่ยนซึ่งสามารถสรุปได้ดังรูปที่ 10 และ ค่า P_r ของสารที่เตรียมด้วยวิธี columbite จะสูงกว่าวิธีธรรมดา และค่า E_c จากสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีธรรมดาจะสูงกว่าวิธี columbite นอกจากนั้นแล้วค่า E_c ของสารตัวอย่างที่เตรียมจากวิธีธรรมดาจะค่อย ๆ ลดลง เมื่อ X เพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่า E_c ที่ได้จากวิธี columbite จะลดลงโดยเฉพาะที่ x อยู่ระหว่าง 0.2 และ 0.3 จะลดลงอย่างมากซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า มีการเปลี่ยนแปลงอยู่ที่ x = 0.2 และ 0.3 นั่นคือ บริเวณ MPB ระหว่างโครงสร้าง tetragonal และ rhombohedral น่าจะอยู่ที่ x = 0.2 และ 0.3 แต่ในกรณีสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีธรรมดา จะเกิดความไม่เป็นเนื้อเดียวกันมากจึงทำให้สังเกตการเปลี่ยนแปลงได้ยาก ซึ่งแสดงว่าการเตรียมด้วยวิธี columbite จะได้คุณสมบัติ Ferroelectric ที่ดีกว่าวิธีธรรมดา



รูปที่ 10 แสดงค่า P_r และ E_c ของ $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ เซรามิกส์ โดยรูป(a)เป็นค่า P_r และ รูป(b)เป็นค่า E_c ที่เปลี่ยนไปเทียบกับ x

3.4 สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

1. การเตรียมด้วยวิธีธรรมดาจะได้คุณสมบัติการแสดงโชนที่ต่ำกว่าวิธี columbite และเมื่อเพิ่มปริมาณ PZN สารตัวอย่างก็ต้องทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเพื่อให้ได้เฟสบริสุทธิ์ นอกจากนั้นแล้วที่อุณหภูมิ 900 °C จะได้ เฟสบริสุทธิ์ของโครงสร้าง perovskite ไม่ว่าจะเตรียมด้วยวิธีใดก็ตาม
2. สารเซรามิกส์ตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธี columbite จะสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงระหว่าง tetragonal และ rhombohedral ได้ชัดเจน โดย MPB จะอยู่ระหว่าง $x = 0.2$ และ 0.3 แต่การเปลี่ยนแปลงนี้จะไม่ชัดเมื่อสารเซรามิกส์ตัวอย่างเตรียมด้วยวิธีธรรมดา ซึ่งเช่นเดียวกับการเปลี่ยนแปลงค่า E_c อย่างรวดเร็วที่ระหว่าง $x = 0.2$ และ 0.3 ผลอันนี้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์(XRD)

3. เมื่อมี PZN มาก จะใช้อุณหภูมิการขึ้นเตอรืที่ไม่สูงมาก ในขณะที่สารตัวอย่างที่ $x = 0.1$ และ 0.2 ขึ้นเตอรืที่ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จำเป็นต้องผ่านการเผาซึ่งเพื่อทำให้เกิดคุณสมบัติที่ดีขึ้น
4. ค่า P_r ที่ได้จากสารตัวอย่างทั้ง 2 วิธี ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนค่า x ในขณะที่ค่า E_c จะลดลงเมื่อ x เพิ่มขึ้นและสารที่เตรียมด้วยวิธี columbite จะให้คุณสมบัติเฟอร์ไรต์เล็กตริกที่ดีกว่าวิธีการเตรียมแบบธรรมดา

เอกสารอ้างอิง

ตอนที่ 3

บทที่ 3

- 1 A.J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications* (Chapman and Hall, New York, 1990).
- 2 K. Uchino, Solid State Ionics 108 (1998)43.
- 3 K. Uchino, Ferroelectrics 151(1994)321.
- 4 V.A. Bokov and I.E. Mylnikova, Sov. Physics -Solid State 2(1960)2428.
- 5 T. R. Shrout and A. Halliyal, Am. Ceram. Soc. Bull. 66(1987)704.
- 6 S.L. Swartz and T.R. Shrout, Mater. Res. Bull 17(1982)1245.
- 7 Y. Matsuo, H. Sasaki, S. Hayakawa, F. Kanamaru, and M. Koizumi, J. Am. Ceram. Soc. 52(1969)516.
- 8 A. Halliyal, U. Kumar, R. E. Newnham, and L.E. Cross, Am. Ceram. Soc. Bull. 66 (1987)671.
- 9 M. Villegas, A. C. Caballero, C. Moure, and R. E. Newnham, J. Am. Ceram. Soc. 83(2000)141.
- 10 H. Fan and H.-E. Kim, J. Mater. Res. 17, (2002)180
- 11.N. Vittayakorn, G. Rujjanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, D.P. Cann, J.Mater. Res. 18 (2003) 2882.
- 12 S.-Y. Chen, C.-M. Wang, and S.-Y. Cheng, Materials chemistry and Physics 49(1997)70.
- 13.H. Fan, H.-E. Kim, J. Appl. Phys. 91 (2002) 317.
- 14 F. Xia and X. Yao, Journal of Mats. Sci. 36(2001)247.
- 15.F. Xia, X. Yao, J. Mater. Sci. 36 (2001) 247.
- 16 J. R. Belsick, A. Halliyal, U. Kumar, and R. E. Newnham, Am. Ceram. Soc. Bull. 66 (1987)664.
- 17 A. Halliyal and A. Safari, Ferroelectrics 158(1994)295.

ตอนที่ 4

การเตรียม สมบัติ และการเปลี่ยนเฟสของ Barium titanate เซรามิกที่
เจือด้วย TiO_2 Bi_2O_3 และ B_2O_3

ตอนที่ 4

บทที่ 1

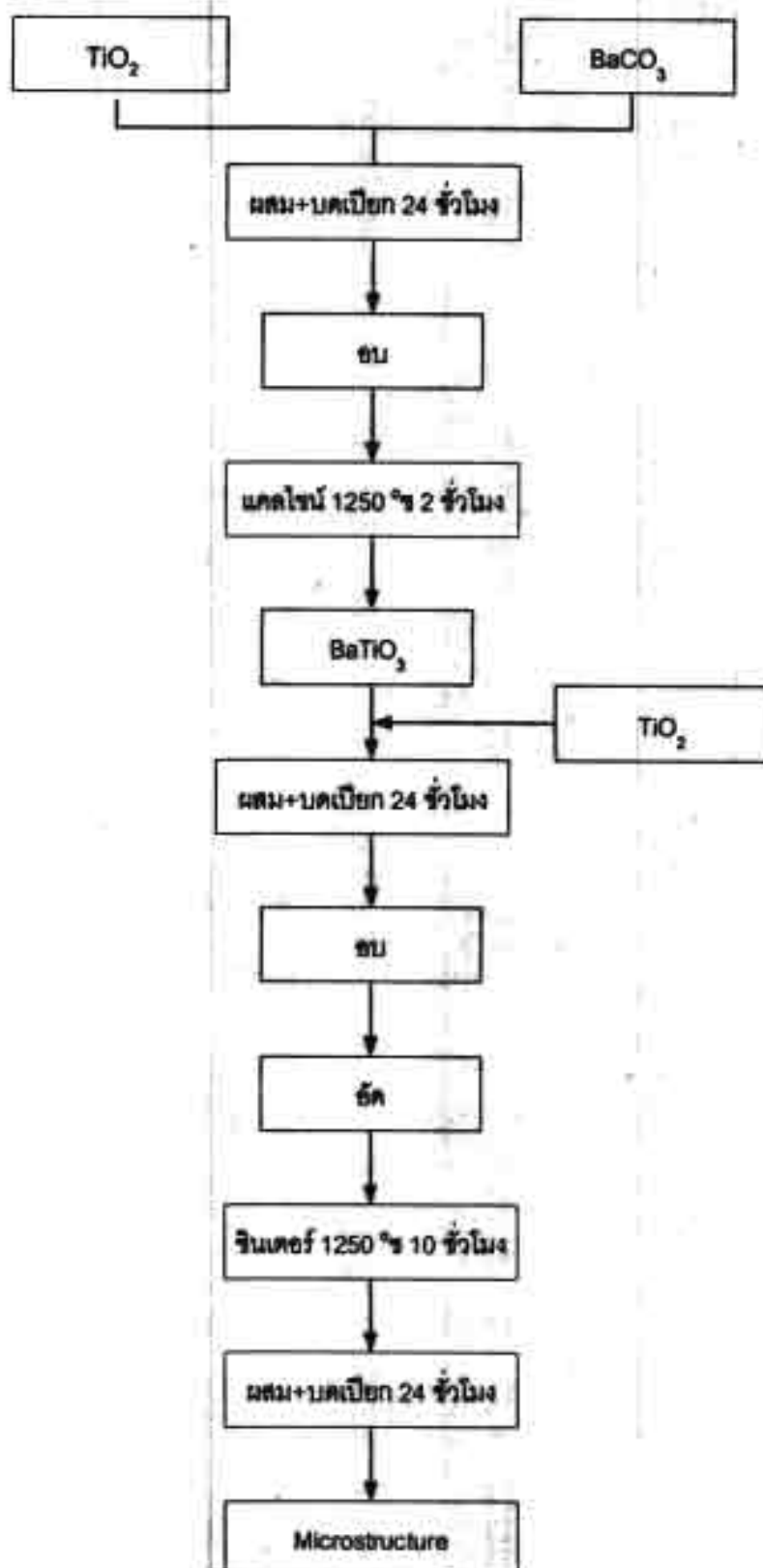
การศึกษามวลของการเจือ TiO_2 ใน BaTiO_3

1.1 บทนำ

BaTiO_3 เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดหนึ่ง ซึ่งได้ถูกใช้งานด้านอิเล็กทรอนิกส์อย่างกว้างขวาง เมื่อเร็วๆ นี้ได้มีการศึกษามวลของ TiO_2 [1-5] ที่มีผลต่อคุณสมบัติทางโครงสร้างของจุลภาค แต่อย่างไรก็ตาม การศึกษาสมบัติเชิงกลของสารดังกล่าวยังมิได้มีการศึกษา ในการทดลองนี้จึงได้ทำการเตรียม BaTiO_3 ที่เจือ TiO_2 ด้วยปริมาณต่างๆ แล้วศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติเชิงกลของสารดังกล่าว

1.2 การทดลอง

ทำการเตรียม BaTiO_3 โดยวิธีพื้นฐาน แล้วเติม TiO_2 ด้วยปริมาณต่างๆ จากนั้นทำการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติเชิงกล โดยมีแผนการทดลองดังนี้

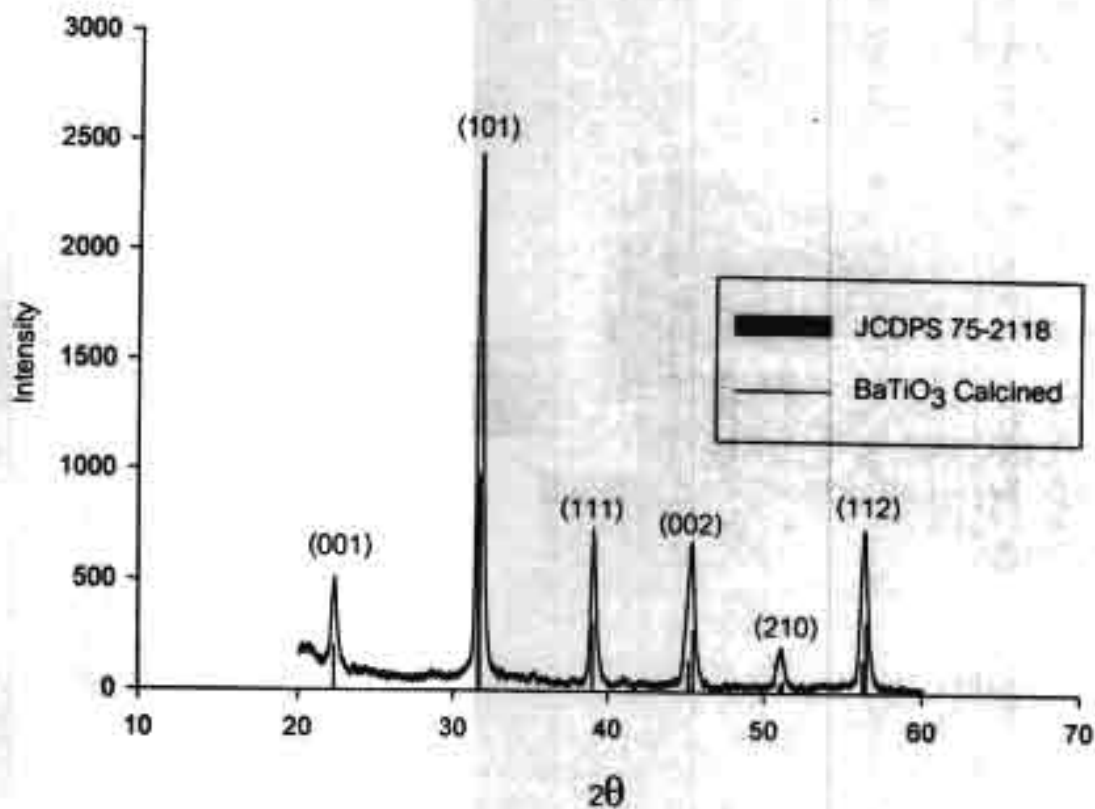


รูปที่ 1 ขั้นตอนการทดลอง

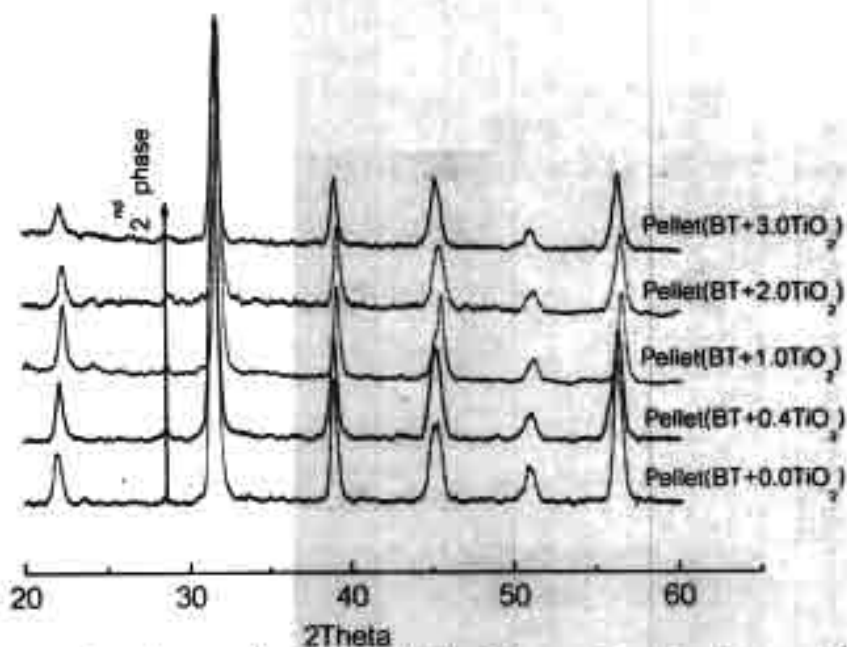
4.3 ผลการทดลอง

ได้ทำการตรวจวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยทำการตรวจวิเคราะห์ในลักษณะดังนี้คือ ตรวจวิเคราะห์ผงแบเรียมไทเทเนต (BT) สูตร BaTiO_3 ที่แคลไซต์แล้ว การตรวจวิเคราะห์เม็ดเซรามิกแบเรียมไทเทเนตที่มีปริมาณ TiO_2 เกินในปริมาณต่างๆที่ผ่านการเผา sinter พบว่าผงแบเรียมไทเทเนตที่ได้จากการเผาแคลไซต์ ที่อุณหภูมิ 1250°C โดยมีระยะเวลาเผาแช่นาน 2 ชั่วโมง ด้วยการใช้อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 3°C ต่อนาที พบว่ามีความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนในแฟ้มข้อมูล JCDPS ไฟล์ที่ 31.638 ซึ่งเป็น BaTiO_3 ที่มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอลดังรูปที่ 2 และจากการนำผง BT ที่แคลไซต์แล้วไปผสมกับ TiO_2 ในปริมาณต่างๆ แล้วนำไปอัดเม็ดและเผา sinter ที่อุณหภูมิ 1250°C โดยมีระยะเวลาเผาแช่นาน 10 ชั่วโมง ด้วยการใช้อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 3°C ต่อนาที พบว่ามีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้จากผง BT ที่แคลไซต์แล้วแสดงดังรูปที่ 3

จากรูปที่ 3 พิจารณาได้ว่า พบเฟสที่สองเกิดขึ้นที่มุม 2θ ประมาณ 28° โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าวัฏภาคที่สองที่เกิดขึ้นเป็นวัฏภาคของ $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ [6] ซึ่งสามารถเกิดได้เมื่อเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิยูเทกติกเล็กน้อย

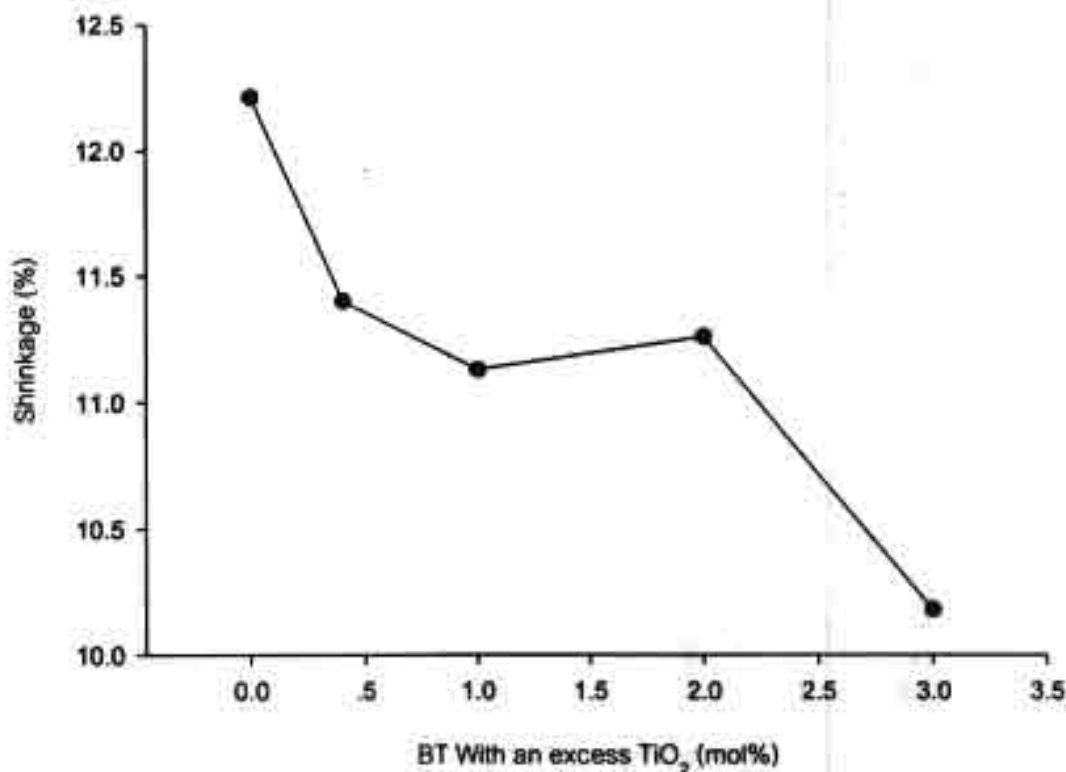


รูปที่ 2 ผลการวิเคราะห์สารด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแบเรียมไทเทเนตที่ผ่านการแคลไซด์



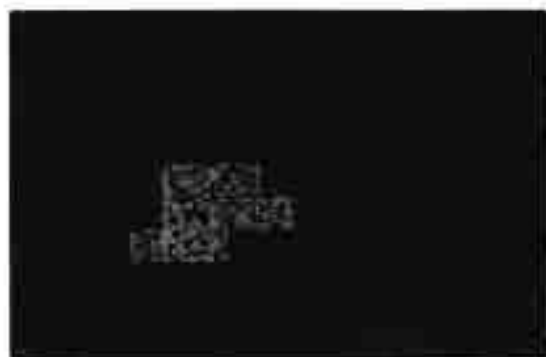
รูปที่ 3 ผลการวิเคราะห์สารด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เม็ดเซรามิกแบเรียมไทเทเนตที่ผ่านการซินเตอร์

และเมื่อทำการวิเคราะห์ ค่าการหดตัวหลังเผา (shrinkage) ได้ผลดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 กราฟแสดงร้อยละของการหดตัวเทียบกับปริมาณการมี TiO_2 เกินในเซรามิก BT

จากรูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่ามีร้อยละของการหดตัวหลังการเผาไหม้ในกรณีของเม็ดเซรามิกที่ไม่มีปริมาณส่วนเกินของ TiO_2 และร้อยละของการหดตัวหลังเผาไหม้มีแนวโน้มลดลงเมื่อมีปริมาณของ TiO_2 เพิ่มขึ้น ในขณะที่ตัวอย่างที่มีปริมาณ TiO_2 เกิน 3.0 mol% นั้นร้อยละของการหดตัวมีค่าลดลงอย่างมาก จากผลดังกล่าวน่าจะเกิดจากการที่ปริมาณส่วนเกินของ TiO_2 ทำให้เกิดเฟสที่สองขึ้น ซึ่งการเติบโตของเกรนของเฟสที่สองนี้ได้ยับยั้งการเติบโตของเกรนที่เป็นเฟสหลัก เมื่อเกรนของเฟสหลักซึ่งเป็นเกรนส่วนใหญ่ของเนื้อสารไม่มีการเติบโตจึงส่งผลให้ค่าร้อยละของการหดตัวที่ได้จึงมีค่าน้อยเมื่อมีปริมาณส่วนเกินของ TiO_2 เพิ่มขึ้น และเมื่อศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกพบว่าได้ดังรูปที่ 5



(a)



(b)



(c)



(d)

รูปที่ 5 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของ BaTiO_3 ที่เจือด้วย TiO_2 ปริมาณต่างๆ : (a) 0 (b) 0.1 (c) 0.4 (d) 2.0 โมลเปอร์เซ็นต์

จากรูป เมื่อเติม TiO_2 เพิ่มขึ้น จะเกิดเกรนที่ไม่ปกติ มีลักษณะเป็นรูปร่างคล้ายเข็มเกิดขึ้น ซึ่งก็คือเฟสที่ 2 ที่เกิดขึ้น และขนาดของเกรนไม่ปกตินี้ขึ้นกับปริมาณ TiO_2 ที่เติม

หมายเหตุ 1. ในการทดลองตอนนี้ยังไม่สมบูรณ์ กำลังทำการศึกษาด้านอื่นๆ เช่นการวัดค่าความแข็งเป็นต้น

เอกสารอ้างอิง

ตอนที่4

บทที่1

- 1.Kirby, K. W., Wechsler B. A., J. Am. Ceram. Soc. 74(1991)1841.
- 2.Sharma, R. K., Chan N.H., Smyth, D. M., J. Am. Ceram. Soc.64 (1981)448.
- 3.Hennings, D. F. K., Janssen, R., Reynen, P. J. L., J. Am. Ceram. Soc.70 (1987)23.
- 4.Rios, P. R., Yamamoto, T., Kondo, T., Sakuma T., Acta Metall, mater.46 (1998)1617.
- 5.Lee, B. K., Chung, S. Y., Kang, S. J. L., J. Am. Ceram. Soc.83 (2000)2858.
6. O'Bryan, Jr. H. M., Thomson, J. Am. Ceram. Soc.57 (1974)522.

ตอนที่4

บทที่2

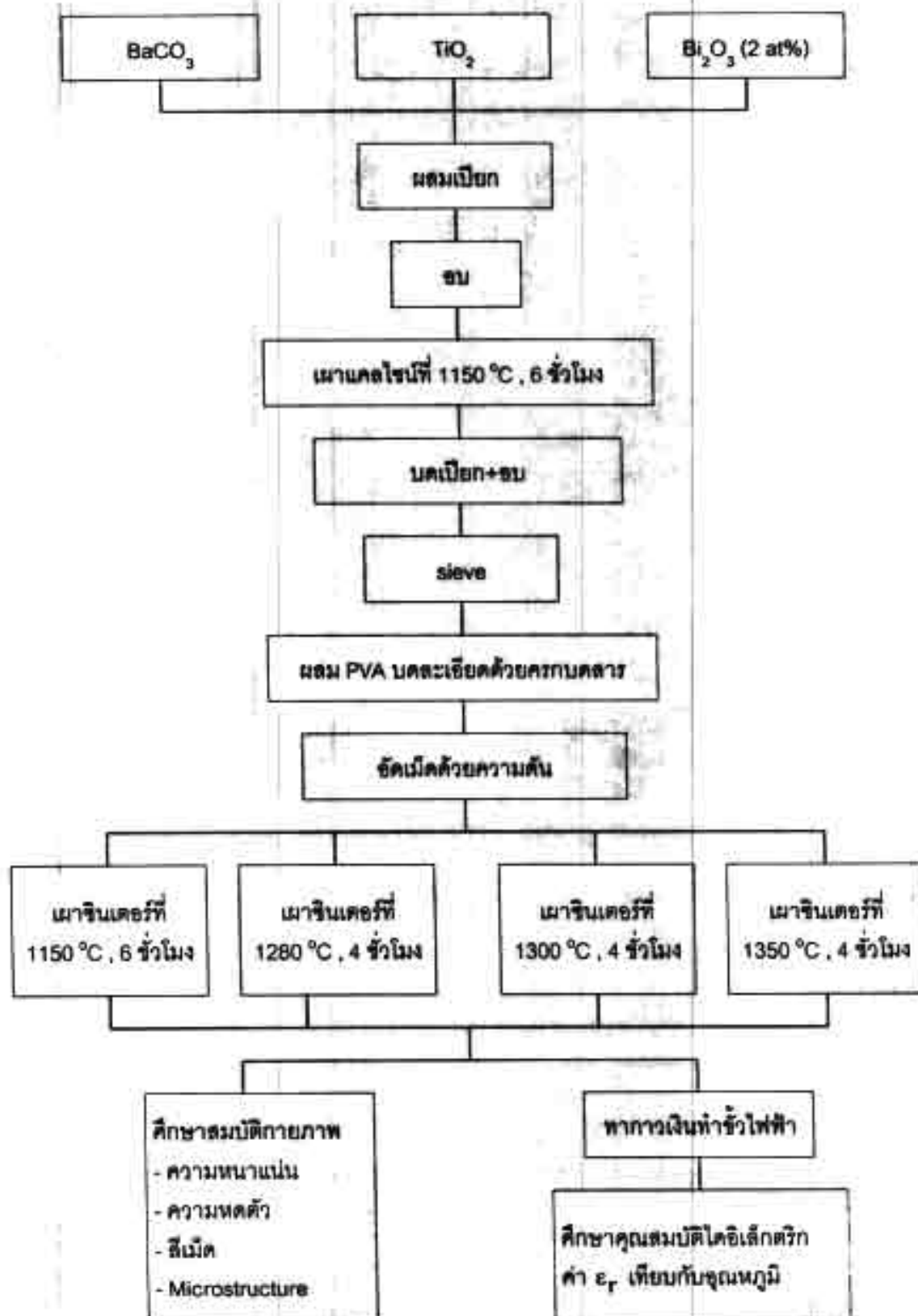
การศึกษาผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อสมบัติและการเปลี่ยนเฟส
ของ Barium titanate ที่เจือ Bismuth

2.1 บทนำ

BaTiO_3 เป็นสารferroelectric ที่มีโครงสร้างแบบ perovskite ซึ่งสารนี้ได้ถูกนำมาใช้
งานด้านต่างๆมากมายจากรายงานที่ผ่านมาพบว่าสมบัติของ BaTiO_3 นั้นขึ้นกับสารเจือที่
ใส่ลงใน BaTiO_3 [1-4] สำหรับสาร Bi_2O_3 นั้นเป็นที่ทราบกันดีว่าเป็นตัวช่วยในการเผา sinter
นอกจากนั้นแล้วการเติม Bi_2O_3 ใน BaTiO_3 จะทำให้ BaTiO_3 กลายเป็นตัวตรวจจับอุณหภูมิ
ด้วย[5]ในการทดลองนี้จะได้เตรียม BaTiO_3 ที่เจือด้วย Bi_2O_3 แล้วศึกษาสมบัติต่างๆโดย
เฉพาะศึกษาผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อสมบัติและการเปลี่ยนเฟส

2.2 การทดลอง

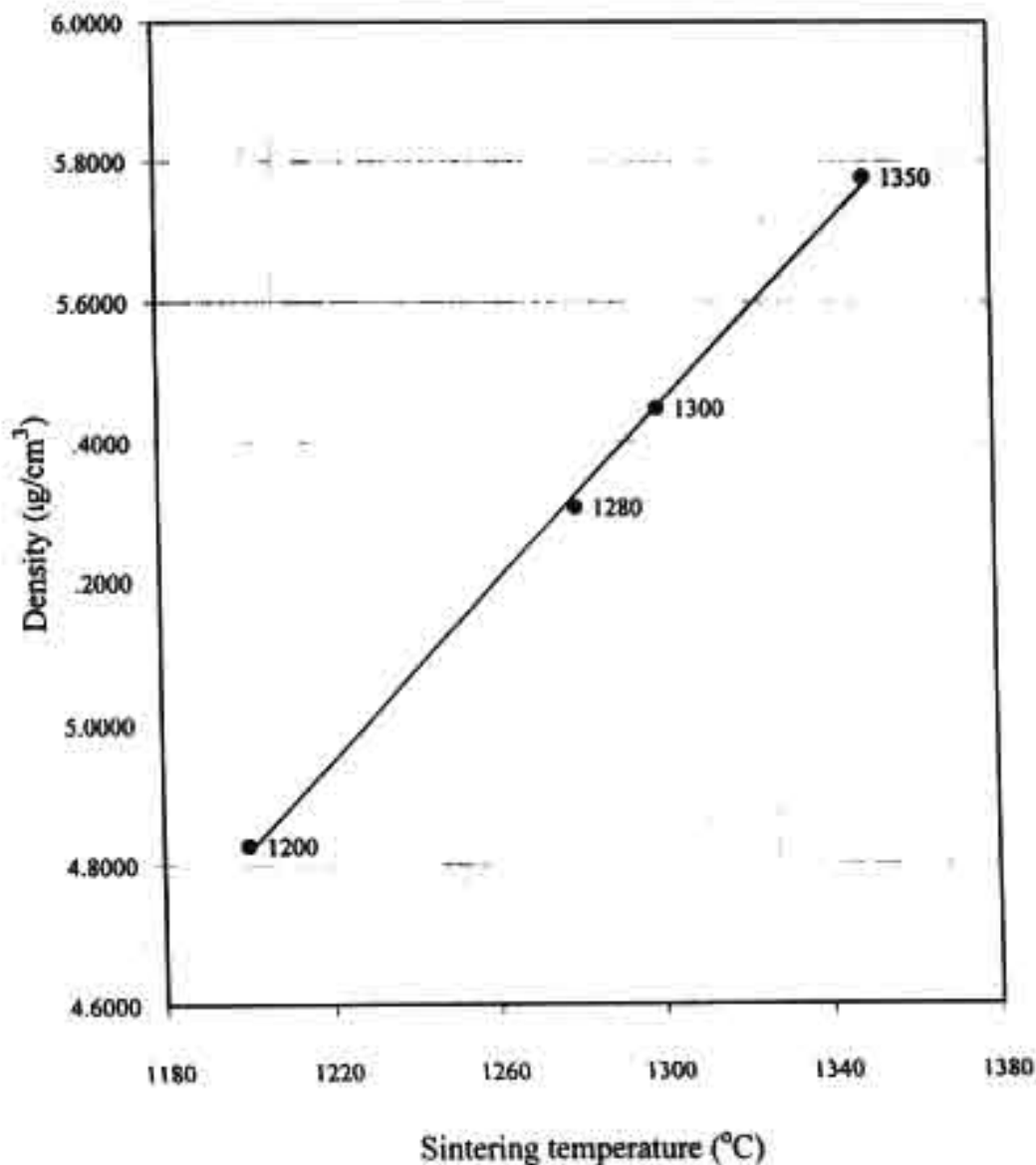
ได้ทำการเตรียม BaTiO_3 และเจือด้วย Bi_2O_3 ซึ่งขั้นตอนการเตรียมได้สรุปในรูปที่ 1



รูปที่ 1 แสดงแผนผังสรุปขั้นตอนในการดำเนินการทดลอง

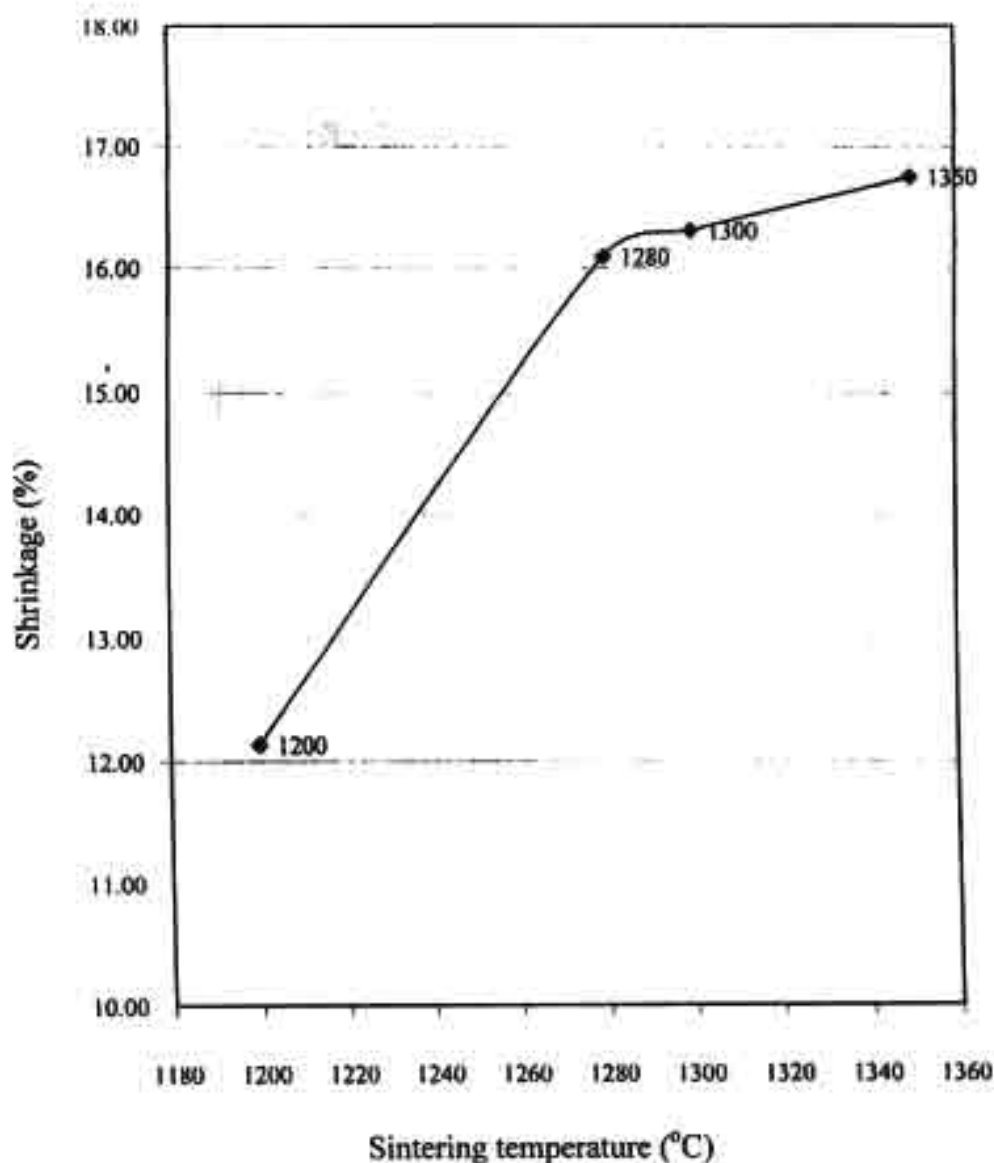
2.2 ผลการทดลอง

หลังจากการแคลไซน์แล้วได้นำมาทำการ X-ray พบว่าเป็น BaTiO_3 โดยเทียบกับ JCPDS 5-626 จากนั้นทำการวัดค่าความหนาแน่นของสารตัวอย่างที่เผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ จะได้ดังรูปที่ 2



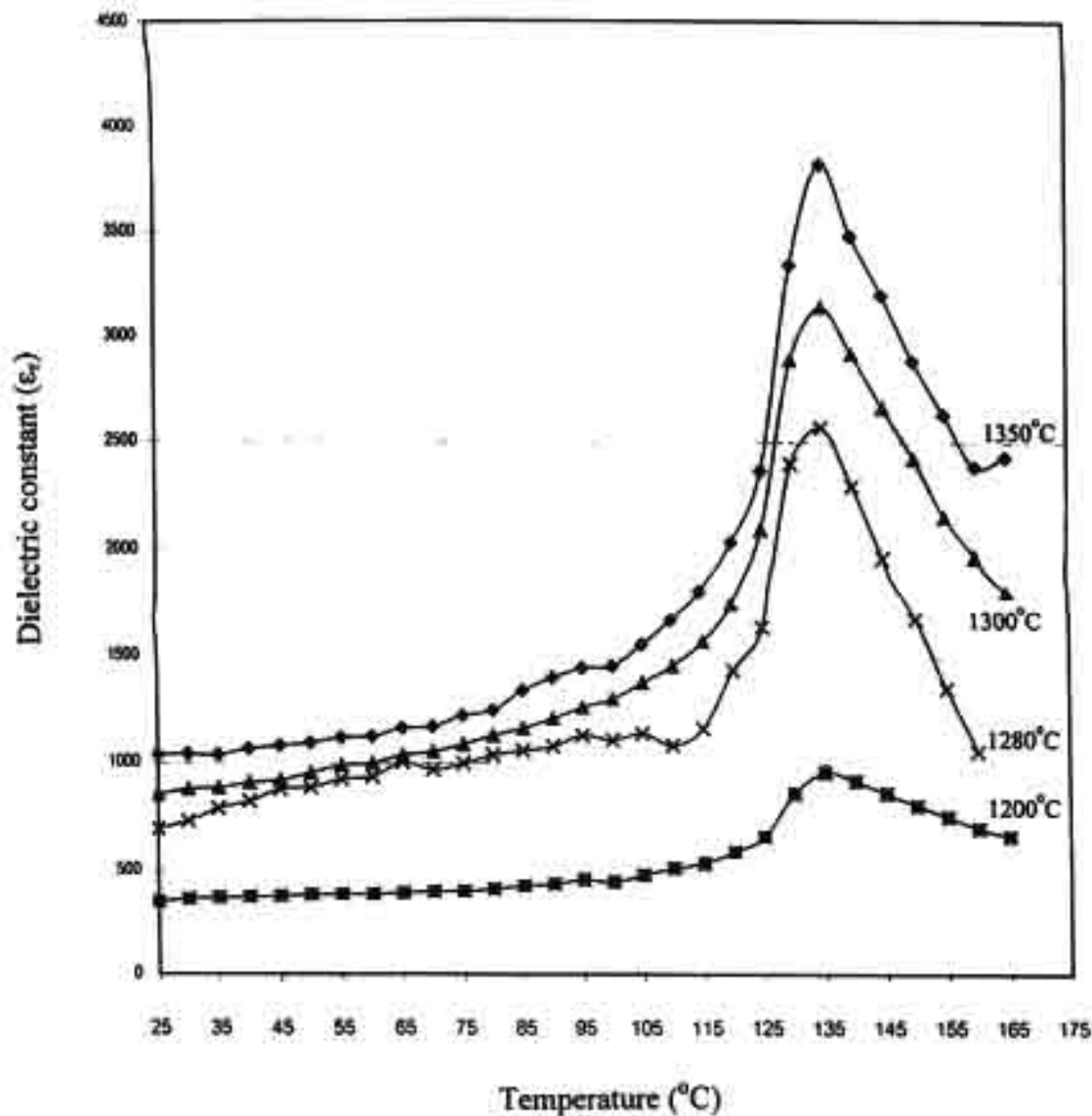
รูปที่ 2 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ใช้ขึ้นเตอร์กับความหนาแน่นของสารตัวอย่าง

จะเห็นได้ว่าความหนาแน่นของสารจะเพิ่มเมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้นโดยจะเพิ่มขึ้นเป็นแบบเส้นตรงและอย่างมาก และเมื่อวัดเปอร์เซ็นต์การหดตัวของสารที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ จะได้ดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ใช้ซินเตอร์กับเปอร์เซ็นต์การหดตัวของชิ้นงาน

จากรูปที่3 พบว่าในช่วงอุณหภูมิการเผา1200-1280 °C สารจะมีการหดตัวอย่างมากหลังจากนั้น%การหดตัวจะลดลงเมื่อเทียบกับตอนแรก และเมื่อนำสารตัวอย่างมาทำซ้ำและทำการวัดค่าได้อีเล็กตริก ที่อุณหภูมิต่างๆ จะได้ดังรูปที่ 4



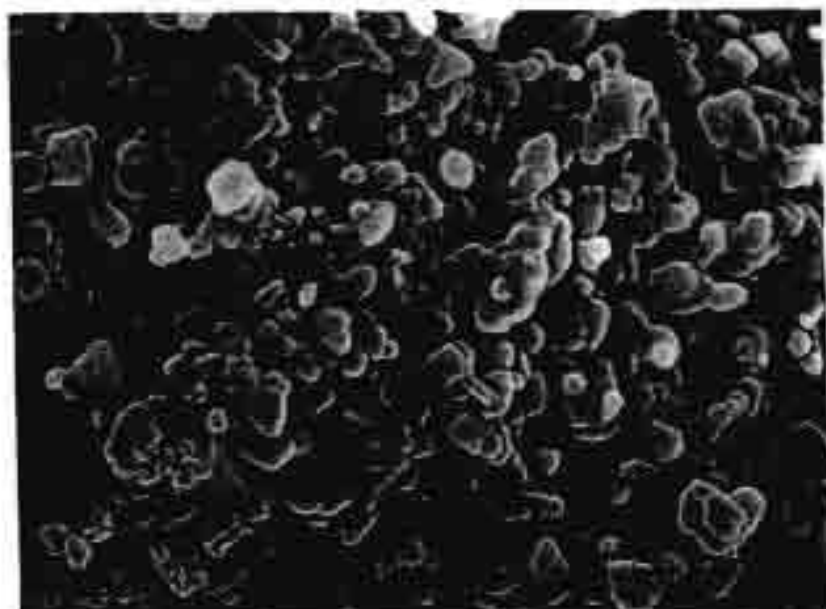
รูปที่ 4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิเฝ้าซินเตอร์กับค่าไดอิเล็กตริก

จากรูปที่ 4 พบว่าค่าไดอิเล็กตริกจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลของค่าความหนาแน่นและเมื่อพิจารณาค่า $\tan \delta$ พบว่าอยู่ในช่วง 0.02-0.4 ซึ่งแสดงว่าสารที่เตรียมได้สามารถใช้งานเป็นตัวเก็บประจุ

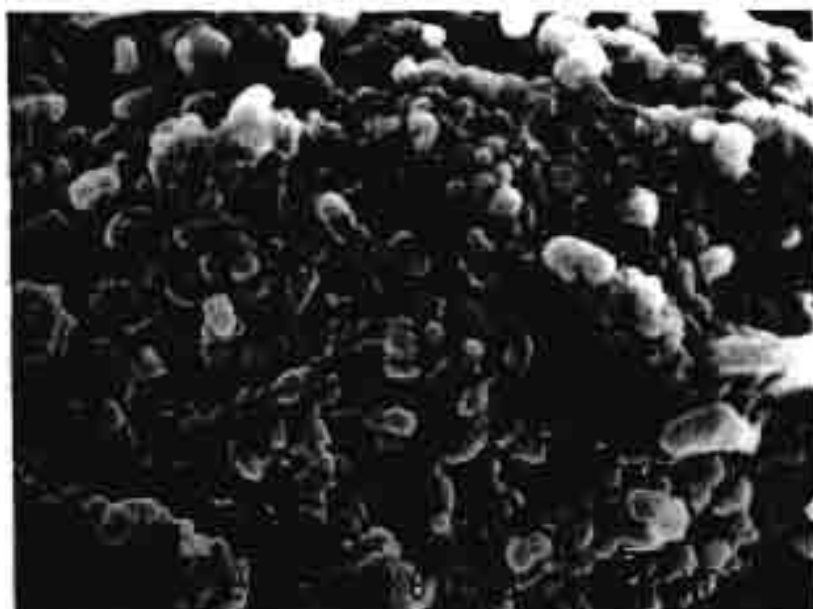
เมื่อทำการศึกษานิพจน์ของเซรามิกที่เฝ้าซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ จะได้ดังรูปที่ 5-8



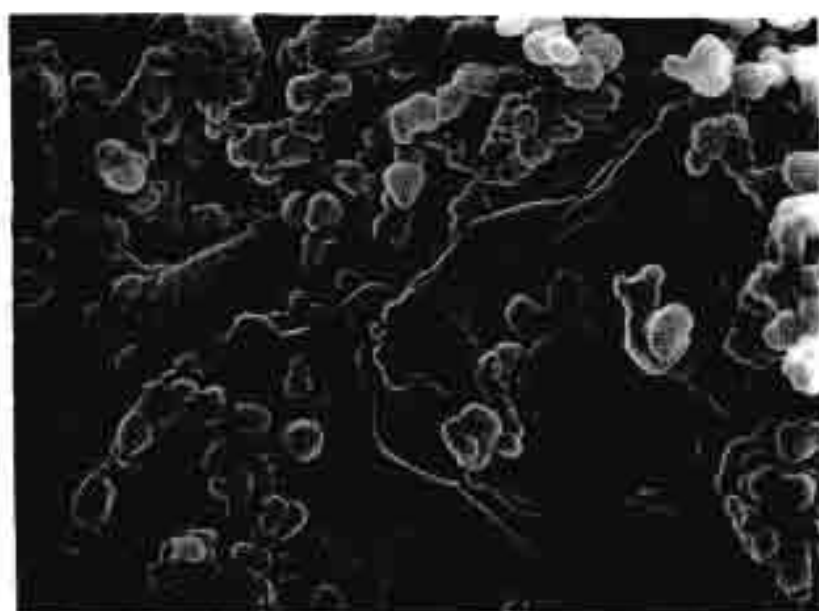
รูปที่ 5 แสดงภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานที่เผาขึ้นเตอร์ 1200 °C



รูปที่ 6 แสดงภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานที่เผาขึ้นเตอร์ 1280 °C



รูปที่ 7 แสดงภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานที่เผาขึ้นเตอร์ 1300 °C



รูปที่ 8 แสดงภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานที่เผาขึ้นเตอร์ 1350 °C

จากรูป SEM พบว่าที่อุณหภูมิขึ้นเตอร์สูงจะมีการหลอมตัวของสารและขนาดเกรนใหญ่ขึ้นเล็กน้อยและที่อุณหภูมิสูงจะมีการปรากฏของเฟสที่ 2 น่าจะเป็น การหลอมตัวของบิสมัท แม้ว่าการ

ใส่ บิสมีสจะเป็นตัวช่วยในการเผา แต่ในการทดลองนี้พบว่าการใช้บิสมีสทำให้การเติบโตของเกรนไม่ดีเท่าที่ควร

2.3 สรุปผลการทดลอง

การทดลองนี้ได้ทำการเจือ Bi_2O_3 ลงในแบบเรียมิตาเนต (BaTiO_3) ในปริมาณ 2.0 อะตอมเปอร์เซ็นต์ (at%) แล้วทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์คือ 1200°C 1280°C 1300°C และ 1350°C ผลที่ได้สรุปได้ดังนี้

1. จากการวัดค่าความหนาแน่น (bulk density) ของชิ้นงานที่ผ่านการเผาซินเตอร์ทั้ง 4 พบว่าความหนาแน่นจะเพิ่มตามอุณหภูมิที่เผาซินเตอร์
2. ค่าเปอร์เซ็นต์การหดตัว (shrinkage) จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ แต่ที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปมันจะมีแนวโน้มคงที่ถึงค่าหนึ่ง
3. จากการวัดสมบัติไดอิเล็กทริก สรุปได้ว่าชิ้นงานที่ผ่านการเผาด้วยอุณหภูมิทั้งสี่ มีค่าเปอร์มิตติวิตีสัมพัทธ์ (relative permittivity) มีค่าสูงสุด หรือจุดคูรี (curie point) อยู่ที่อุณหภูมิเดียวกันคือ 135°C และชิ้นงานที่ได้ค่าเปอร์มิตติวิตีสัมพัทธ์สูงสุด คือชิ้นงานที่ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิซินเตอร์สูงสุด แสดงให้เห็นว่าการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงกว่าจะทำให้ได้ค่าเปอร์มิตติวิตีสัมพัทธ์สูงกว่า ทั้งนี้เป็นเพราะความหนาแน่นที่สูงขึ้น

เอกสารอ้างอิง
 ตอนที่4
 บทที่2

- 1.G.A.Smolenskii, V.A.Bokov,V.A.Isupov, N.K.Krainik, R.E.Pasynkov, and A.I.Sokolov,
 Ferroelectric and related materials , Gordon and Breach Science Plublishers,New york
 (1984)
- 2.J.M.Herbert, Ceramic dielectric and capacitors, Gordon and Breach Science
 Plublishers, New york (1985)
- 3.A.J. Moulson and J.M. Herbert, Electroceramics: Materials, Properties, Applications,
 Chapman and Hall,London(1990).
- 4.J.Nowoty, Electronic ceramics materials, Trans Tech Publications, Brook
 field,VT(1992)
- 5.O.Saburi, J.Phys.Soc.Jpn.14(1959)1159.

ตอนที่ 4

บทที่ 3

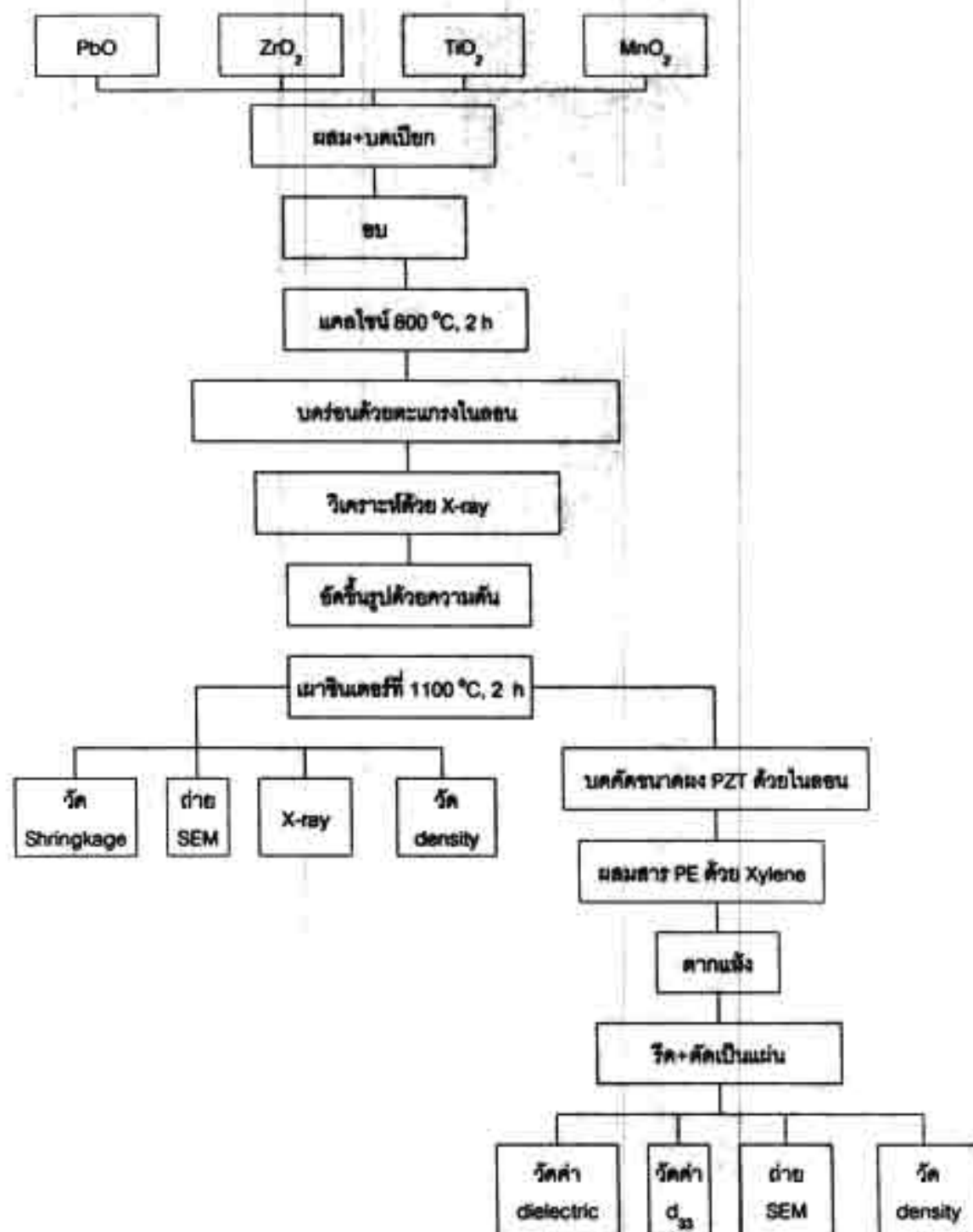
การศึกษาผลของ B_2O_3 ที่มีต่อการเปลี่ยนเฟสของ $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ceramics

3.1 บทนำ

เป็นที่ทราบกันดีว่าคุณสมบัติของ $BaTiO_3$ สามารถปรับปรุงได้โดยการเจือสารเจือลงไป [1-3] โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเจือ Zn และ Sn ลงไปใน $BaTiO_3$ นั้น จะช่วยเพิ่มค่าไดอิเล็กตริกและทำให้การเปลี่ยนเฟสมีลักษณะ broad ซึ่งสามารถนำคุณสมบัติอันนี้มาใช้งานได้อย่างกว้างขวางเช่น การทำตัวเก็บประจุที่มีช่วงใช้งานที่อุณหภูมิกว้างเป็นต้นแต่อย่างไรก็ตามสมบัติของ $BaTiO_3$ นั้นยังขึ้นกับกระบวนการเตรียมด้วยซึ่งได้แก่อุณหภูมิการ calcine อุณหภูมิการ sinter สารตั้งต้นรวมถึงสารช่วยเผาซึ่งเมื่อเร็ว ๆ นี้ได้มีการนำเอา Bi_2O_3 มาทำการผสมกับ $BaTiO_3$ [4] เพื่อช่วยเผาและศึกษาสมบัติต่างๆ ซึ่งพบว่ายังมีรายงานที่น้อยเกี่ยวกับการใช้สารช่วยเผาในกรณี $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ เซรามิกส์ ในรายงานนี้จึงทำการศึกษาค้นคว้าผลของ B_2O_3 ที่มีต่อการเปลี่ยนเฟสของ $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ceramics ซึ่ง B_2O_3 ก็เป็นสารช่วยเผานิชนิดหนึ่ง

3.2 การทดลอง

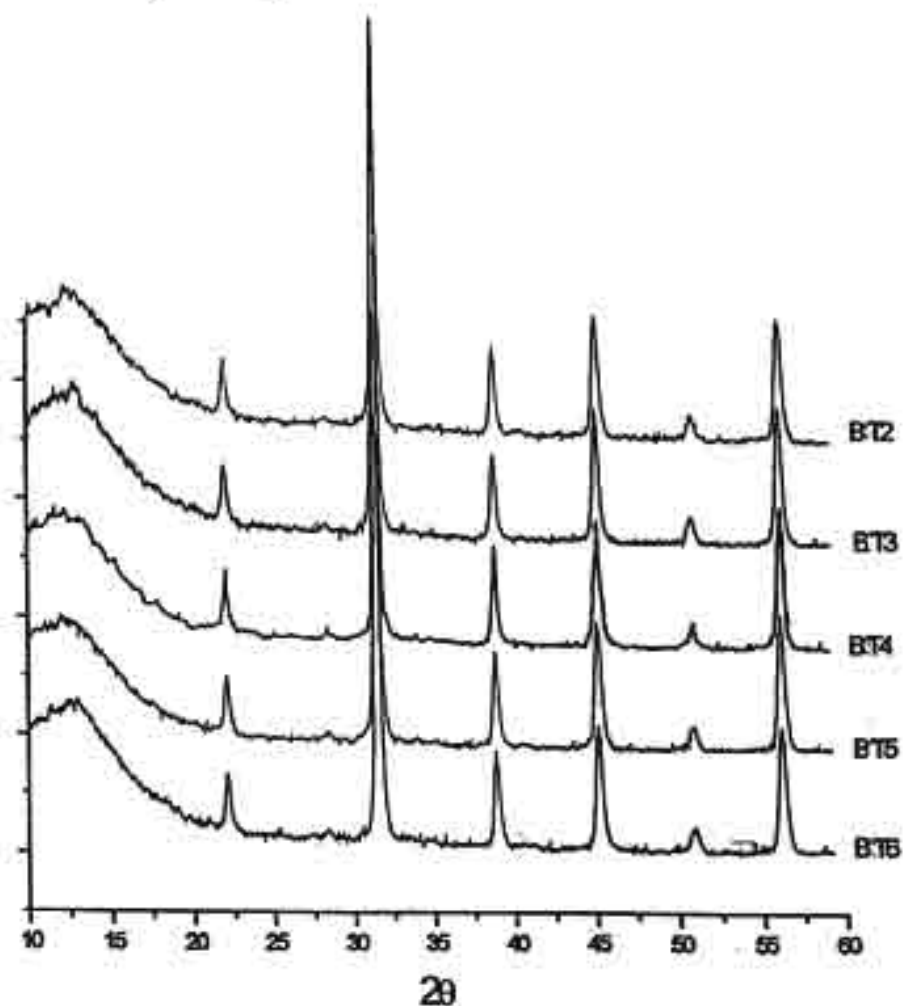
การเตรียมสารตัวอย่างนี้ใช้วิธี Solid State Reaction ซึ่งสารที่ผ่านกระบวนการนี้จะต้องผ่านการแคลไซน์และซินเตอร์ ก่อนเผาซินเตอร์ จะสังเกตเห็นว่าสารเป็นผงสีขาวขุ่นค่อนข้างละเอียดและนำสารไปวิเคราะห์ด้วยวิธี X-ray diffraction และหลังจากนั้นก็นำสารมาขึ้นรูปอัดเป็นเม็ดแล้วนำไปเผาซินเตอร์หลังการเผาพบว่าสีของสารจะกลายเป็นสีเหลือง ซึ่งการเตรียมตัวอย่างได้รูปดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 ขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่าง

3.3 ผลการทดลอง

ผลการ X-ray แสดงในรูปที่ 2

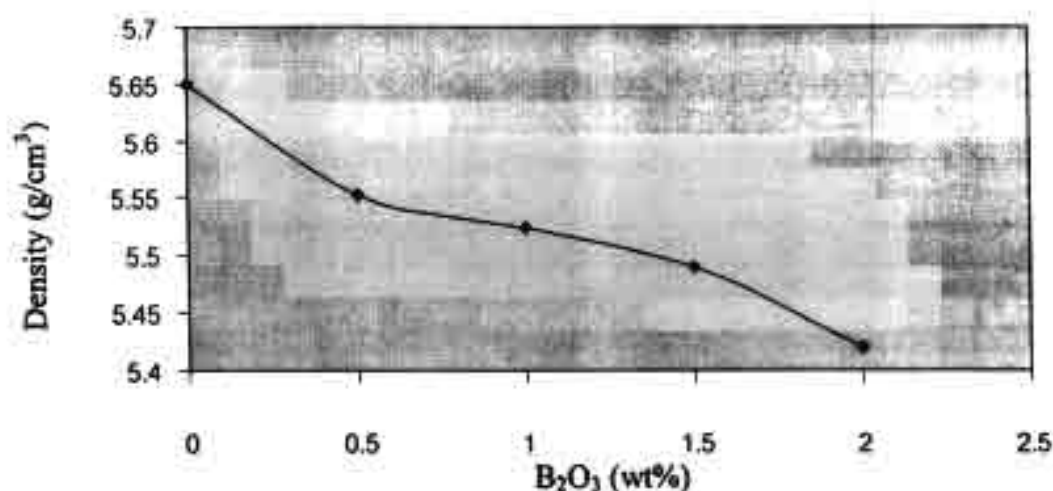


รูปที่ 2

แสดงการเปรียบเทียบผลการ XRD ของสาร BT ที่เจือและไม่เจือสาร B_2O_3

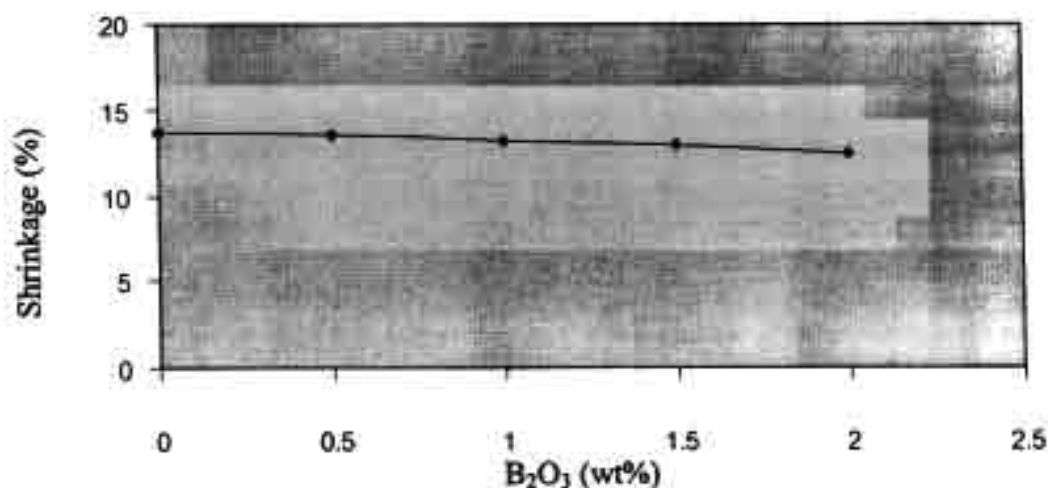
- หมายเหตุ
- BT2 คือ $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ที่เติม B_2O_3 0 wt%
 - BT3 คือ $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ที่เติม B_2O_3 0.5 wt%
 - BT4 คือ $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ที่เติม B_2O_3 1.0 wt%
 - BT5 คือ $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ที่เติม B_2O_3 1.5 wt%
 - BT6 คือ $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ที่เติม B_2O_3 2.0 wt%

จากรูปที่ 2 พบว่าสารที่ได้มีโครงสร้างคล้าย $BaTiO_3$ ซึ่งสอดคล้องกับงานของ Y.Tu และคณะ[5] และยังพบว่าค่าความหนาแน่นของสารจะมีค่าลดลงเมื่อมีการเจือสาร B_2O_3 ดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกับปริมาณ B₂O₃ ที่เติม

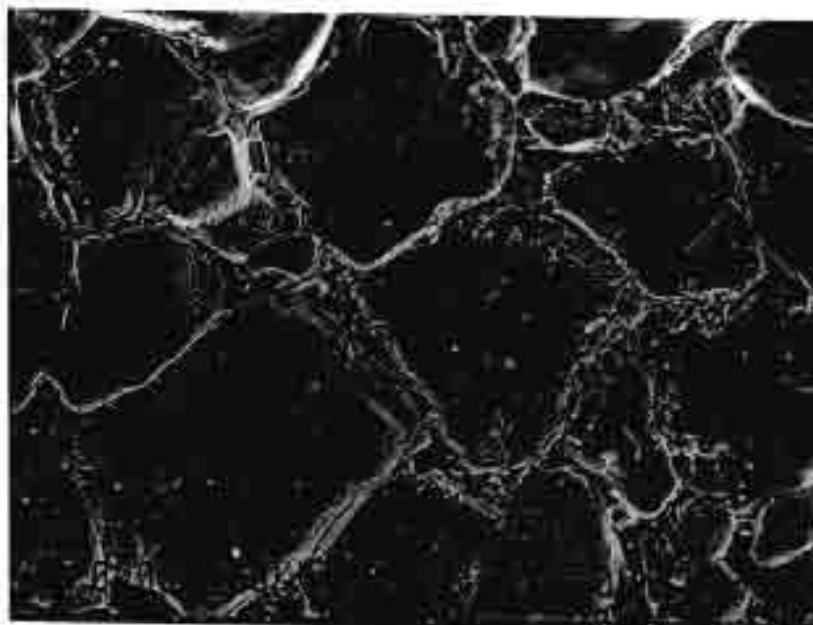
ผลการวัดความหดตัวเมื่อปริมาณ B₂O₃ ที่เจือต่างๆ กัน จะเป็นดังรูปที่ 4 พบว่าค่าการหดตัวของสารพบว่าจะอยู่ในช่วง 12.5-13.7% ซึ่งลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณ B₂O₃ ที่เติม



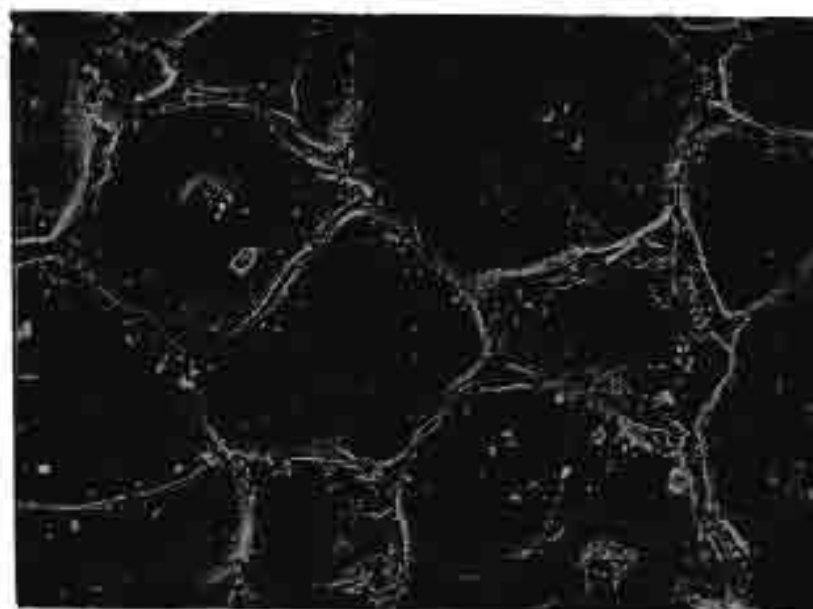
รูปที่ 4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวกับปริมาณ B₂O₃ ที่เติม

ผลการศึกษาผิววุ้นเคอร์ของสารพบว่าขนาดของเกรนจะมีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับตอนที่ยังไม่ได้เจือสาร B₂O₃ ลงไปแสดงว่าสาร B₂O₃ นี้มีผลไปยับยั้งการเติบโตของเกรนได้เล็ก

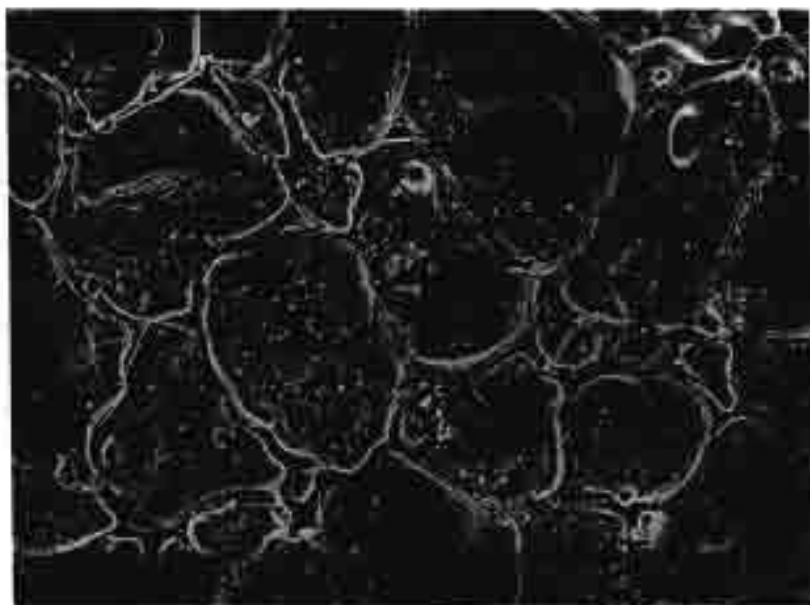
น้อยและในกรณีที่ B_2O_3 มากจะเห็นความพ่นมากซึ่งสอดคล้องกับผลการวัดค่าความหนาแน่น ดังรูปที่ 6-10



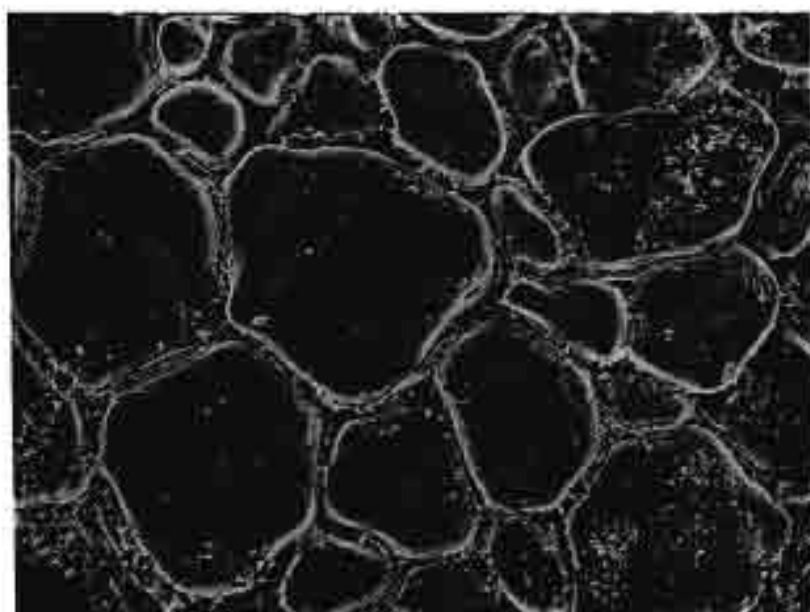
รูปที่ 6 แสดงพื้นผิวซินเตอร์ของสารตัวอย่างที่ไม่ได้เติม B_2O_3



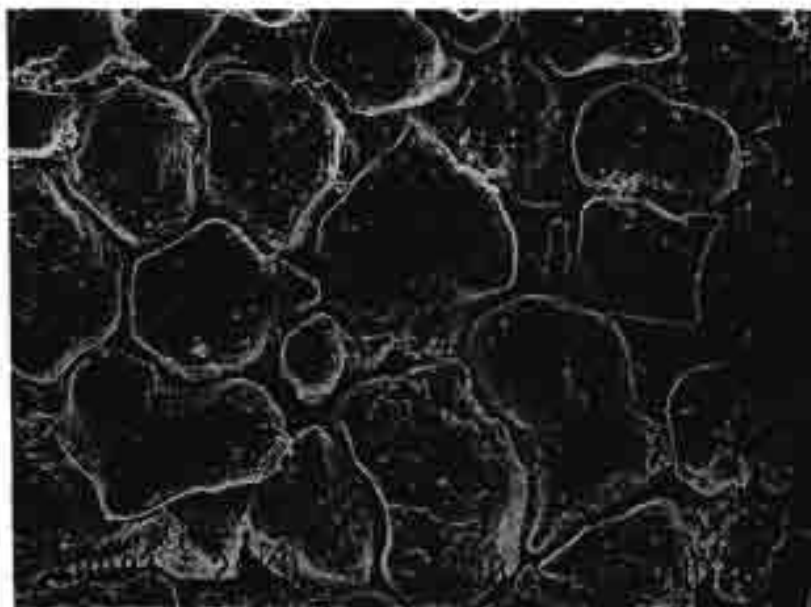
รูปที่ 7 แสดงพื้นผิวซินเตอร์ของสารตัวอย่างเจือด้วยสาร B_2O_3 0.5 wt%



รูปที่ 8 แสดงพื้นผิวจันเตอร์ของสารตัวอย่างเจือด้วยสาร B_2O_3 , 1.0 wt%

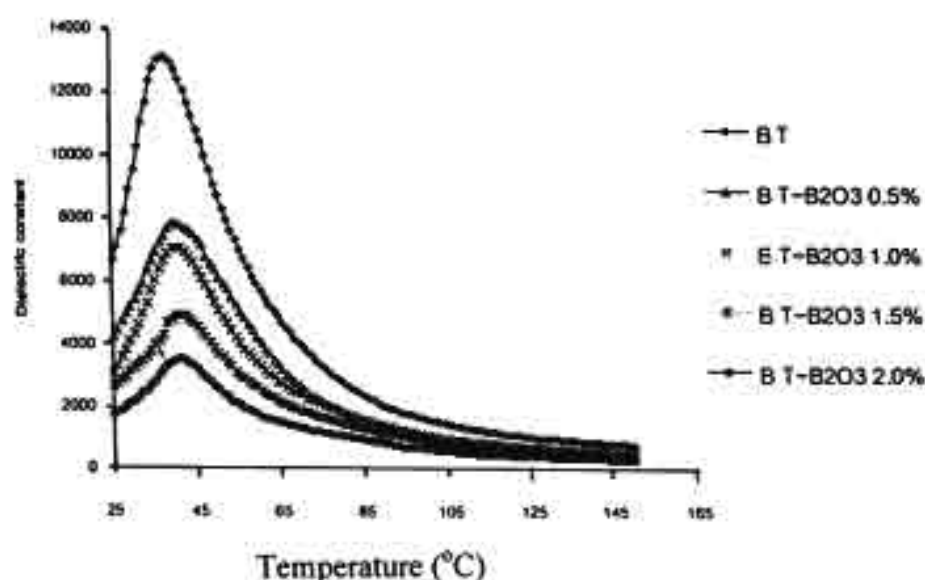


รูปที่ 9 แสดงพื้นผิวจันเตอร์ของสารตัวอย่างเจือด้วยสาร B_2O_3 , 1.5 wt%



รูปที่ 10 แสดงพื้นผิวซินเตอร์ของสารตัวอย่างเจือด้วยสาร B_2O_3 2.0 wt%

จากการศึกษามลของปริมาณ B_2O_3 ที่มีต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก การทดลองนี้จะพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะมีค่าลดลงและมีลักษณะ broad เมื่อเทียบกับตอนที่ยังไม่ได้เจือสารนี้ลงไปดังรูปที่ 11 ซึ่งน่าจะเกิดจากความหนาแน่นที่ลดลงอย่างมากเมื่อปริมาณ B_2O_3 มากขึ้นและการใส่ B_2O_3 จำนวนมากอาจทำให้เกิดเฟสอื่นปนขึ้นมาอีกจากนั้นแล้วค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะจาก Ferroelectric phase ไปเป็น Paraelectric phase จะเป็น 37, 38, 39, 40, 41 °C ตามลำดับนั้นคือมีแนวโน้มว่าจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อการเติมสาร



รูปที่ 11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Dielectric constant กับอุณหภูมิ

3.4 สรุปผลการทดลอง

1. ในการทดสอบสมบัติทางกายภาพของสารคือ การหาค่าความหนาแน่น (Density) และค่าการหดตัว (Shrinkage) ของสารนั้น จากการทดลองพบว่าค่าความหนาแน่นจะมีค่าลดลงเมื่อมีการเจือสาร B_2O_3 และพบว่าค่าการหดตัวนั้นมีค่าลดลงเล็กน้อย
2. การศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคนั้น จะสังเกตเห็นว่าขนาดของเกรน (Grain) จะเล็กลงเมื่อมีสารเจือ B_2O_3 ลงไป ยิ่งปริมาณที่เจือลงไปนั้นมีค่ามาก ขนาดของเกรนก็จะมีขนาดลดลงตามด้วย ซึ่งแสดงว่าสารที่เจือลงไปนี้มีผลไปยับยั้งการเติบโตของเกรนได้บ้าง
3. การเจือด้วย B_2O_3 จะทำให้ได้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกลดลง ยิ่งปริมาณที่เจือลงไปมีค่าเพิ่มขึ้นค่าไดอิเล็กตริกก็มีค่าลดลง
4. จากกราฟไดอิเล็กตริกพบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะจะเพิ่มขึ้นเมื่อการเจือโบรอนมากขึ้น โดยเมื่อเจือ B_2O_3 เป็นปริมาณ 0, 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 wt% ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะจาก Ferroelectric phase ไปเป็น Paraelectric phase จะเป็น 37, 38, 39, 40, 41 °C ตามลำดับ

เอกสารอ้างอิง

ตอนที่4

บทที่3

1. D.Hennings,A.Schnell, and G.Simon, J.Am. Ceram.Soc.,65(1982)539.
2. K.Toyoda, F.Takana, T.Kata, and Y.Sakabe, Ferroelectric,93(1989)335.
3. J.N. Lin and T.B. Wu, J.Appl. Phys.,68(1990)985.
- 4.L.Zhou, P.M.Vilarinho,and J.L. Baptista, J.Am. Ceram.Soc.,82(1999)1064.
- 5.Y-L. Tu, J.M.Herbert, and S.J.Milne, J.Mater. Sci,23(1988)3973.

ตอนที่ 4

บทที่ 4

การศึกษาผลของการ Annealing ที่มีต่อคุณสมบัติเชิงกลของแก้ว

4.1 ความเป็นมาโดยย่อ

ในปัจจุบันพบว่าแก้วบางชนิดแสดงสมบัติเพริโรซิเล็กตริก เช่น $Pb_3Ge_3O_{11}$ [1] ดังนั้นจึงน่าจะศึกษาสมบัติของแก้วดังกล่าว แต่อย่างไรก็ตามในการเริ่มต้นการศึกษาจำเป็นต้อง เริ่มต้นจากการศึกษาสมบัติพื้นฐาน และเลือกแก้วธรรมดา ศึกษาในการทดลองจึงได้ศึกษาผลของ Annealing [2] ที่มีต่อคุณสมบัติเชิงกลของแก้ว

4.2 การทดลอง

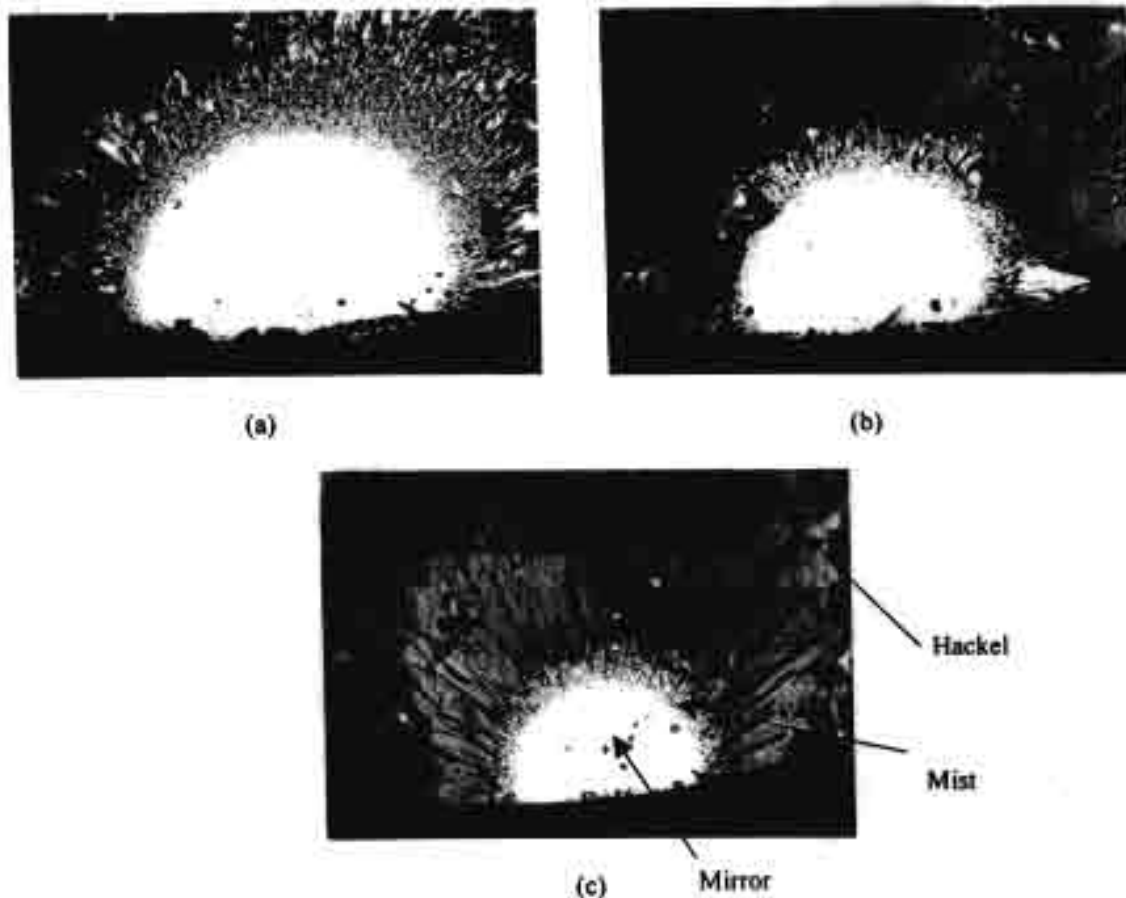
นำแก้วมาทำการ Annealing ที่อุณหภูมิต่างๆ แล้วนำมาทำการหาค่า strength ตามสมการ

$$\sigma = \frac{8FL}{\pi d^3}$$

เมื่อ F คือ แรง L เป็นความยาวของแท่งแก้ว d เป็นเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งแก้ว จากนั้นนำแท่งแก้วมาศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของรอยหัก ด้วยกล้องจุลทรรศน์

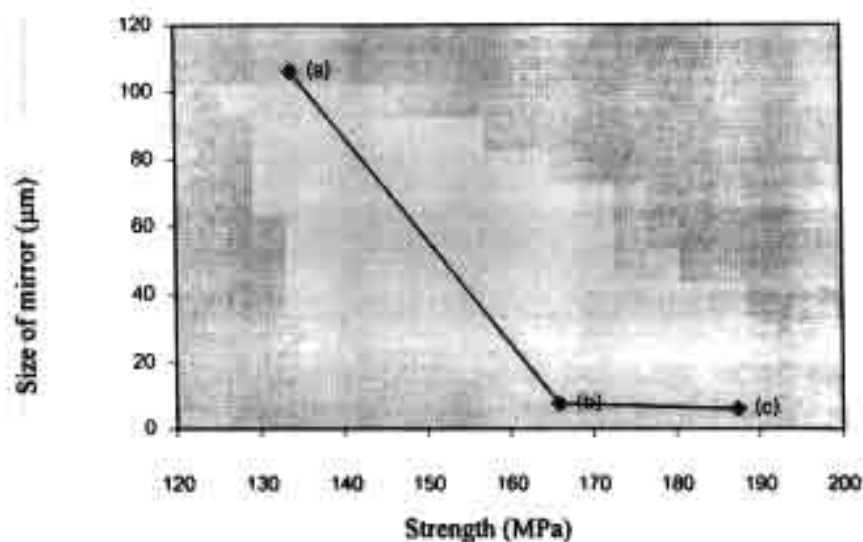
4.3 ผลการทดลอง

เมื่อทำการหักแก้ว แล้วนำรอยหักมาทำการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค พบว่าได้ผลดังรูป



รูปที่ 1 แสดงรอยหักของแก้วที่เงื่อนไขการเผาต่างๆ : a ไม่มีการเผา b 300 °C c 450 °C

จากรูป พบว่าโครงสร้างทางจุลภาคสามารถแบ่งเป็น 3 แบบ ได้แก่ Hackel, Mist และ Mirror เมื่อนำเอาขนาดของ mirror มาเขียนกราฟกับแรงหัก จะได้ดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของ mirror และค่า strength ของแท่งแก้ว

จากรูปที่ 2 พบว่าเมื่อค่าขนาดของ mirror มีความสัมพันธ์กับ strength โดยเมื่อ strength เพิ่มขึ้น ขนาดของ mirror จะลดลง ซึ่งสัมพันธ์กับอุณหภูมิการเผา

4.4 สรุป

อุณหภูมิการเผามีผลต่อการปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลของแก้ว โดยเมื่อเผาอุณหภูมิสูงขึ้น ค่า strength จะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการเผา เป็นการทำให้ข้อบกพร่องที่ผิวแก้วลดลง

เอกสารอ้างอิง

ตอนที่ 4

บทที่ 4

- 1.K.Pengpat, Ph.D. thesis, University of Warwick,U.K., 2001.
- 2.J.E. Shelby,Introduction to glass science and technology,The Royal Society of Chemistry,1997.

ตอนที่ 5

การนำ PZT เซรามิกมาประยุกต์ใช้งานเป็นตัววัดการเต้นของหัวใจ

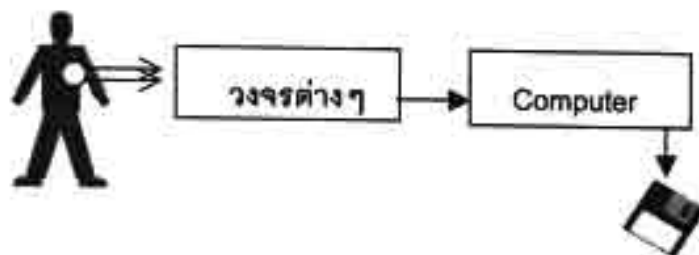
การประยุกต์ใช้ PZT สำหรับการตรวจฟังเสียงหัวใจ

1. บทนำ

ในงานวิจัยส่วนนี้ได้ร่วมวิจัยกับ ผศ.สุรพันธ์ น้อยมณี ภาควิชาวิศวกรรมคอมพิวเตอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการออกแบบและสร้างวงจร ซึ่งมีรายงานโดยย่อดังนี้

1.1 หลักการบันทึกเสียงหัวใจ

ได้นำเซรามิก PZT มาเป็นหัววัดสัญญาณหัวใจซึ่งทำการวัด ณ จุดที่ได้ยินสัญญาณหัวใจชัด เช่น หน้าอก ข้อมือ และขอกคอ เป็นต้น โดยเมื่อ PZT ได้รับสัญญาณหัวใจ มันจะแปลงเป็นสัญญาณไฟฟ้า จากนั้นนำเข้าสู่สัญญาณสุ่มวงจรคัดเลือกความถี่และวงจรขยายจากนั้น แล้วนำเข้าสู่คอมพิวเตอร์เพื่อบันทึกผล ซึ่งมีแผนภาพการทำงานดังนี้



รูปที่ 1 ระบบการวัดเสียงหัวใจและการบันทึกเสียง

1.2 เครื่องคอมพิวเตอร์พีซี

คอมพิวเตอร์ที่จะต่อประสานกับวงจรกรองความถี่ต่ำผ่านจะต้องมีความเร็วมากพอที่จะรับข้อมูลได้อย่างต่อเนื่อง โดยอาศัยระบบบัสที่มีประสิทธิภาพสูง อาทิ พีซีไอบัสสำหรับระบบควบคุมระยะไกลจะใช้พอร์ตนานหรือที่เรียกว่าพอร์ตพรีนเตอร์ ซึ่งสามารถรับข้อมูลได้ทีละ 8 บิตในเวลาพร้อมๆ กัน

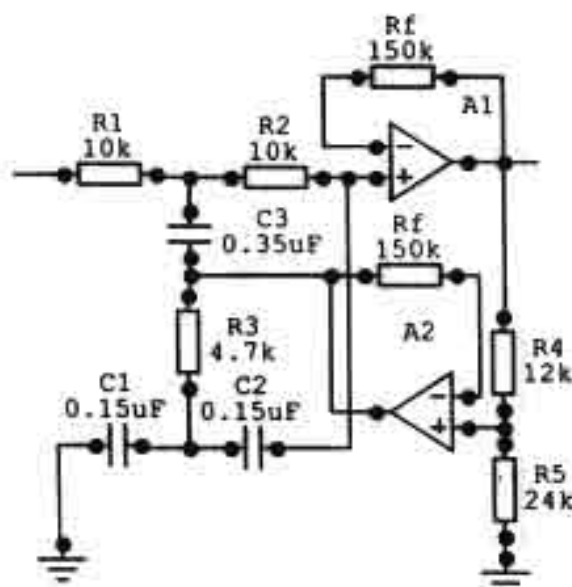
สำหรับในการทดลองครั้งนี้ผู้วิจัยได้ใช้คอมพิวเตอร์ที่มีไมโครโพรเซสเซอร์อินเทลเพนเทียม II ดังรูปที่ 2 โดยมีความเร็วของระบบบัสประมาณ 100 เมกะเฮิร์ตซ์ และความเร็วของไมโครโพรเซสเซอร์ประมาณ 133 เมกะเฮิร์ตซ์เท่านั้นเองก็สามารถทำงานได้แล้ว



รูปที่ 2 คอมพิวเตอร์พีซีที่ใช้ในการทดลอง

1.3 ทรานส์ดิวเซอร์และวงจรกรองความถี่ต่ำผ่าน

กรณีนี้ผู้วิจัยเลือกใช้คอนเดนเซอร์ไมโครโฟนมาเป็นทรานส์ดิวเซอร์ดังรูปที่ 4 เนื่องจากมีผลตอบสนองความถี่ประมาณ 5 – 1,000 Hz และมีขนาดเล็ก จึงสามารถที่จะดัดแปลงโดยสอดใส่เข้าไปในหัวของสเหือโทรลโคปได้



รูปที่ 3 วงจรกรองความถี่ต่ำผ่านแบบทวินที่ออเดอริที่ 1

1.4 ซอฟต์แวร์

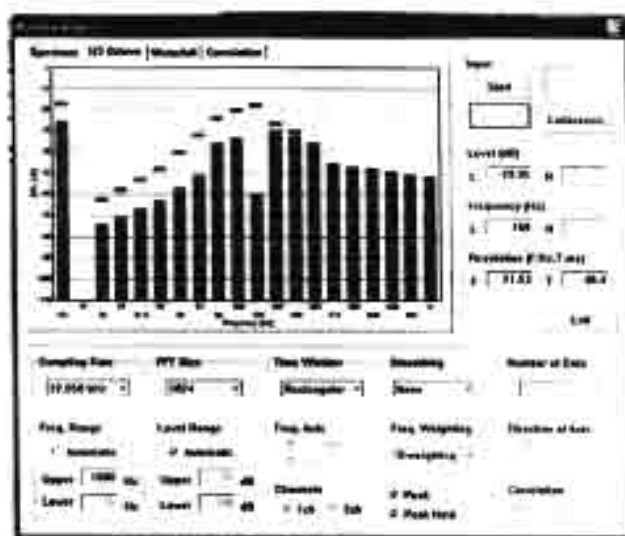
ซอฟต์แวร์จะเป็นตัวจัดการการบันทึกเสียงหัวใจ และจะเรียกออกมาดูอีกทีครั้งก็ได้ตามต้องการ ในที่นี้จะป็นข้อมูลเสียงหัวใจของผู้ป่วยในรูปของสเปกตรัมแต่ละราย โดยจะเป็นการทำงานแบบเวลาจริง หรือจะดูผลการบันทึกเสียงหัวใจของผู้ป่วยเวลาไหนก็ได้ ซึ่งจะบันทึกอยู่ในรูปของแฟ้มข้อมูลเวฟ (Wave file) และโปรแกรมนี้จะมีการโหลดข้อมูลเสียงหัวใจเข้าไปยังเครื่องคอมพิวเตอร์เพื่อแสดงผลสเปกตรัมได้ตลอดเวลา

2. วัตถุประสงค์การวิจัย

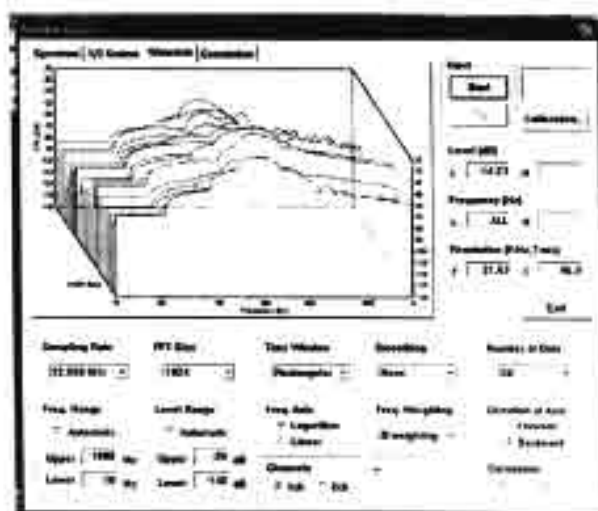
- จัดสร้างเครื่องต้นแบบการบันทึกเสียงหัวใจโดยคอมพิวเตอร์สำหรับแพทย์ประจำบ้านตามตำบลต่าง ๆ ภายในประเทศ
- ทดแทนการนำเข้าเครื่องมือแพทย์จากต่างประเทศ
- เพื่อนำเอาความรู้ในการทำวิจัยมาช่วยในการเรียนการสอนที่ผู้วิจัยรับผิดชอบได้
- ให้แพทย์ประจำบ้านเปรียบเทียบการตรวจวินิจฉัยวิธีใหม่

3. ผลการทดลอง

จากผลของการวิจัย สามารถวัด บันทึกเสียงหัวใจ และแสดงผลออกมาในรูปของกราฟฟิคที่จอคอมพิวเตอร์ในรูปกราฟสเปกตรัมของเสียงหัวใจได้ โดยเรียงลำดับก่อนหลังของ



(a) แสดงเลียงหัวใจเป็นสเปกตรัมแบบออกเทป



(b) แสดงเลียงหัวใจเป็นสเปกตรัมลักษณะ 3 มิติ

รูปที่ 6 ภาพถ่ายดัดแปลงตรึงจากหน้าจอคอมพิวเตอร์



รูปที่ 7 ภาพถ่ายจอคอมพิวเตอร์ที่กำลังแสดงผล

4. สรุปการวิจัย

บทความนี้จะนำเสนองานวิจัยที่จะใช้พีแอลซีเป็นทรานสดิวเซอร์สำหรับให้แพทย์สามารถฟังเสียงหัวใจโดยสัญญาณในรูปของภาพกราฟฟิคในจอภาพคอมพิวเตอร์ สามารถแสดงผลออกมาเป็นกราฟเวลาจริง สเปกตรัมของความถี่ พบว่าพีแอลซีเป็นวัสดุที่สามารถแสดงสมบัติการรับฟังเสียงจากหัวใจได้

Output ที่ได้จากโครงการ

1. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

1. G. Rujijanagul, S. Boonyakul and T. Tunkasiri, Effect of the particle size of PZT on the microstructure and the piezoelectric properties of 0-3 PZT/polymer composites, Journal of Materials. Science letters, 20(2001)1943-1945.
2. T. Bongkarn, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Microstructure, Piezoelectric Properties and Phase Transition of $(\text{Pb}_{0.92}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ Ceramics Prepared by Solid State Reaction Method, Ferroelectric Letters, 29(2002)105-115.
3. C. Puchmark, S. Sirisomboon, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, "Effect of sintering temperature on phase transition of Lead zirconate ceramic", Current Applied Physics, 4(2004) 179-181.
4. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan and D.P. Cann, "Perovskite phase formation and ferroelectric properties of the PNN-PZN-PZT ternary system" Journal of Materials Research, 18(2003) 2882
5. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan and D.P. Cann, "Influence of processing conditions on the phase transition and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics," Materials Science and Engineering: B., 108(2004)258-265.
6. C. Puchmark, S. Sirisomboon, G. Rujijanagul, "Effect of Sintering Temperature on Phase Transition and Mechanical Properties of Lead Zirconate Ceramics T. Tunkasiri", Ferroelctrics Letters, Vol.29(2004)105-115.

2. ผลงานวิจัยที่อยู่ในขั้นตอนการตอบรับและตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

1. Theerachai Bongkarn, Gobwute Rujijanagul, and Steve J. Milne "Effect of Excess PbO on Microstructure, Physical properties and Phase Transitions of $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ Ceramics". (submitted to Materials letters)
2. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M. A. Marquardt, and D.P. Cann, "The morphotropic phase boundary and dielectric properties of $x\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ binary solid solution" (submitted to the Journal of Applied Physics).
3. Preuksa Aulsui, Supasarote Muensit, Ianl Guy, Gobwute Rujijanagul, and Tawee Tunkasiri, "Piezoelectric- polymer composites for detector applications "

หมายเหตุ ได้แนบสำเนา(reprint และ manuscript)ในภาคผนวกแล้ว

3. การเสนอผลงานวิจัยในการประชุมระดับนานาชาติ

1. A. Teeraphapvisatpong, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, The Effects of Sintering Temperature on Bismuth-Doped BaTiO_3 Ceramics, Proceedings of the 3rd ASEAN Microscopy Conference, 30 January –1 February 2002, Thailand.
2. U. Tunmanee, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Effects of B_2O_3 on the Properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$ Ceramics, Proceedings of the 3rd ASEAN Microscopy Conference, 30 January –1 February 2002, Thailand.
3. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Effects of Carbon on Properties of 0-3 PZT/HDPE Composites, Proceedings of the 3rd ASEAN Microscopy Conference, January 30 – February 1, 2002, Thailand.
4. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri "Effect of Carbon on Properties of 0-3 Lead Zirconate Titanate/Polyethylene Composites", 1st International Conference on Materials Processing for Properties and Performance 1-3 August 2002, Conrad Centennial Singapore Hotel, Singapore.

5. T. Bongkarn, G. Rujijanagul and Steve J. Milne, "Effect of Excess PbO on Microstructure and Phase Transitions of $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ Ceramics" 2nd International Conference on Materials Processing for Properties and Performance ,October 11-13, 2003, Yokohama, Japan.

หมายเหตุ ได้แนบสำเนา(reprint และ manuscript)ในภาคผนวกแล้ว

4. การเสนอผลงานวิจัยในการประชุมระดับชาติ

1. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Effect of calcined temperature on phase formation of ZbNb_2O_6 and ZrTiO_4 , The Second Thailand Materials Science and Technology Conference: Materials Science and Technology for a Sustainable Development of Thailand, 6-7 September 2002, p225-226
2. C. Puchmark, S. Sirisomboon, T. Tunkasiri, and G. Rujijanagul, "Preparation and Properties of Lead Zirconate Ceramics", 20th EMST Annual Conference 20th EMST Annual Conference(The Twentieth Annual Conference of The Electron Microscopy Society of Thailand, January 29-31, 2003 Bangkok Thailand) **ซึ่งได้รับรางวัล Best poster Presentation 2003 Material Science 3rd prize**
3. N. Vittayakorn, T. Tunkasiri and G. Rujijanagul, Microstructure and Properties of $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{Nb}_{3/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$. 20th EMST Annual Conference(The Twentieth Annual Conference of The Electron Microscopy Society of Thailand, January 29-31, 2003 Bangkok Thailand) **ซึ่งได้รับรางวัล Best poster Presentation 2003 Material Science 3rd prize**
4. "W. Walunpian, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Microstructure of Barium Titanate with Excess Titanium oxide", 20th EMST Annual Conference 20th EMST Annual Conference(The Twentieth Annual Conference of The

- Electron Microscopy Society of Thailand, January 29-31,2003 Bangkok Thailand)
- 5 W.Chavengchaiyong, T. Tunkasiri, and G. Rujijanagul, "Effect of Annealing Temperature of Fracture of Glass rods", 20th EMST Annual Conference 20th EMST Annual Conference(The Twentieth Annual Conference of The Electron Microscopy Society of Thailand, January 29-31,2003 Bangkok Thailand) **ซึ่งได้รับรางวัล Micrograph Awards 2003 LM: Materials Science 1st Prize Fracture Surface of A glass Rod**
 - 6 Bongkam, T. Tunkasiri, and G. Rujijanagul,"Properties of $(\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})\text{ZrO}_3$ ", 20th EMST Annual Conference 20th EMST Annual Conference(The Twentieth Annual Conference of The Electron Microscopy Society of Thailand, January 29-31,2003 Bangkok Thailand)

5. กิจกรรมอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง

1. ได้เป็นวิทยากรในการสัมมนาเรื่อง อิเล็กทรอนิกส์ในชีวิตประจำวัน ในหัวข้อเรื่อง ขอมผสมในชีวิตประจำวัน ณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ระหว่างวันที่ 4-5 กันยายน 2546
2. ได้เป็นวิทยากรในการสัมมนาเรื่อง เซรามิกส์ในอุตสาหกรรมเครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ ณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ระหว่างวันที่ 30-31 สิงหาคม 2547
3. เป็นกรรมการในการจัดสัมมนาทางวิชาการเรื่อง เครื่องตรวจจับก๊าซพิษที่ทำด้วยสารแบบฟิล์มบางและสารขนาดนาโนที่ไม่มีตะกั่วเป็นส่วนผสม วันที่ 27 สิงหาคม 2547 ณ บ้านกลางคอย อ.หางดง จ.เชียงใหม่
4. เป็นกรรมการในการจัดสัมมนาระดับนานาชาติ เรื่อง SmartMats-'04 ซึ่งจะจัดให้มีขึ้นระหว่างวันที่ 1-3 ธันวาคม 2547 ณ จังหวัดเชียงใหม่
5. เป็นประธานที่ปรึกษาของนักศึกษาระดับปริญญาเอกจำนวน 3 คน คือ
 - 5.1 นายธีรชัย บงการณ
 - 5.2 นายณราธิป วิทยากร

5.3 นางสาวชมพูช พิชมาภ

6. เป็นประธานที่ปรึกษาของนักศึกษาระดับปริญญาโทจำนวน 4 คน คือ

- 6.1 นายวาทยุทธ วัลญ์เพียร(จบการศึกษาแล้ว)
- 6.2 นางสาวเสาวคนธ์ จอมพรวน
- 6.3 นายวิฑูรย์ เรืองชัยยง
- 6.4 นางสาวสุรีย์ พรอุทธิยา(จบการศึกษาแล้ว)

6.รางวัล

1. Best poster Presentation 2003 Material Science 3rd prize ในหัวข้อ
"Preparation and Properties of Lead Zirconate Ceramics" 20th EMST
Annual Conference(The Twentieth Annual Conference of The Electron
Microscopy Society of Thailand, January 29-31,2003 Bangkok Thailand)
2. Best poster Presentation 2003 Material Science 3rd prize ในหัวข้อ
"Microstructure and Properties of $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1-x}\text{Nb}_{2-x})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$
"20th EMST Annual Conference(The Twentieth Annual Conference of The
Electron Microscopy Society of Thailand, January 29-31,2003 Bangkok
Thailand)
3. Micrograph Awards 2003 LM: Materials Science 1st "Prize Fracture
Surface of A glass Rod"20th EMST Annual Conference(The Twentieth
Annual Conference of The Electron Microscopy Society of Thailand,
January 29-31,2003 Bangkok Thailand)

ภาคผนวก ก

Reprint ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับ
นานาชาติ

Microstructure, Piezoelectric Properties and Phase Transition of $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ Ceramics Prepared by Solid State Reaction Method

T. BONGKARN, G. RUJIANAGUL, and T. TUNKASIRI

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

Communicated by Dr. George W. Taylor

(Received August 24, 2002)

$(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ was prepared via the solid state reaction method under various heat treatment conditions. Microstructure, piezoelectric properties and phase transitions of $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ were studied. Grain size of the samples is in the range of 0.5 to 1.3 μm . The d_{33} values of the samples are in the range of 19–27 pC/N while the planar coupling coefficient k_p is about 0.3 for all samples. Antiferroelectric to ferroelectric phase transition was found in samples re-calcined at 850°C and sintered at 1325°C and 1350°C. However, ferroelectric-to-antiferroelectric phase transition was not detected. The ferroelectric-to-paraelectric transition temperature slightly increases as the sintering temperature increases. This can be related to the characteristics of the grains in the ceramics.

Keywords: $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$; piezoelectric; phase transition

INTRODUCTION

PbZrO_3 (PZ) is an antiferroelectric (AFE) material which has an orthorhombic structure with lattice parameters $a = 5.87\text{\AA}$, $b = 11.74\text{\AA}$, $c = 8.20\text{\AA}$ at room temperature. The phase transition temperature from AFE phase to paraelectric (PE) phase (cubic phase) of this material is around 230°C. The relative permittivity of the PZ ceramics is about 100 at room temperature and it shows a sharp maximum at the Curie point temperature [1]. This material is good for energy storage application. First characterization of the PZ as the AFE material was done by Sawaguchi et al. [2] in 1951. After that, many authors have studied its properties and tried to develop

methods for synthesis of the material [3–8]. It is well known that an intermediate phase forms when Pb sites in the PZ are partially replaced by Ba ions [9, 10]. The intermediate phase between the AFE and the FE phase in the $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ system is a ferroelectric (FE) phase. Because of a large volume change in the phase transition, modified PZ is selected as a candidate material for energy conversion. Shirane [9] found that the AFE to FE phase transition in the $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ (PBZ) system did not occur until x exceeded 0.05. However, the existence of the AFE phase at room temperature depends on the amount of x and the method of preparation [10, 11]. Furthermore, many authors reported that as the Ba ions in $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ increased, the Curie temperature of the PBZ shifted to a lower temperature [9, 12]. Recently, Pokharel and Pandey [11, 13, 14] have studied phase transitions of $(\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})\text{ZrO}_3$ (PBZ10). They prepared the PBZ10 by a chemical route to ensure a homogeneous distribution of Pb and Ba ions. They found that the AFE-to-FE phase transition in the PBZ10 ceramics is not fully reversible. The earlier researchers [12, 15] prepared PBZ10 by the conventional solid state route. However, the AFE-to-FE phase transition was not found in their samples. Properties of the modified PZ have been studied by many authors [11–16]. In the case of the PBZ10, Shirane [9] found that the AFE-to-FE phase transition occurred at the temperature of about 140°C, while Yoon *et al.* [12] and Ujima *et al.* [15] did not find the phase transition. However, Pokharel and Pandey [11, 13, 14] found that the AFE to FE transition temperature is 114°C on the heating cycle. They suggested that disappearing of the phase transition in the previous works might be due to the PbO loss during calcination at 1000°C in air. Evolution of these phases and their reversibility are of so much importance regarding to their physical properties. Heat treatment procedures can greatly affect the phase evolution on other lead based compound [17]. Although previous researchers have investigated the properties of the PBZ10 ceramics, the effects of heat treatment on microstructure and piezoelectric properties of the PBZ10 ceramics are not clearly understood. Therefore, in the present work, we studied the phase evolution, microstructure and piezoelectric properties of PBZ10, affected by heat treatment. Two steps of calcination at various temperatures were carried out, prior to sintering. PBZ10 powder was obtained via the conventional solid state reaction method. The first calcining temperature was 750°C, the second calcining temperatures were 800, 850, 900, 950 and 1000°C. Influence of the different sintering temperatures on microstructure, piezoelectric, and phase transition properties of the PBZ10 was studied. The results were discussed and compared to the previous works.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The conventional mixed oxide method was employed to prepare the PBZ10 powders. Commercial powder of PbO , BaCO_3 , and ZrO_2 were mixed together. After ball milling in ethyl alcohol with zirconia grinding media for 24 h, the suspensions were dried and the powders were ground using an agate mortar and pestle into a fine powder. The crushed powders were calcined at 750°C in air for 6 h. Recalcination was done at 850 – 1000°C for 6 h, with a step of 50°C , and then grinding was done once more. Binder (0.5 wt% of PVA) was blended with the calcined powder to improve the compaction behaviour. The powders were pressed at 40 MPa into cylindrical pellets with 15 mm in diameter and 2 mm in thickness. The pellets were then sintered at various temperatures ranging from 1250°C to 1350°C for 4 h. The heat treatment conditions are shown in Table I. In order to minimize the loss of lead due to vaporization, the PbO atmosphere for the re-calcination and the sintering was maintained using PbZrO_3 as the spacer powder. Weight loss due to vaporization of lead escape at high temperatures was evaluated. The microstructures of the powders and the sintered samples were examined using scanning electron microscopy (SEM, JEOL 840A). The particle size and grain size were measured on the SEM photographs. The phase of the calcined powders and sintered samples was determined using a diffractometer (Bruker D8 ADVANCE $\theta - 2\theta$). The density of the sintered samples was measured by Archimedes' method with distilled water

TABLE I Heat treatment conditions and piezoelectric properties of PBZ10. (First calcination temperature is 750°C)

Heat treatment conditions		Piezoelectric properties	
Second calcination temperatures ($^\circ\text{C}$)	Sintering temperatures ($^\circ\text{C}$)	d_{33} (pC/N)	k_p
800	1325	19	0.30
850	1250	27	0.31
850	1275	27	0.31
850	1300	22	0.30
850	1325	19	0.30
850	1350	23	0.30
850	1325	19	0.30
900	1325	23	0.30
950	1325	24	0.30
1000	1325	24	0.37

as the fluid medium. The phase transition temperatures and enthalpy (ΔH) of the phase transitions were determined by a differential scanning calorimeter (DSC, PERKIN-ELMER DSC7). By using the DSC, the PBZ10 ceramics were heated up from room temperature to 275°C at a rate of 1°C/min, held at the final temperature for 1 h and then cooled down to room temperature at a rate of 0.5°C/min, following the conditions of Pokharel and Pandey [11]. The sintered samples were prepared for electrical property measurements by first polishing and then gold sputtering on to the clean pellet faces. The poling was done conventionally, in silicone oil bath at 170°C with a field of 25 kV/cm. After poling, the d_{33} coefficient was measured using a d_{33} meter (Piezometer System Model PM25). The planar coupling coefficient (k_p) was determined using a Hewlett Packard 4149A impedance analyzer.

RESULTS AND DISCUSSION

The XRD patterns of the calcined powder and the re-calcined powders are shown in Fig. 1. Trace of BaCO_3 appears in the diffractograms of the sample calcined at 750°C. At higher calcination temperatures, single phase of PBZ was detected in this work, showing similarity the results obtained by previous authors [11, 13].

Figure 2 shows SEM micrographs of the powders obtained under two of the calcination conditions, 850 and 1000°C. The particle size distribution at the lower calcination temperature is more uniform than that of the samples calcined at the higher temperature. The particle size and the PbO weight loss as a function of calcination temperature are shown in Fig. 3. The particle size increased with increasing the calcination temperature as expected. The weight loss due to vaporization of lead was found to be 0.42% for the sample re-calcined at 1000°C. Figure 4 shows SEM micrographs of the sintered samples in different heat treatment conditions. For the samples calcined at 850°C with various sintering temperatures, the grain size slightly increases with increasing the sintering temperature. Grain size at various sintering temperatures is shown in Fig. 5.

In the present work, we measured the transition temperatures by DSC. The heating and cooling were performed with the same conditions as that of Pokharel and Pandey [11]. It was found that the AFE-to-FE transition occurred for the samples re-calcined at 850°C and sintered at 1325 and 1350°C at 157 and 161°C respectively. However, the FE-to-AFE phase transition could not be observed on the cooling cycle in our samples.

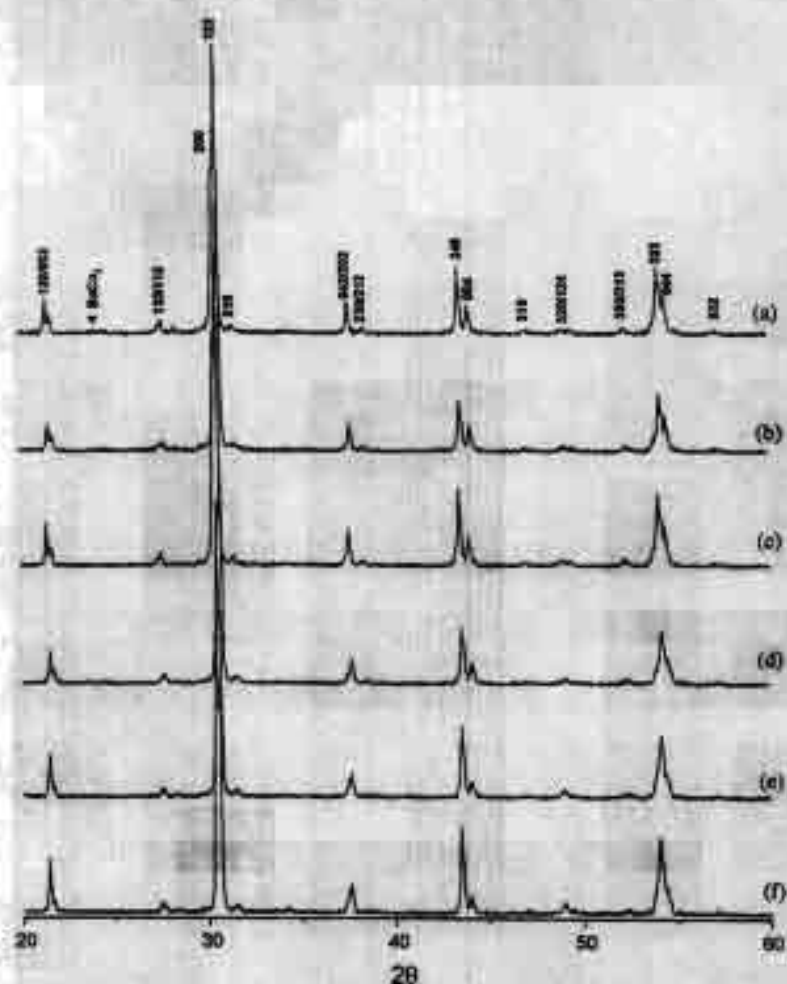


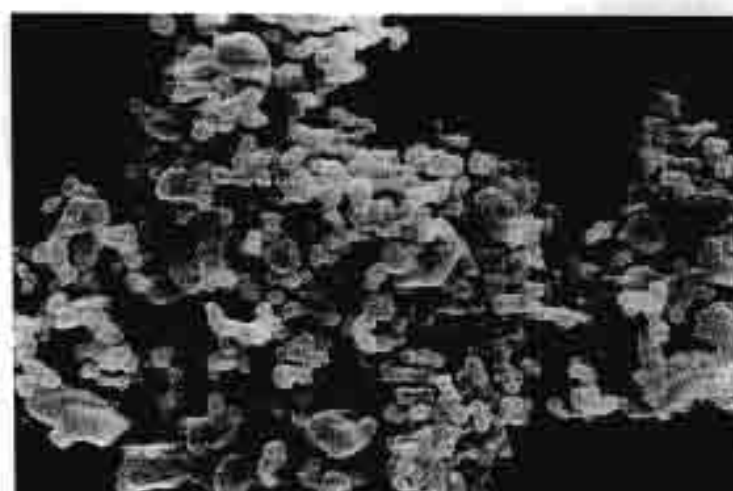
Figure 1. X-ray diffractograms of PBZ10 powders firing at various temperatures: (a) calcined at 750°C, (b) re-calcined at 800°C, (c) re-calcined at 850°C, (d) re-calcined at 900°C, (e) re-calcined at 950°C, and (f) re-calcined at 1000°C.

The calcined powders that we prepared were re-calcined at temperatures below 1100°C. The samples re-calcined at 850°C were well crystallized. In this condition, the PbO loss during calcination was 0.34 wt%. Moreover, at higher sintering temperatures, good compaction of grain and good crystallization were found, and the phase transition was observed in the samples. The FE-to-PE transition temperature was 187–190°C. This transition



(a)

1 μm



(b)

1 μm

Figure 2. SEM photographs of PBZ10 powder re-calcined at (a) 850°C and (b) 1000°C.

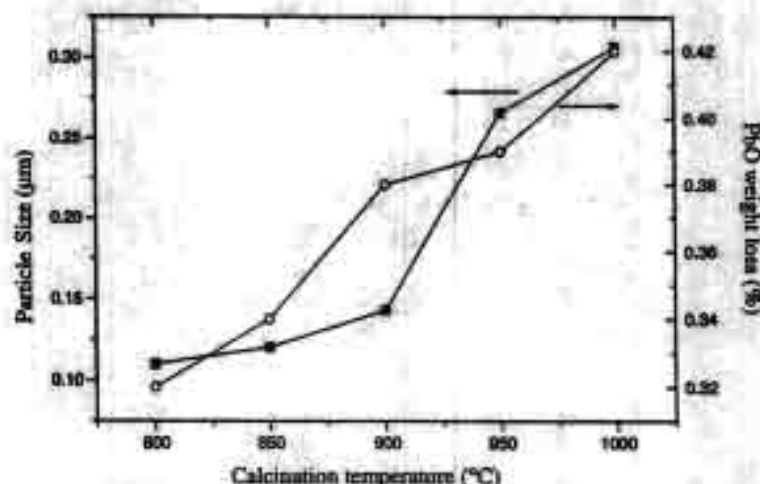


Figure 3. Particle size and PbO weight loss of PBZ10 powder calcined at various temperatures: (■) particle size and (○) PbO weight loss.

temperature slightly increased with the sintering temperature, as seen in Fig. 6. The PE-to-FE transition temperature is also shown in the same figure. The ΔH during the phase transitions was measured from the DSC peaks. The ΔH s of the FE-to-PE phase transition and the PE-to-FE phase transition increase with increasing the sintering temperature as seen in Fig. 7. High ΔH in the samples sintered at the higher temperature was observed, probably due to good compaction of the grains at the higher sintering temperature. Furthermore, the density of the ceramic samples is higher at the higher sintering temperature as seen in Fig. 5. Li and Shih [18] studied tetragonal-cubic phase transformation of BaTiO_3 particles. They found that ΔH as a function of particle size was proportional to cluster size and increased with increasing the particle size. They concluded that the stabilization of the tetragonal phase in the smaller particles was caused by clustering of the BaTiO_3 particles. This implies that the characteristics of particles and grains have an effect on the phase transformation behavior. Pookareel and Pandey [11, 13] have studied the FE-to-AFE phase transition in PBZ10. They did not find the phase transition in their samples. However, their X-Ray results showed that this transition was not fully reversible on the cooling cycle. In the present work, our DSC results agree that of Pookareel and Pandey, though their results were obtained dielectric measurement.

In order to study the piezoelectric properties, the d_{33} and the k_p coefficient of the sintered samples at room temperature were measured. The results are



(a)



(b)

Figure 4. SEM photographs of sintered surfaces of PBZ10 ceramics re-calcined at 850°C and sintered at (a) 1250°C and (b) 1325°C.

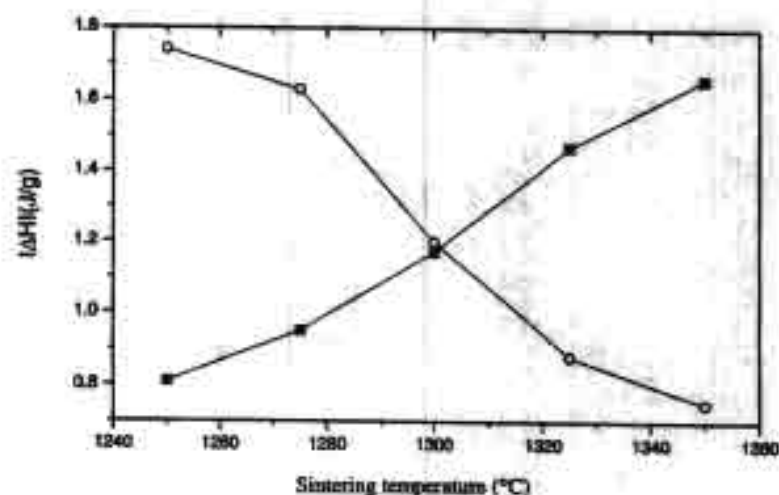


Figure 7. $|\Delta H|$ of PBZ10 ceramics as a function of sintering temperature: (●) FE-to-PE phase transition and (○) PE-to-FE phase transition.

shown in Table I. The d_{33} values are found in the range of 19–27 pC/N, while the k_p of the samples is about 0.3 for all samples. Roberts reported that the d_{33} value of $(\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3})\text{ZrO}_3$ (PBZ30) was about 65 pC/N, and it is 10^{-1} pC/N for PZ. Because the PBZ30 is a ferroelectric material at room temperature, the d_{33} value reported by Roberts was then higher than our results as well as that obtained from PZ.

CONCLUSIONS

In the present work, the PBZ10 was prepared by a solid state reaction method. We investigated the phase transition and piezoelectric properties at various heat treatment processes. The AFE phase was found in the samples calcined at 850°C and sintered at 1325 and 1350°C. The transition temperatures from the AFE phase to the FE phase in the samples were 157 and 161°C respectively. We also found that the transition temperature from the FE phase to the PE phase slightly increased as the sintering temperature increased.

For the FE-to-PE transition, the enthalpy change as a function of sintering temperature was observed. The values of ΔH increased at a higher sintering temperature. Furthermore, the values of d_{33} and k_p of the samples were measured to be in the range of 19–27 pC/N and about 0.3, respectively.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by The Thailand Research Fund, Graduate School of Chiang Mai University, and Ministry of University Affairs. We acknowledge the Department of Physics, Srinakharinwirot University for the use of x-ray diffraction facilities. Acknowledgements are also to Miss P. Komprapan for her help in operating DSC and Dr. L.D. Yu for his helpful comments and correction on the manuscript.

REFERENCES

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics* (R.A.N. Publishers, 1971), pp. 123–131.
- [2] E. Sawaguchi, H. Maniwa, and S. Hoshino, *Phys. Rev.* **83**, 1078 (1951).
- [3] F. Jona, G. Shirane, F. Mazzi, and R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **105**(3), 849 (1957).
- [4] M. T. Lanagan, J. H. Kim, S. J. Jang, and R. E. Newham, *J. Am. Ceram. Soc.* **71**(4), 311 (1988).
- [5] W. N. Lawless, *Phys. Rev. B* **30**(11), 6555 (1984).
- [6] J. F. Li, D. D. Viehland, T. Tan, C. D. E. Lakkeman, and D. A. Payne, *J. Appl. Phys.* **75**(1), 442 (1994).
- [7] E. Cockayne and K. M. Rabe, *J. Phys. Chem. Sol.* **61**, 305 (2000).
- [8] E. E. Oren, E. Taspinar, and A. C. Tas, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**(10), 2714 (1997).
- [9] G. Shirane, *Phys. Rev.* **86**(2), 219 (1952).
- [10] B. P. Pokharel, M. K. Datta, and D. Pandey, *J. Mater. Sci.* **34**, 691 (1999).
- [11] B. P. Pokharel and D. Pandey, *J. Appl. Phys.* **88**(9), 5364 (2000).
- [12] K. H. Yoon and S. C. Hwang, *J. Mater. Sci.* **32**, 17 (1997).
- [13] B. P. Pokharel and D. Pandey, *J. Appl. Phys.* **86**(6), 3327 (1999).
- [14] B. P. Pokharel and D. Pandey, *J. Appl. Phys.* **90**(6), 2985 (2001).
- [15] Z. Ujma, J. Handerek, M. Pawelczyk, and D. Dmytrow, *Ferroelectrics* **129**, 127 (1992).
- [16] C. Herremans and H. L. Tuller, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 1133 (1999).
- [17] G. Zhilun, L. Longtu, G. Sulma, and Z. Xiaowen, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**(3), 486 (1989).
- [18] X. Li and W. H. Shih, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**(11), 2844 (1997).

Perovskite phase formation and ferroelectric properties of the lead nickel niobate–lead zinc niobate–lead zirconate titanate ternary system

Naratip Vittayakorn, Gobwute Rujjanagul, and Tawee Tunkasiri

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

Xiaoli Tan and David P. Cann

Materials Science and Engineering Department, Iowa State University, Ames, Iowa 50011

(Received 23 June 2003; accepted 24 September 2003)

The ternary system of lead nickel niobate $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PNN), lead zinc niobate $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN), and lead zirconate titanate $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ (PZT) was investigated to determine the influence of different solid state processing conditions on dielectric and ferroelectric properties. The ceramic materials were characterized using x-ray diffraction, dielectric measurements, and hysteresis measurements. To stabilize the perovskite phase, the columbite route was utilized with a double crucible technique and excess PbO . The phase-pure perovskite phase of PNN–PZN–PZT ceramics was obtained over a wide compositional range. It was observed that for the ternary system $0.5\text{PNN}-(0.5-x)\text{PZN}-x\text{PZT}$, the change in the transition temperature (T_m) is approximately linear with respect to the PZT content in the range $x = 0$ to 0.5 . With an increase in x , T_m shifts up to high temperatures. Examination of the remanent polarization (P_r) revealed a significant increase with increasing x . In addition, the relative permittivity (ϵ_r) increased as a function of x . The highest permittivities ($\epsilon_r = 22,000$) and the highest remanent polarization ($P_r = 25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) were recorded for the binary composition $0.5\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.5\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$.

1. INTRODUCTION

Lead-based complex perovskites, such as $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) and $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PNN), having the general formula $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ have received significant attention since the 1970s because of their peculiar dielectric and piezoelectric behavior. These materials have been applied in many areas such as electrostrictive actuators, transducers, and multilayer ceramic capacitors.^{1–6}

Lead zinc niobate, PZN, was first synthesized in the 1960s.⁷ Its permittivity versus temperature curve displayed a broad peak around 140°C (T_m) with a strong frequency dependence. Extremely high relative permittivities have been measured in the vicinity of the peak with a $\epsilon_r \sim 60,000$ reported for single crystals.^{4,8–11} Nanometer-level chemical heterogeneity in the form of short range order of Zn^{2+} and Nb^{5+} at B-sites was proposed to account for the observed diffuse phase transition.^{12,13} The crystal structure of PZN is rhombohedral ($3m$) at room temperature and transforms to cubic ($Pm3m$) at high temperatures.

Unfortunately, phase-pure perovskite PZN polycrystalline ceramics have not been synthesized by conventional solid-reaction methods because of a steric and an electrostatic interaction between high polarization of the

Pb^{2+} cation and the Zn^{2+} cation, which favors the formation of the pyrochlore phase instead of the perovskite phase.¹⁴ Moreover, the low tolerance factor and small electronegativity difference² makes the perovskite phase unstable, requiring the addition of normal ferroelectric compounds such as BaTiO_3 ¹⁵ and PbTiO_3 ¹⁶ to stabilize the perovskite phase. Recently, Fan *et al.*^{17,18} mixed $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$ with PZN by a conventional solid-state reaction method and successfully stabilized perovskite PZN. A morphotropic phase boundary (MPB) between the PZN-rich rhombohedral phase and the PZT-rich tetragonal phase was reported at $\text{PZN:PZT}47/53 = 1:1$. At this composition, a high electromechanical coupling factor of $k_p = 0.67$ was measured.

Lead nickel niobate (PNN) exhibits a diffuse phase transition around -120°C with a much lower peak permittivity of about 4000.¹⁹ The crystal structure of PNN at room temperature is cubic ($Pm3m$) with a lattice parameter of $4.03 \text{ \AA}$.¹⁹ Phase-pure perovskite PNN can be prepared via the columbite method.^{2,20} Luff *et al.*²¹ investigated solid solutions in the PNN– PbTiO_3 – PbZrO_3 system and identified the composition of $0.5\text{PNN}-0.35\text{PZT}-0.15\text{PZ}$ with optimal piezoelectric properties. Detailed reaction kinetics during solid state processing of

PNN-PZT was recently investigated by Babushkin and several pyrochlore phases have been detected.²² The piezoelectric PNN-PZT ceramics have found wide applications and are now commercially available.

The investigation of the ferroelectric properties of the PNN-PZN-PZT ternary system is of interest for a number of reasons. Both PNN and PZN have distinct transition temperatures, and the transition temperature for the solid solution of PNN-PZN should lie in the ambient temperature range. This implies that the ultrahigh permittivity values can be realized at room temperature. As demonstrated in the binary PZN-PZT and PNN-PZT systems, the addition of PZT imparts superior piezoelectric properties to the solid solutions. Therefore, there is great potential for excellent dielectric and piezoelectric properties within the ternary system PNN-PZN-PZT.

Information in the literature on the PNN-PZN-PZT ternary system is extremely limited. Lee *et al.*²³ tried to fabricate phase-pure perovskite PNN-PZN-PZT ceramics with a Zr/Ti ratio in PZT of 1.0. In their study, powders of PZT, PZN, and PNN were prepared separately and then mixed and calcined again to form perovskite PNN-PZN-PZT. The highest amount of perovskite phase in their work was found to be 92%. The Curie temperature was found to vary from 50 to 250 °C, depending on the mol fraction of PZT. The best piezoelectric properties at room temperature, $k_p = 0.63$, were found in the composition 0.5PNN-0.3PZN-0.2PZT.

The presence of pyrochlore phase is extremely detrimental to the dielectric and piezoelectric properties in most perovskite ceramics. The process of prereacting the B-site cations to form a columbite phase $B''B''_2O_6$ prior to the addition of PbO has been successfully applied to many systems to suppress pyrochlore phase formation.^{2,20,24,25} However, this technique has been largely unsuccessful for PZN and fabrication of phase-pure PZN-containing solid solutions remains a challenging issue. In this work, a processing route different from that used previously by Lee *et al.*²³ was used to successfully prepare phase-pure perovskite PNN-PZN-PZT ceramics. The use of the double crucible technique, using excess PbO, and maintaining a fast heating rate were all found to be essential factors in perovskite phase development. Dielectric and ferroelectric properties of single-phase perovskite ceramics are reported in the present article and piezoelectric characterization is underway and will be published in a separate paper.

II. EXPERIMENTAL

In this method, the columbite precursors $ZnNb_2O_6$ and $NiNb_2O_6$ were prepared from the reaction between ZnO (99.9%) and Nb_2O_5 (99.9%) at 975 °C for 4 h and between NiO (99.9%) and Nb_2O_5 (99.9%) for 4 h at 1100 °C, respectively.^{24,25} The wolframite phase $ZrTiO_4$ was

formed by reacting ZrO_2 (99.9%) with TiO_2 (99.9%) at 1400 °C for 4 h.²⁶ The powders of $ZnNb_2O_6$, $NiNb_2O_6$, and $ZrTiO_4$ were mixed in the required stoichiometric amounts with PbO (99.9%) with an excess of 2 mol% of PbO added. The compositions synthesized in this study were $x = 0, 0.1, 0.3$, and 0.5 in the ternary system 0.5PNN-(0.5 - x)PZN- x PZT. The milling process was carried out for 24 h in isopropyl alcohol. After drying at 120 °C, the powders were calcined at 900-950 °C for 4 h in a double crucible configuration with a heating rate of 20 °C/min. After grinding and sieving, 5 wt.% of polyvinyl alcohol binder was added. Disks with a diameter of 1.5 cm were prepared by cold uniaxial pressing at a pressure of 150 MPa. Binder burnout occurred by slow heating to 500 °C and holding for 2 h. To investigate the sintering behavior, the disks were sintered in a sealed alumina crucible at temperatures ranging from 950 to 1250 °C using a heating rate of 5 °C/min and a dwell time of 2 h. To prevent PbO volatilization from the disks, a PbO atmosphere was maintained by placing $PbZrO_3$ powders in the crucible. Phase formation and crystal structure of the calcined powders and sintered discs were examined by x-ray diffraction (XRD). Data collection was performed in the 2θ range of 20-60° using step scanning with a step size of 0.02° and counting time of 2 s/step. The relative amounts of perovskite and pyrochlore phase were determined by measuring the primary x-ray peak intensities of the perovskite and pyrochlore phase. The percentage of perovskite phase was estimated by the following equation:

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

where I_{perov} , I_{pyro} , and I_{PbO} refer to the intensity of the (110) perovskite peak, and the intensity of the (220) pyrochlore and PbO peaks, respectively. The pellets were polished and electroded via gold sputtering, over which a layer of air-dried silver paint was applied. The relative permittivity (ϵ_r) and dissipation factor ($\tan \delta$) of the pellets sample were measured at various temperatures ranging from -100 to 180 °C with a heating and cooling rate of 3 °C/min over the frequency range between 100 Hz and 100 kHz using an LCR meter (HP 4284A, Tokyo, Japan) in conjunction with a Delta Design 9023 (San Diego, CA) temperature chamber. The remanent polarization P_r was determined from a P-E hysteresis loop measurements using a Sawyer-Tower circuit at temperatures between -66 and 60 °C.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Perovskite phase development

The perovskite and pyrochlore phase formation at different calcination temperatures in 0.5PNN-(0.5 - x) PZN- x PZT powders with $x = 0.1$ to 0.5 were studied

and analyzed by XRD. XRD patterns from this system are given in Fig. 1. The cubic pyrochlore-type structure of $\text{Pb}_{1.83}(\text{Nb}_{1.71}\text{Zn}_{0.29})\text{O}_{6.39}$ ²⁷ was identified in the $x = 0.0, 0.1$, and 0.3 compositions at the 900°C calcination temperature. The pyrochlore formation reaction from PbO and the columbite precursors is an extremely fast process, which is completed within 2–3 min at temperatures as low as 750°C .²⁸ With increased calcination temperatures the amount of perovskite phase increased sharply. In our work, it was observed that the primary phase in all of the compositions at 950°C was well-crystallized perovskite. Within the detection limits of the XRD technique, the samples were essentially 100% perovskite and free of pyrochlore. The heat treatment and percent perovskite phase for all the compositions are listed in Table I. The first two rows listed are for the calcined powders, and the remaining data are derived from sintered samples using powders calcined at 950°C .

In this study, the combination of using a double crucible, excess PbO (2 mol%), and a fast heating/cooling rate ($20^\circ\text{C}/\text{min}$) were shown to be effective in reducing the total amount of pyrochlore phase during calcination at 950°C . The 2 mol% excess PbO was chosen

because there were observations reported that compositions with excess PbO additions greater than 2.8 mol% resulted in degraded electrical properties. This was attributed to the presence of an excess PbO layer at the grain boundary.^{29,30}

XRD patterns from a set of samples prepared at various sintering temperatures are given in Fig. 2. In this study, for the $x = 0$ composition single-phase perovskite was obtained for sintering temperatures below 1150°C . Above 1150°C , the cubic pyrochlore phase $\text{Pb}_{1.83}(\text{Nb}_{1.71}\text{Zn}_{0.29})\text{O}_{6.39}$ ²⁷ formed and the percentage of pyrochlore phase increased as the sintering temperature increased, as shown in Table I. This behavior also appeared in the $x = 0.1$ composition at sintering temperatures above 1200°C . The behavior is believed to be due to the volatilization of PbO at high temperatures. Nevertheless, the XRD patterns for the $x = 0.3$ and 0.5 compositions do not show the formation of the

TABLE I. Perovskite phase development during calcinations and sintering process of $0.5\text{PNN}-(0.5-x)\text{PZN}-x\text{PZT}$ system. (The first two rows indicate the data in calcined powders and the rest of the rows are data from sintering of powders calcined at 950°C .)

Temperature ($^\circ\text{C}$)	Perovskite phase (%)			
	$x = 0.0$	$x = 0.1$	$x = 0.3$	$x = 0.5$
900*	91.53	92.67	92.5	100
950*	100	100	100	100
1000	100	100	---	---
1050	100	100	100	---
1100	100	100	100	---
1150	100	100	100	100
1200	84.468	100	100	100
1225	76.249	76.79	100	100
1250	---	---	100	100
1275	---	---	100	100

*Calcination temperatures.

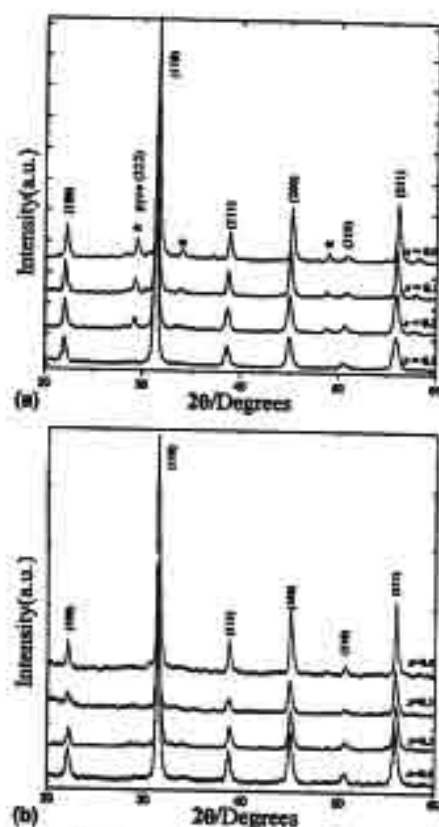


FIG. 1. Powder XRD patterns of a stoichiometric composition of $0.5\text{PNN}-(0.5-x)\text{PZN}-x\text{PZT}$ ceramics: (a) calcined at 900°C for 4 h with $20^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate, (b) calcined at 950°C for 2 h with $20^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate; pyrochlore phase indicated with (*).

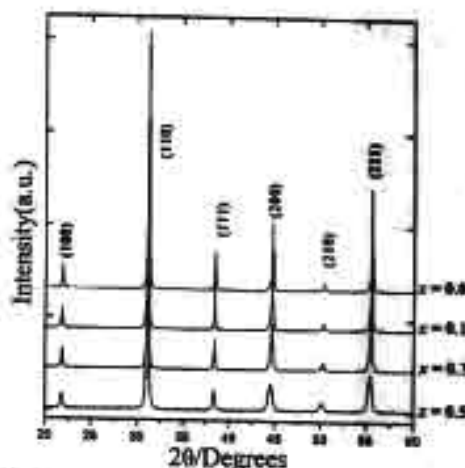


FIG. 2. XRD patterns of $0.5\text{PNN}-(0.5-x)\text{PZN}-x\text{PZT}$ ceramics at the optimum sintering conditions.

pyrochlore phase. It is interesting to note that the intensity of (100) perovskite peak decreased at high temperatures for the $0.1 \leq x \leq 0.5$ composition.

In the PNN-PZN-PZT system, the A-site is occupied by Pb^{2+} (1.630 Å) ions, and the Ni^{2+} , Nb^{5+} , Zn^{2+} , Zr^{4+} , and Ti^{4+} ions occupy the B site of the ABO_3 perovskite crystal structure. The average ionic radius of B-site ions in the composition $0.5\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.5-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ can be calculated from the following equation:

$$r_{\text{B-site}} = 0.5 \left[\frac{1}{3}r_{\text{Ni}^{2+}} + \frac{2}{3}r_{\text{Nb}^{5+}} \right] + (0.5-x) \left[\frac{1}{3}r_{\text{Zn}^{2+}} + \frac{2}{3}r_{\text{Nb}^{5+}} \right] + x \left[\frac{1}{2}r_{\text{Zr}^{4+}} + \frac{1}{2}r_{\text{Ti}^{4+}} \right] \quad (2)$$

where the ionic radii of Ni^{2+} , Nb^{5+} , Zn^{2+} , Zr^{4+} , and Ti^{4+} are 0.830, 0.780, 0.880, 0.860 and 0.745 Å, respectively.³¹ A simple description of the geometric packing within perovskite structure can be characterized by tolerance factor t , which is defined by the following equation:^{5,8,13,32}

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (3)$$

where r_A , r_B , and r_O are the ionic radii of the A, B and O ions, respectively. The calculated average B-site ionic radii and tolerance factor of the PNN-PZN-PZT system is presented in Table II using 1.260 Å for the radius of O^{2-} .³¹ The effective size of the B-site ion decreases with an increasing mol fraction of PZT primarily due to the smaller ionic radii of Ti^{4+} . This results in a slight increase in the tolerance factor as it approaches 1.0. However, the lattice parameter is found to increase as the mol fraction of PZT increases, and the symmetry changes from pseudocubic to rhombohedral.

The crystal symmetry of PNN at room temperature was determined to be pseudo-cubic perovskite with a cell parameter $a = 4.0308$ Å. The PZN composition at room temperature was determined to be the rhombohedral space group $R3m$. According to the PbZrO_3 - PbTiO_3 phase diagram, at room temperature $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ is within the tetragonal phase field near the MPB region.³³ In this work, the crystal structure and lattice parameters of the PNN-PZN-PZT compositions were determined through room temperature diffraction experiments. The indexing procedure of the perovskite phase in the

$x = 0.0$ and $x = 0.1$ samples was performed based on cubic symmetry. For the $x = 0.3$ and 0.5 samples, however, no splitting of 002 and 200 peak was observed with increased PZT concentration, as shown in Fig. 2. However, the superposition was clearly observed for the (220) peak as shown in Fig. 3. This result indicates that the crystal structure was rhombohedral. In addition, from the data listed in Table II, it is evident that the lattice parameter a increased with increasing concentration of PZT due to the increase in B-site radius.

B. Dielectric properties

The permittivity at 1 kHz as a function of temperature for $0.5\text{PNN}-(0.5-x)\text{PZN}-x\text{PZT}$ ceramics under different sintering conditions is shown in Fig. 4. The sintering temperature was found to have a significant effect on the

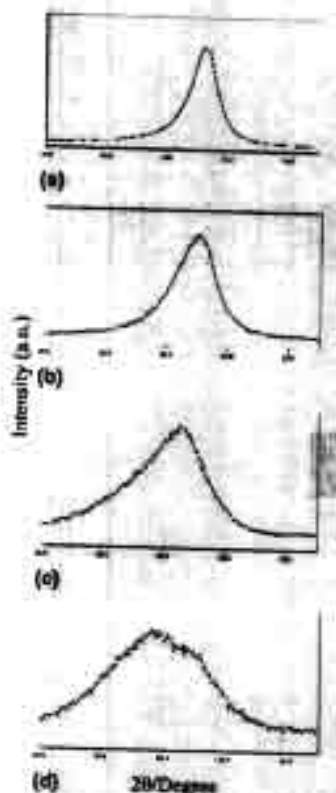


FIG. 3. XRD patterns of the (220) peak of $0.5\text{PNN}-(0.5-x)\text{PZN}-x\text{PZT}$ ceramics: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.3$, (d) $x = 0.5$.

TABLE II. Comparison of the calculated average B-site ionic radii, the crystal structure, and lattice parameters derived from XRD data.

Composition $0.5\text{PNN}-(0.5-x)\text{PZN}-x\text{PZT}$	Average B-site ionic radii (Å)	Tolerance factor, t	Lattice parameter, a (Å)	Crystal structure	Distortion angle, α
$x = 0.0$	0.8030	0.9896	4.049	Cubic	90.0
$x = 0.1$	0.8039	0.9901	4.054	Cubic	90.0
$x = 0.3$	0.8018	0.9912	4.057	Rhombohedral	89.88
$x = 0.5$	0.7996	0.9922	4.060	Rhombohedral	89.89

permittivity. All compositions exhibited an increase in the permittivity with increased sintering temperatures. However, at the highest sintering temperature the permittivity decreased due to the formation of a pyrochlore phase. The $x = 0$ composition showed an increase in permittivity up to a maximum of 10,000 at a sintering temperature of 1150 °C. At higher sintering temperatures there is both a decrease in permittivity and a shift in the temperature at which the permittivity is maximum (T_m)

from -20 to -50 °C. This shift in T_m is likely to be the result of a change in the stoichiometry of the perovskite phase due to the effects of Zn volatilization and the formation of the pyrochlore phase $Pb_{1.83}(Nb_{1.71}Zn_{0.29})O_{6.39}$. This shifted the overall perovskite composition closer to PNN, with a lower T_m of -120 °C. In addition, the decrease in permittivity that was observed was the result of the low permittivity of $Pb_{1.83}(Nb_{1.71}Zn_{0.29})O_{6.39}$ ($\epsilon_r \sim 100$).

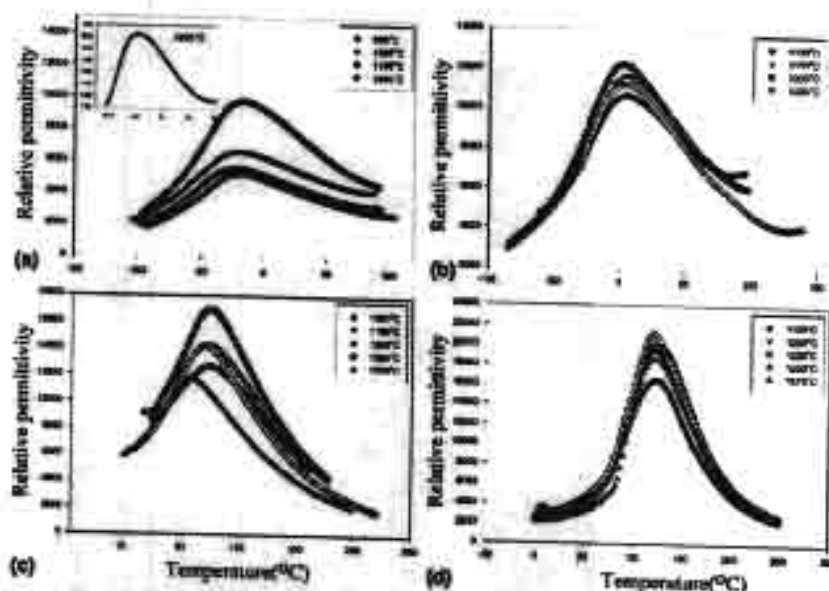


FIG. 4. Relative permittivity and dissipation factor at 1 kHz for 0.5PNN-(0.5-x)PZN-xPZT: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.3$, (d) $x = 0.5$. Dielectric data for different sintering temperatures is shown.

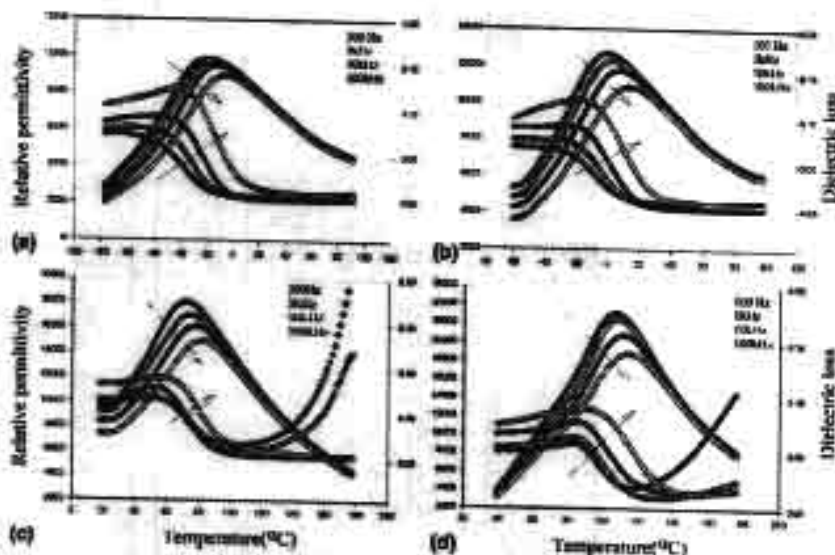


FIG. 5. Relative permittivity and dissipation factor of 0.5PNN-(0.5-x)PZN-xPZT ceramics prepared at the optimum sintering conditions. (a) $x = 0$, ceramics sintered at 1150 °C for 2 h; (b) $x = 0.1$, ceramics sintered at 1200 °C for 2 h; (c) $x = 0.3$, ceramics sintered at 1200 °C for 2 h; (d) $x = 0.5$, ceramics sintered at 1250 °C for 2 h.

The $x = 0.1$ composition exhibited a maximum permittivity of approximately 12,000 with a $T_m = 0^\circ\text{C}$ at a sintering temperature of 1200°C . Higher sintering temperatures resulted in a decrease in the permittivity. Likewise the $x = 0.3$ composition exhibited a maximum permittivity of 17,000 at $T_m = 70^\circ\text{C}$ at a sintering temperature of 1200°C . Consistent with the other compositions, increased sintering temperatures resulted in a decrease in permittivity and a shift in T_m . Finally, the highest permittivities in this study were recorded for the $x = 0.5$ composition at a sintering temperature of 1250°C with $\epsilon_{r,\text{max}} = 22,000$ at $T_m = 120^\circ\text{C}$. This is significantly larger than the previous value reported in the literature.²³

In this work, the dielectric experiments showed that the optimum sintering conditions for $0.5\text{PNN}-(0.5-x)\text{PZN}-x\text{PZT}$ were for 2 h at 1150 , 1200 , 1200 , and 1250°C , for the $x = 0$, $x = 0.1$, $x = 0.3$, and $x = 0.5$ compositions, respectively. Ceramics sintered under these conditions were used in the determination of the crystal structure and lattice parameters, which had been shown in Figs. 2 and 3, and Table II. The following

characterization of the dielectric and ferroelectric properties of each composition was also carried out in sample sintered at their optimum conditions.

Figure 5 shows the dielectric properties for each composition at the optimum sintering conditions. All of compositions showed a broadening of the permittivity maxima and the T_m increased with increasing measurement frequency, as expected. Experimental results indicate that all of compositions show a diffuse phase transition with the strong frequency dispersion, which is characteristic of relaxor ferroelectrics.^{1,3,12,34} From this result, it is clear from the sharpness of the permittivity peak that the compositions gradually approached normal ferroelectric behavior as the mol fraction of PZT increased. As x approached 0, the behavior was strongly relaxor in nature. This may be a function of the degree of B-site cation ordering or the influence of the macro-domains.

In general, the sintering temperature of this system increased with increased mol percent of PZT. Both the maximum permittivity, $\epsilon_{r,\text{max}}$ and T_m increased quasi-linearly as the molar fraction of PZT increased. The T_m of the constituent compounds PNN, PZN, and PZT are -120 , 140 , and 390°C , respectively,^{10,19,33} which can be used to calculate an empirical estimate of T_m via the equation:

$$T_m = 0.5 \times (-120^\circ\text{C}) + (0.5 - x) \times (140^\circ\text{C}) + x \times (390^\circ\text{C}) \quad (4)$$

The variation of the measured T_m , the calculated T_m , and the measured $\epsilon_{r,\text{max}}$ with composition x is shown in Fig. 6. It is evident that Eq. (4) gives a reasonable indication of the transition temperature T_m . A summary of the dielectric properties for each of the compositions is shown in Table III. As Table III illustrates, the PNN-PZN-PZT ceramics in this study resulted in significantly higher permittivities than in previous studies. Through controlling PbO loss and preventing pyrochlore phase formation, single-phase perovskite ceramics can be processed with excellent electrical properties.

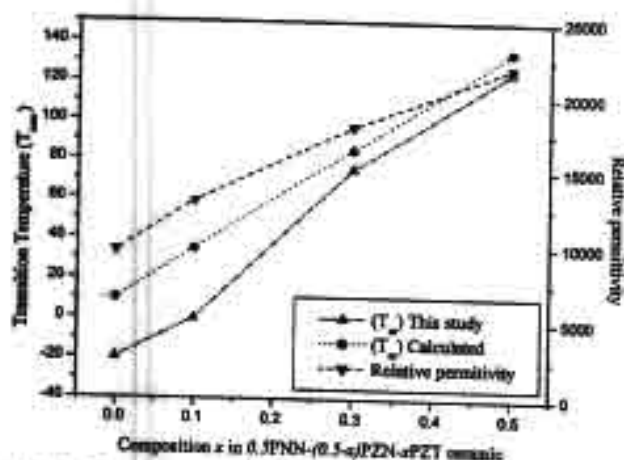


FIG. 6. T_m , calculated T_m , and maximum relative permittivity as a function of composition x at 1 kHz.

TABLE III. Comparisons of dielectric properties of ceramics in the $0.5\text{PNN}-(0.5-x)\text{PZN}-x\text{PZT}$ system at the optimum sintering conditions.

	Composition $0.5\text{PNN}-(0.5-x)\text{PZN}-x\text{PZT}$	Percent perovskite	T_m ($^\circ\text{C}$)	Relative permittivity (at 25°C) at 1 kHz	Relative permittivity (at T_m) at 1 kHz	Dielectric loss (at 25°C) at 1 kHz
Lee et al. ²³	$x = 0.0$	85	55	4000	6000	---
	$x = 0.1$	87	80	4700	8000	---
	$x = 0.3$	92	140	5500	13000	---
	$x = 0.5$	78	225	2500	7000	---
Vierhille et al. ²⁷	$x = 0.0$	100	-10	6077	6980	0.010
	$x = 0.1$	100	-20	8500	9700	0.011
This work	$x = 0.0$	100	-10	11500	13000	0.032
	$x = 0.1$	100	0	9000	18000	0.050
	$x = 0.3$	100	70	4000	22000	0.048
	$x = 0.5$	100	125			

C. Ferroelectric properties

Polarization hysteresis measurements at room temperature were performed using a modified Sawyer-Tower circuit. The hysteresis loops as a function of x are shown in Fig. 7. The $x = 0$ and $x = 0.1$ compositions exhibited slim loops characteristic of relaxor ferroelectrics. The saturation polarization P_s , remanent polarization P_r , and coercive field E_c were increased with increased mol percent of PZT as illustrated in Table IV. The loop area values were calculated by integrating the polarization with respect to the electric field. The maximum remanent polarization was observed for the $x = 0.5$ composition. The values of P_s , P_r , and E_c for the $x = 0.5$ composition are $31.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $25.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, and $4.0 \text{ kV}/\text{cm}$, respectively.

These hysteresis data are consistent with the dielectric results in illustrating the gradual trend from relaxor to normal ferroelectric as the mol fraction of PZT is increased.^{1,35,36} The hysteresis loops for the compositions $x = 0$ and $x = 0.3$ at various temperatures are shown in Fig. 8. The coercive field values for each composition

were found to exhibit an increase with decreased temperature. This is due to the influence of the metastable macro-domain structure and the immobilizations of the domain walls.^{1,35,36}

The $x = 0.3$ and 0.5 compositions exhibited square loop behavior at -66°C . However, as the temperature increased the square loops transformed to slim loops and the remanent polarization and coercive field values decreased significantly. The $x = 0$ and $x = 0.1$ compositions exhibited slim loop behavior near room temperature. All of compositions displayed a clear transition from square-loop behavior to slim-loop behavior in

TABLE IV. Polarization hysteresis data as a function of x in the $0.5\text{PNN}-(0.5-x)\text{PZN}-x\text{PZT}$ system.

Composition	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	Loop area (mC/cm^2)
$x = 0.0$	22.5	0.9	0.008	49.88
$x = 0.1$	23.8	1.8	0.010	72.81
$x = 0.3$	28.1	8.5	1.221	253.12
$x = 0.5$	31.9	25.2	4.024	628.47

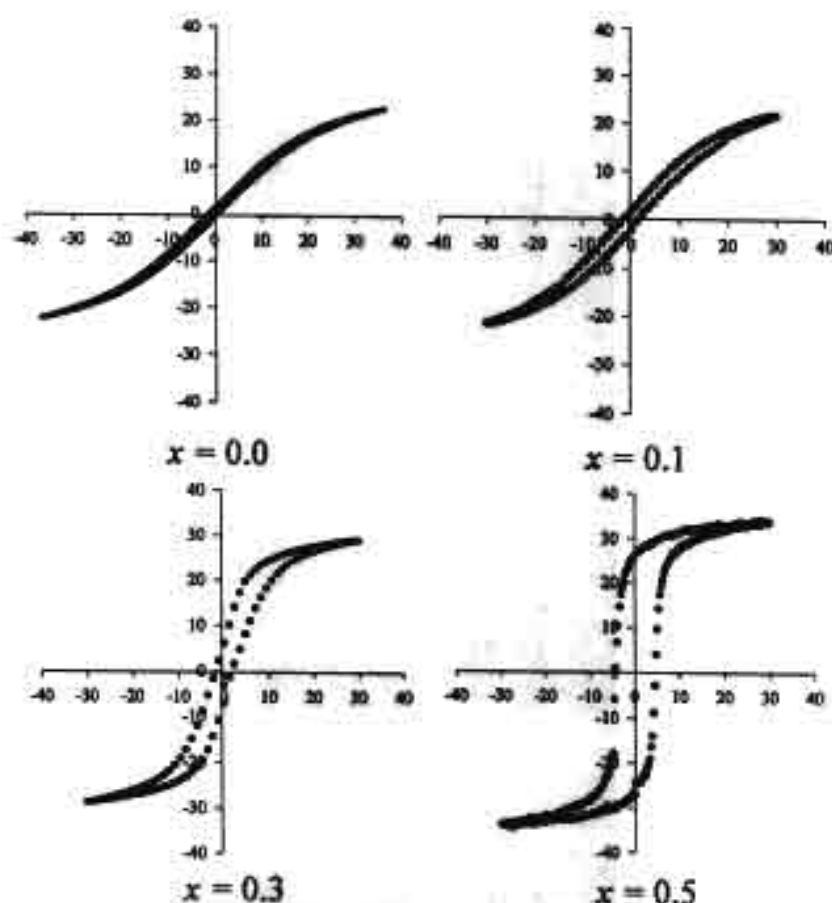


FIG. 7. Room-temperature polarization versus electric field hysteresis loops for $0.5\text{PNN}-(0.5-x)\text{PZN}-x\text{PZT}$ ceramics at the optimum sintering conditions.

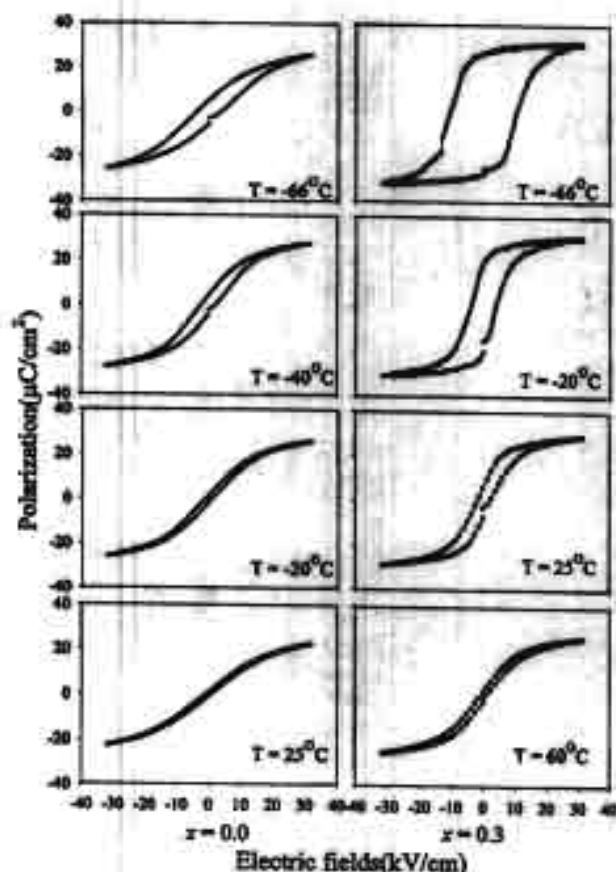


FIG. 8. Temperature dependence of the P - E hysteresis of 0.5PNN-(0.5-x)PZN-xPZT ceramics at optimum sintering conditions, compositions $x = 0$ and $x = 0.3$ are shown.

the vicinity of T_m . In addition, the hysteresis loops showed that the remanent polarization is nonzero at T_m but decays to zero at temperatures above T_m .

IV. CONCLUSIONS

In this work, it was shown that by controlling PbO loss and preventing pyrochlore formation high permittivity ceramics in the PNN-PZN-PZT system can be processed through high-temperature calcination. This can be accomplished by utilizing a double crucible during calcination, adding excess PbO (2mol%), and maintaining a fast heating/cooling rate (20 °C/min). The dielectric properties and the T_m of 0.5PNN-(0.5-x)PZN-xPZT was found to increase with increasing PZT concentration. Furthermore, the transition from the normal ferroelectric to the relaxor ferroelectric state was clearly observed as the mol fraction of PZT decreased. The optimum dielectric properties were observed for the $x = 0.5$ composition with a permittivity of 22,000 and P_r , P_s , and E_c values of 31.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 25.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, and 4.0 kV/cm, respectively.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to the Thailand Research Fund, Graduate School Chiang Mai University and Ministry of University Affairs for financial support.

REFERENCES

1. L.E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
2. T.R. Shrotr and A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 704 (1987).
3. K. Uchino, *Ferroelectrics* **151**, 321 (1994).
4. K. Uchino, *Solid State Ionics* **108**, 43 (1998).
5. K. Uchino, *Ferroelectric Devices* (Marcel Dekker, New York, 2000).
6. K. Uchino, *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors* (Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 1996).
7. V.A. Bokov and I.E. Mylnikova, *Sov. Phys-Solid State* **2**, 2428 (1960).
8. J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, *Ferroelectrics* **37**, 579 (1981).
9. K. Uchino, *Ceram. Int.* **21**, 309 (1995).
10. S.E. Park and T.R. Shrotr, *IEEE Tr. UFFC* **44**, 1140 (1997).
11. M.L. Mulvihill, L.E. Cross, W. Cao, and K. Uchino, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 1462 (1997).
12. C.A. Randall and A.S. Bhalla, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 327 (1990).
13. A.S. Bhalla, R. Gao, and R. Roy, *Mat. Res. Innovat.* **4**, 3 (2000).
14. N. Mizutani, N. Wakiya, K. Shinozaki, and N. Ishizawa, *Mater. Res. Bull.* **30**, 1121 (1995).
15. A. Halliyal, U. Kumar, R.E. Newham, and L.E. Cross, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 671 (1987).
16. J.R. Belsick, A. Halliyal, U. Kumar, and R.E. Newham, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 664 (1987).
17. H.Q. Fan and H.E. Kim, *J. Appl. Phys.* **91**, 317 (2002).
18. H.Q. Fan and H.E. Kim, *J. Mater. Res.* **17**, 180 (2002).
19. V.A. Bokov and I.E. Mylnikova, *Sov. Phys. Solid State* **3**, 631 (1961).
20. L. Veitch, Thesis, Pennsylvania State University (1982).
21. D. Luff, R. Lane, K.R. Brown, and H.J. Marshallay, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **73**, 251 (1974).
22. O. Babushkin, T. Lindback, J.C. Luc, and J. Leblais, *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 737 (1998).
23. S.H. Lee, H.G. Kim, H.J. Choi, and G. Sa-Gong, *IEEE Int. Conf. Prop. Appl. Dielectric Mater.* **2**, 1062 (1997).
24. S.L. Swartz and T.R. Shrotr, *Mater. Res. Bull.* **17**, 1245 (1982).
25. G. Robert, M.D. Maeder, D. Damjanovic, and N. Setter, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 2869 (2001).
26. S. Ananta, R. Tipakontitkul, and T. Tunkasiri, *Mater. Lett.* **4214**, 1 (2002).
27. JCPDS No. 25-0446 (International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2000).
28. H.M. Jang, S.R. Cho, and K.M. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 297 (1995).
29. F. Xia and X. Yao, *J. Mater. Sci.* **36**, 247 (2001).
30. S.L. Swartz, T.R. Shrotr, W.A. Schulze, and L. E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, 311 (1984).
31. R.D. Shannon, *Acta. Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
32. T.R. Shrotr, R. Eitel, and C.A. Randall, *IEEE Tr. UFFC* **44**, 1140 (2002).
33. A.J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications* (Chapman and Hall, New York, 1990).
34. L.E. Cross, *Ferroelectrics* **151**, 305 (1994).
35. H. Fan, L. Zhang, L. Zhang, and X. Yao, *J. Phys. Condens. Matter* **12**, 4381 (2000).
36. D. Pandey, *Key Eng. Mater.* **101-102**, 177 (1995).
37. A. Vierheilg, A. Safari, and A. Halliyal, *Ceram. Trans.* **8**, 75 (1990).

Influence of processing conditions on the phase transition and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics

Naratip Vittayakorn^{a,*}, Gobwute Rujijanagul^a, Tawee Tunkasiri^a,
Xiaoli Tan^b, David P. Cann^b

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

^b Materials Science and Engineering Department, Iowa State University, Ames, IA 50011 USA

Received 23 July 2003; accepted 12 January 2004

Abstract

Ceramics solid solutions within the binary system of $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ with $x = 0.1$ – 0.5 were synthesized via the mixed oxide method and the columbite method. Phase development of calcined powders and the crystal structure of sintered ceramics were analyzed by X-ray diffraction. Ferroelectric properties were measured to elucidate the phase transformation and identify the impact of the processing conditions. It is shown that there was no significant difference in P_r across the composition range. However, the coercive field E_c was shown to exhibit a strong compositional dependence. Compared with ceramics prepared by the columbite method, ceramics prepared by the mixed oxide method showed a lower remanent polarization P_r and a higher coercive field E_c . In addition, both X-ray diffraction and ferroelectric measurements indicated a phase transformation from a tetragonal to a pseudo-cubic rhombohedral phase when the fraction of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) was increased. The morphotropic phase boundary (MPB) is located between $x = 0.2$ and 0.3 according to observations made on ceramics prepared with the columbite method. However, this transformation was obscured in the ceramics prepared with the mixed oxide method. It is proposed that compositional heterogeneities were responsible for these experimental investigations.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Phase transition; Ferroelectric properties; Ceramics

1. Introduction

Ferroelectric materials are widely used for various devices, including multilayer capacitors, sensors, and actuators. By the 1950s, the piezoelectric solid solution $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) was found to host exceptionally high dielectric and piezoelectric properties for compositions close to the morphotropic phase boundary (MPB). This MPB is located around PbTiO_3 : $\text{PbZrO}_3 \sim 1:1$ and separates the Ti-rich tetragonal phase from the Zr-rich rhombohedral phase [1]. Most commercial PZT ceramics are thus designed in the vicinity of the MPB with various dopings in order to achieve high properties.

$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) is an important relaxor ferroelectric material with the rhombohedral structure at room temperature. A diffuse phase transition from the paraelectric state to a ferroelectric polar state occurs at 140°C [2]. Extensive research has been carried on PZN single crystals because of their excellent dielectric, electrostrictive, and optical properties [2,3]. Although single crystals of PZN can routinely be grown by the flux method, [4] it is known that perovskite PZN ceramics cannot be synthesized by the conventional mixed-oxide method without doping. This is because PZN has a low tolerance factor and small electronegativity difference between the cations and the pyrochlore phase appears to be more thermodynamically stable than the perovskite phase [5]. Attempts to synthesize perovskite PZN ceramics invariably results in the formation of pyrochlore phase with inferior dielectric and piezoelectric properties. The columbite method, as suggested by Schwartz and Shroet [6] for the prepa-

* Corresponding author. Tel.: +1-515-294-3801; fax: +1-515-294-5444.

E-mail address: naratip@iastate.edu (N. Vittayakorn).

ration of perovskite $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) ceramic, is not effective in suppressing pyrochlore phase formation in PZN ceramics [5]. Hot isostatic pressing was reported to be able to produce phase-pure perovskite PZN ceramics [7]. However, relatively poor piezoelectric properties were measured in the as-pressed ceramic. Various chemical additives, such as $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, BaTiO_3 , and SrTiO_3 have thus been explored in an attempt to stabilize the perovskite PZN ceramic and retain the excellent piezoelectric properties. Halliyal et al. [8] prepared BaTiO_3 -stabilized PZN ceramics using BaCO_3 , PbO , ZnO , Nb_2O_5 , and TiO_2 as the starting materials. Villagras et al. [9] incorporated BaTiO_3 and $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ into PZN to produce the ternary system with the perovskite structure from ZnNb_2O_6 powder. However, a trade-off was made with these additives which yielded reduced dielectric constants and piezoelectric coefficients. Therefore, there is significant interest in finding a method to stabilize the perovskite phase in PZN without sacrificing the excellent dielectric and piezoelectric properties.

Since both PZT and PZN have perovskite structure and are known to have excellent dielectric and piezoelectric properties, it is suggested to alloy PZN with PZT to stabilize and optimize the PZN ceramics. Recent work by Fan and Kim [10] has shown promise in producing phase-pure perovskite PZN–PZT ceramics with the conventional mixed-oxide method. The present work aims to provide a comprehensive study on the process-property relationships in the binary system of PZN–PZT with a wide composition range. Both the conventional mixed-oxide method and the columbite precursor method have been used in synthesizing the PZN–PZT ceramics. The conventional method utilized a one-step reaction with all of starting materials whereas the columbite method was used as an initial step of preparing columbite precursor (ZnNb_2O_6) and wolframite precursor (ZrTiO_4) followed by a reaction with PbO to form the PZN–PZT ceramics. Finally, a comparison of the important ferroelectric properties was made to identify the optimum processing conditions.

2. Experimental procedure

For the conventional method, reagent grade oxides of PbO , ZnO , ZrO_2 , TiO_2 and Nb_2O_5 were mixed in the required stoichiometric ratios for the general composition $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ where $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$, and 0.5 . After ball milling for 24 h and drying at 120°C , the mixture was calcined at temperatures between 750°C and 950°C for 4 h in a double crucible configuration [11]. A heating rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$ was selected for all of the compositions in this system [11]. For the columbite method, the columbite precursor ZnNb_2O_6 was prepared from the reaction between ZnO (99.9%) and Nb_2O_5 (99.9%) at 975°C for 4 h. The wolframite precursor ZrTiO_4 was formed by reacting ZrO_2

(99.9%) with TiO_2 (99.9%) at 1400°C for 4 h. The precursors ZnNb_2O_6 , ZrTiO_4 were then subsequently mixed with PbO (99.9%) (with 2 mol% excess PbO) [11] and milled, dried, and calcined under the same conditions as the powder prepared by conventional method. The calcined powders of both methods were cold isostatically pressed into pellets at a pressure of 150 MPa. Five sintering conditions were selected to be used with both methods ranging 1175, 1200, 1225, 1250, and 1275°C dwell 2 h. To prevent PbO volatilization from the pellets, a PbO atmosphere was controlled with a bed of PbZrO_3 powder placed in the vicinity of the pellets. The calcined powder and sintered pellets were checked for perovskite phase formation by X-ray diffraction (XRD). Data collection was performed in the 2θ range of 20° – 60° with a step scan with a step size of 0.02° and counting time of 2 s per step. For profile fitting, a step scan

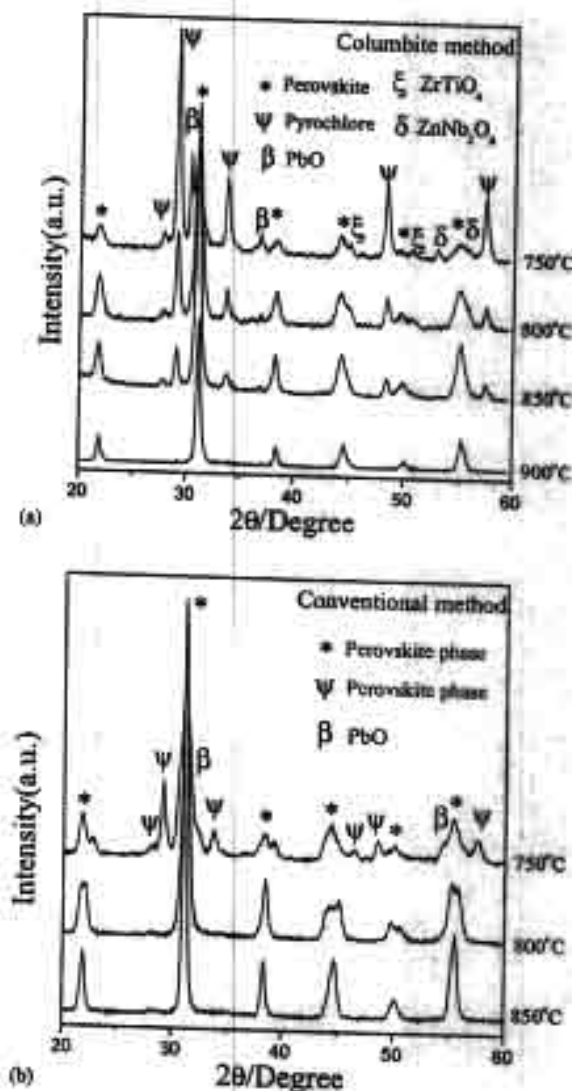


Fig. 1. XRD patterns for 0.3PZN–0.7PZT ceramics calcined at various temperature for 4 h. (a) Columbite method; (b) conventional method.

with step size of 0.004° was used with a counting time of 5 s per step and peak deconvolution was done with JADE v.6.

The relative amounts of perovskite and pyrochlore phases were approximated by calculating the ratio of the major XRD peak intensities of the perovskite and pyrochlore phase via the following equation:

$$\text{Perovskite intensity (\%)} = \left(\frac{I_{\text{perov}}}{I_{\text{perov}} + I_{\text{pyro}} + I_{\text{PbO}}} \right) \times 100$$

where I_{perov} , I_{pyro} , and I_{PbO} refer to the intensity of the (110) perovskite peak, (222) pyrochlore peak, and the intensity of the highest lead oxide peak, respectively.

To investigate the influence of post-sintering heat treatments, specimens from both methods which had been sintered at 1175°C were annealed at 1250°C for a dwell time of 6 h in a closed Al_2O_3 crucible with PbO -rich atmosphere. The specimens were polished and electroded via gold sputtering, over which a layer of air-dry silver paint was applied to enhance the electrical contact. The ferroelectric polarization versus electric field (P - E) measurements was made using an RT66A standard ferroelectric test system.

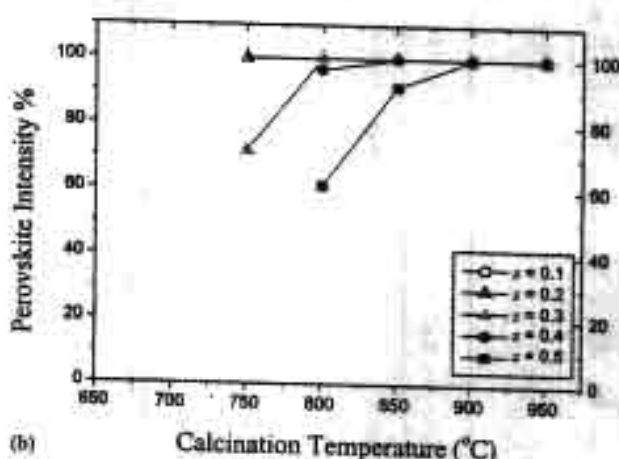
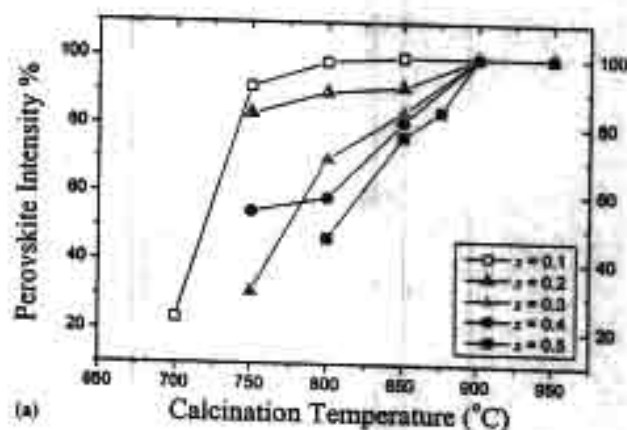


Fig. 2. Percentage of perovskite phase as a function of calcination temperature for $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ ceramics: (a) columbite method; (b) conventional method.

3. Results and discussion

3.1. Perovskite phase formation and the MPB

Powder XRD patterns of the calcined $0.3\text{PZN}-0.7\text{PZT}$ powders at different calcination temperatures for both methods are shown in Fig. 1(a) and (b). The XRD results show that the pyrochlore phase $\text{Pb}_{1.33}(\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{1.25})\text{O}_{5.305}$ (JCPDS No. 25-0446) was dominant at calcination temperatures below 750°C for all of the columbite-derived powders. The precursor phases PbO , ZrTiO_4 , ZnNb_2O_6 were also detected by XRD at below 800°C . No evidence of the precursor phase ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 or ZnO was detected by XRD for conventional preparation. Moreover, the pyrochlore phase was only observed in the conventional method-derived powders for compositions with a high concentration of lead zinc niobate. It is assumed that the columbite phase ZnNb_2O_6

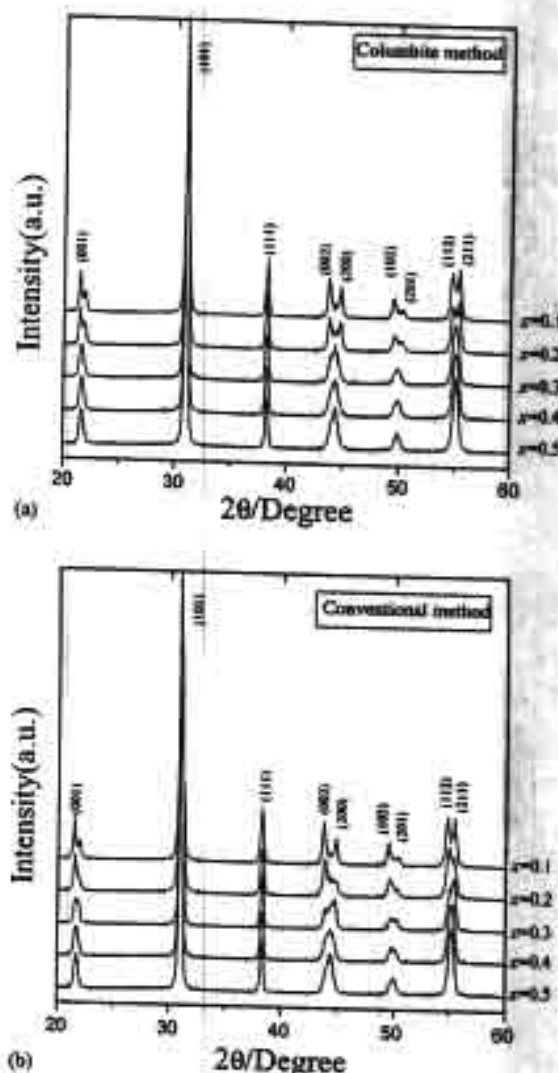


Fig. 3. XRD patterns for $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ ceramics sintered at 1200°C for 2 h: (a) columbite method; (b) conventional method.

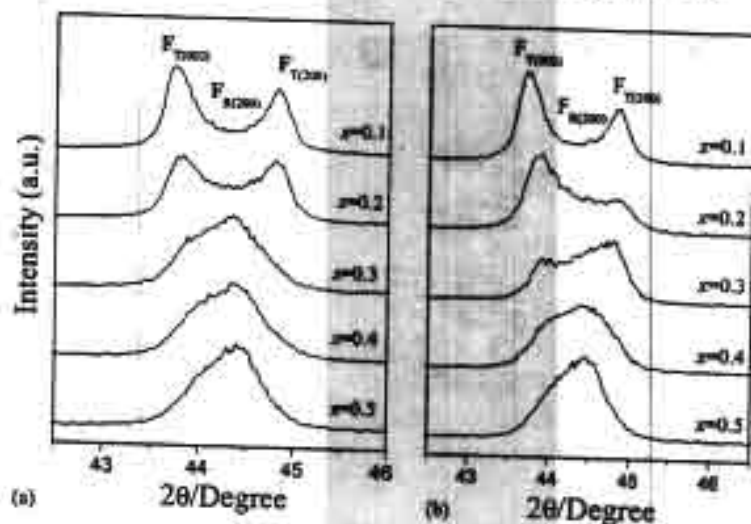


Fig. 4. Close examination of the (002) peaks shown in Fig. 2. (a) Columbite method; (b) conventional method.

decomposed via reaction with PbO at low temperatures to form the pyrochlore phase $\text{Pb}_{1.88}(\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{1.25})\text{O}_{5.305}$. For the conventional method, $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pyrochlore phases were found at calcination temperatures below 800°C for $x > 0.3$. In the work by Chen et al. [12] it was reported that in

the lead-niobium pyrochlore system the cubic $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ pyrochlore phase (JCPDS No. 25-443) forms first around 580°C . At higher temperatures, it transforms to $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (JCPDS No. 40-828) and finally to $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ (JCPDS No. 30-712) with increased calcination temperatures. At

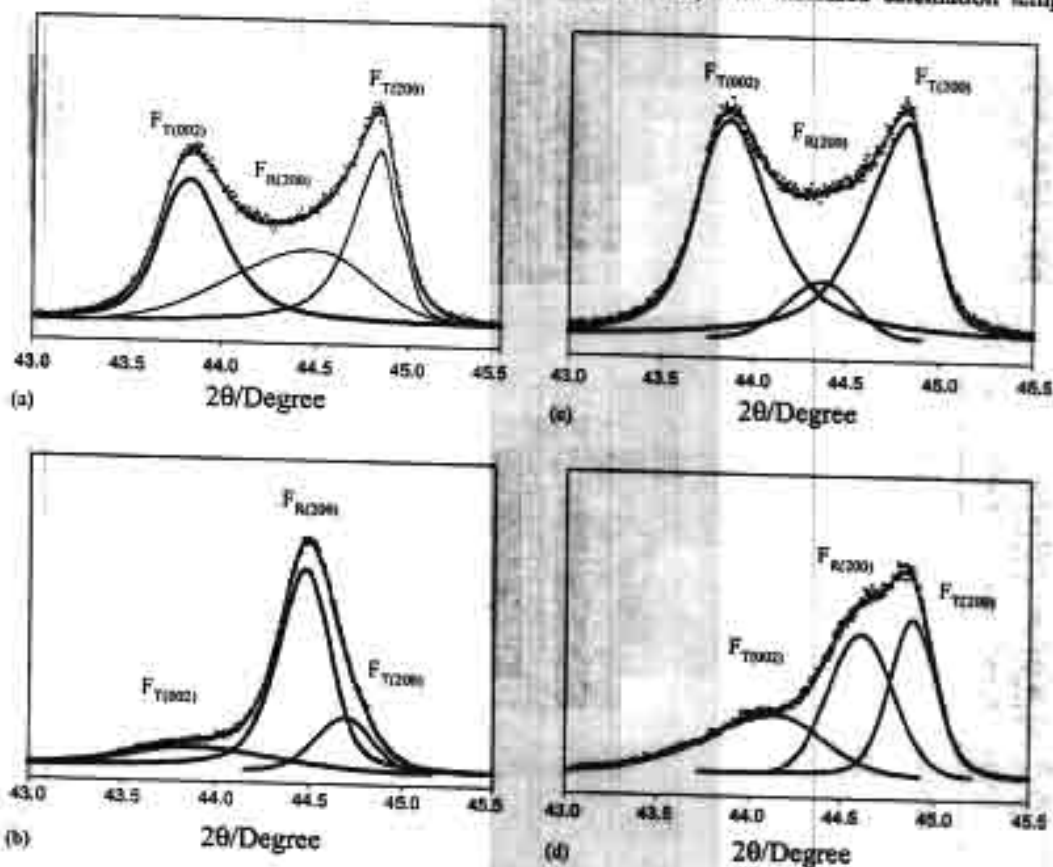


Fig. 5. Individual X-ray diffraction (002) peak for the tetragonal ($F_{T(002)}$, $F_{T(200)}$) and rhombohedral ($F_{R(200)}$) phase for different methods. (a) 0.2PZN–0.8PZT prepared by columbite method, (b) 0.3PZN–0.7PZT prepared by columbite method, (c) 0.2PZN–0.8PZT prepared by conventional method, (d) 0.3PZN–0.7PZT prepared by conventional method.

800 °C, the pyrochlore phase began to decrease and disappeared completely at 850 °C for powder prepared by conventional method and at 900 °C for the columbite method. The optimum calcination temperature for the formation of phase pure perovskite was found to be about 850 °C for the conventional method and 900 °C for the columbite method.

The perovskite phase formation for both processing methods at various calcination temperatures is shown in Fig. 2(a) and (b), respectively. All the compositions from both methods in the present work showed pyrochlore-free XRD scans at calcination temperatures at above 900 °C. These experiments indicate that for both methods as the concentration of the PZN phase increased the calcination temperature must be increased in order to obtain phase-pure perovskite. Most processing procedures for PZN-based ceramics make use of calcination temperatures in excess of 900 °C. The experiments in this study suggest that the conventional method helps to stabilize the perovskite phase compared with the columbite method. Moreover the perovskite formation temperature for the conventional method was significantly lower than that of the columbite method. The difference in the formation temperatures was presumably due to a different reaction path to the formation of the perovskite phase for the two methods.

Fig. 3 shows the XRD patterns of $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ ceramics sintered at 1200 °C for 2 h to illustrate the change in crystal structure as a function of composition for both processing methods. The results indicate that, for the same composition, different processing methods may develop a perovskite structure with different symmetries. Fig. 4 shows the evolution of the (200) peak as a function of composition and processing method. The PbZrO_3 – PbTiO_3 phase diagram predicts that at room temperature $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ falls within the tetragonal phase field near the MPB. The XRD patterns with low PZN concentration show strong (200) peak splitting which is indicative of the tetragonal phase. As the PZN concentration increased, for both processing methods the (200) transformed to a single peak which suggests rhombohedral symmetry.

Fig. 5(a–d) show the XRD patterns for both processing methods in the vicinity of the MPB at $x = 0.2$ and 0.3 over the range $2\theta = 43$ – 45.5 . The data shows the appearance of a triplet peak due to the superposition of the tetragonal and rhombohedral (200) peaks. The columbite prepared samples show a relatively sharp transition between the tetragonal phase at $x = 0.2$ to the rhombohedral phase at $x = 0.3$. In the conventional prepared samples, while the $x = 0.2$ samples shows the presence of the tetragonal phase there is a strong co-existence of both phases for the $x = 0.3$ pattern.

While Fan and Kim report a phase boundary in the same PZN–PZT system at the composition $x = 0.5$, [13] there are no prior reports of the phase boundary observed in this work between $x = 0.2$ and 0.3 .

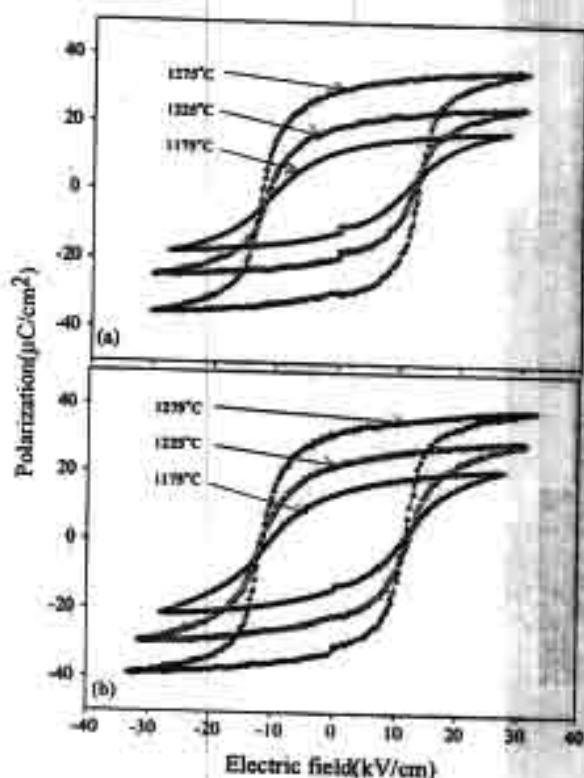


Fig. 6. Room temperature P – E hysteresis as a function of sintering temperature for 0.2PZN–0.8PZT: (a) columbite method; (b) conventional method.

3.2. Effect of sintering temperature and post-sinter annealing

The effect of sintering temperature on the properties was assessed by the polarization–field (P – E) measurements. Fig. 6 shows the results for the composition of $x = 0.2$ for both methods at different sintering temperatures. Ceramics from both methods showed normal ferroelectric behavior with a rectangular loop. The remanent polarization, P_r , was observed to increase with increasing sintering temperature. This is probably due to the smaller grain size at low sintering temperature. This may result in a smaller domain size, and furthermore domain wall motion in smaller grains is subject to stricter constraints [1]. Strong internal stresses are expected in fine-grained specimens and polarization switching is thus greatly suppressed. This was accompanied by the decrease in the coercive field with increasing sintering temperature [14].

For compositions with $x > 0.3$, the P_r decreased at high sintering temperatures. For the composition of $x = 0.1$, rectangular hysteresis loops were not observed even at a sintering temperature of 1250 °C, as shown in Fig. 7. It has been reported that post-sinter annealing is effective in improving the dielectric and ferroelectric properties of lead-based ceramics [15]. Specimens for each composition sintered at the lowest temperature (1175 °C) were annealed at 1250 °C for 6 h. Indeed, significant improvements of

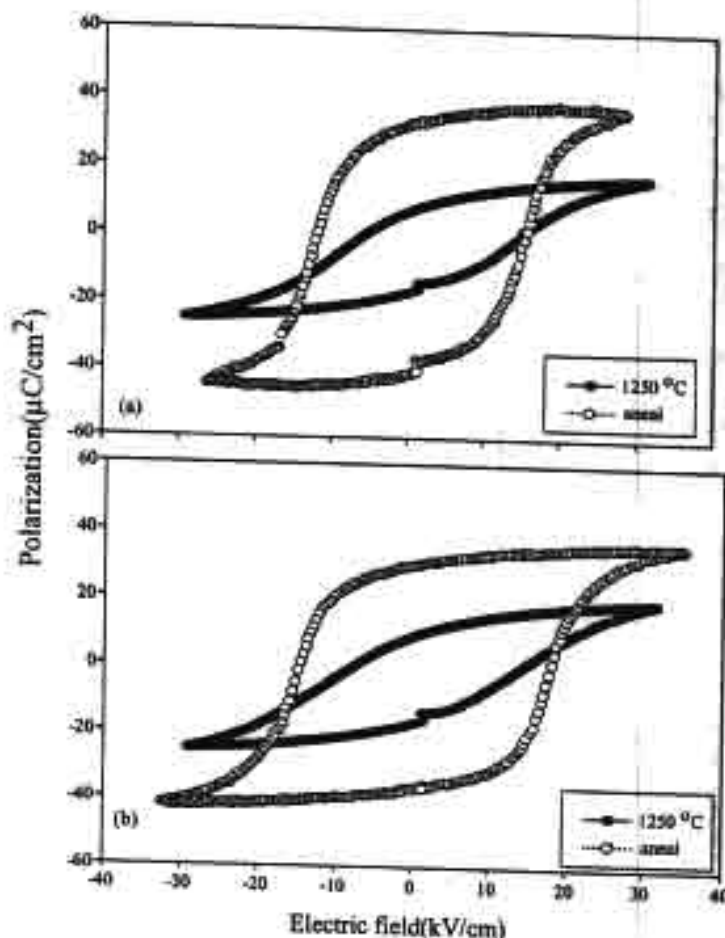


Fig. 7. Effect of post-sinter annealing on the P - E hysteresis for 0.1PZN-0.9PZT ceramics: (●) sintered at 1250 °C, (○) sintered at 1175 °C and annealed at 1250 °C for 6 h: (a) columbite method, (b) conventional method.

the ferroelectric properties were demonstrated (see Fig. 7 for the 0.1PZN-0.9PZT). The results on other compositions are listed Table 1. Very limited improvements were observed for the $x = 0.5$ composition because the higher PZN content required lower sintering temperatures, thus limiting the efficacy of the annealing step. It has been suggested that PZT ceramics should be sintered at temperatures above 1200 °C [8,9,16] and PZN-based ceramics should

be sintered below this temperature [17] to achieve the best combination of density and properties. This explains the results in our present study where increasing molar fraction of PZN directly led to a lower sintering temperature. Therefore, post-sinter heat treatment is not necessary for ceramics with high PZN content.

Based on these ferroelectric measurements, the optimum sintering conditions for compositions of $x = 0.3, 0.4$, and

Table 1
Post-sinter annealing effects on the remanent polarization P_r and saturation polarization P_s in x PZN-(1- x)PZT ceramics sintered at 1175 °C for 2 h and annealed at 1250 °C for 6 h

x	x PZN-(1- x)PZT							
	Columbite method				Conventional method			
	P_r		P_s		P_r		P_s	
	Sintered	Annealed	Sintered	Annealed	Sintered	Annealed	Sintered	Annealed
0.1	7.6	37.1	15.8	42.9	9.4	34	19.0	39.2
0.2	14.6	36.1	20.6	38.9	13.8	31.5	21.4	35.0
0.3	31.9	30.4	37.2	33.5	23.8	20.0	27.9	23.2
0.4	32.3	30.6	35.8	34.5	30.5	23.2	35.0	28.7
0.5	35.6	36.4	40.4	42.1	29.4	29.5	34.5	34.9

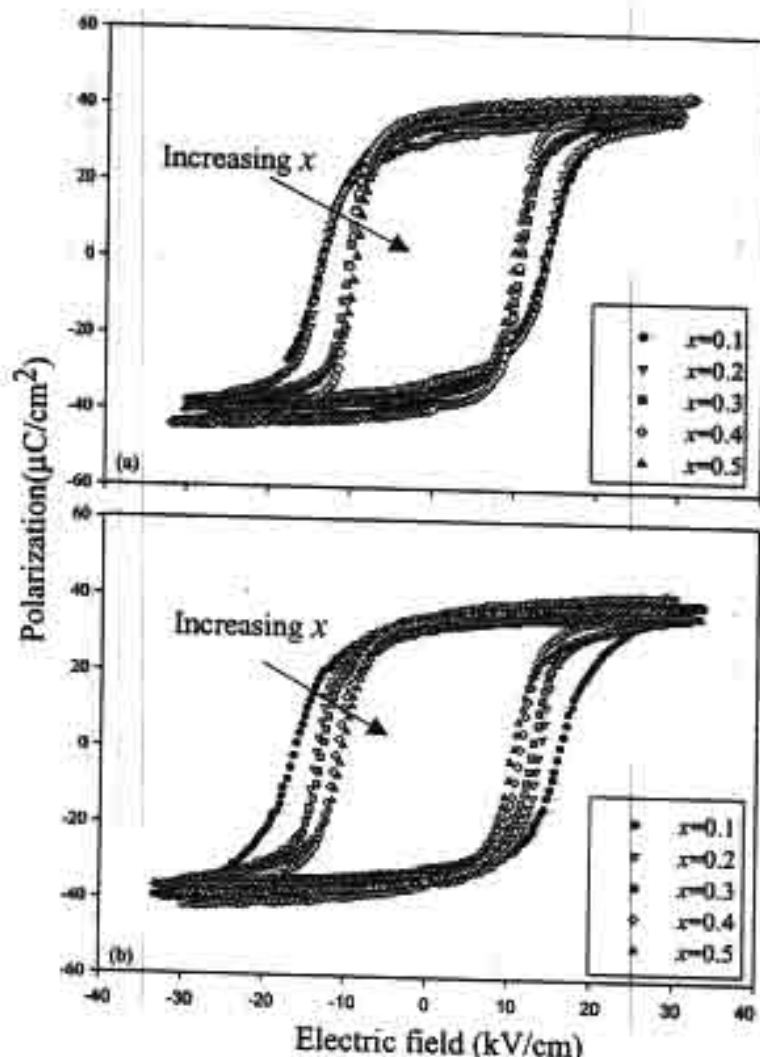


Fig. 8. Effect of composition (x) on the P - E hysteresis loops for x PZN-(1- x)PZT processed at the optimum processing conditions: (a) columbite method; (b) conventional method.

0.5 is 1200°C for 2 h. The sintering process was not completed at these sintering conditions for compositions of $x = 0.1$ and 0.2 and therefore post-sinter annealing at 1250°C for 6 h is necessary for improvement of ferroelectric properties. Further characterization techniques and comparisons, which are described in the following section, were made on these as-sintered specimens (for $x = 0.3, 0.4, 0.5$) and annealed specimens (for $x = 0.1, 0.2$) because they were found to have the optimum ferroelectric properties.

3.3. Effect of processing method on the phase transformation

The P - E ferroelectric property measurements for the specimens processed at optimum conditions are summarized in Fig. 8. It is shown that there is no significant difference in P_r across the composition range. However, the coercive field E_c is well dispersed over the compositions. This is

further illustrated in Fig. 9. Compared to the conventional method, columbite method produces a slightly higher remnant polarization P_r , as well as a lower coercive field E_c . Both methods show a considerable decrease in E_c with increasing molar fraction of PZN. However, the variation in ceramics prepared by conventional method is gradual and continuous, while an abrupt change in E_c occurs in ceramics processed by the columbite method, as indicated in Fig. 9(b). Combined with the XRD examination described in Section 3.1, the change in E_c clearly indicates a phase transformation over that compositional range. Therefore, an MPB separating the tetragonal phase (PZT-rich) from the pseudo-cubic rhombohedral phase (PZN-rich) exists between $x = 0.2$ and 0.3. Also consistent with the XRD data, the phase transformation in ceramics prepared by the conventional method is smeared out due probably to the chemical heterogeneities. These results lead to the conclusion that the columbite method produces ceramics with bet-

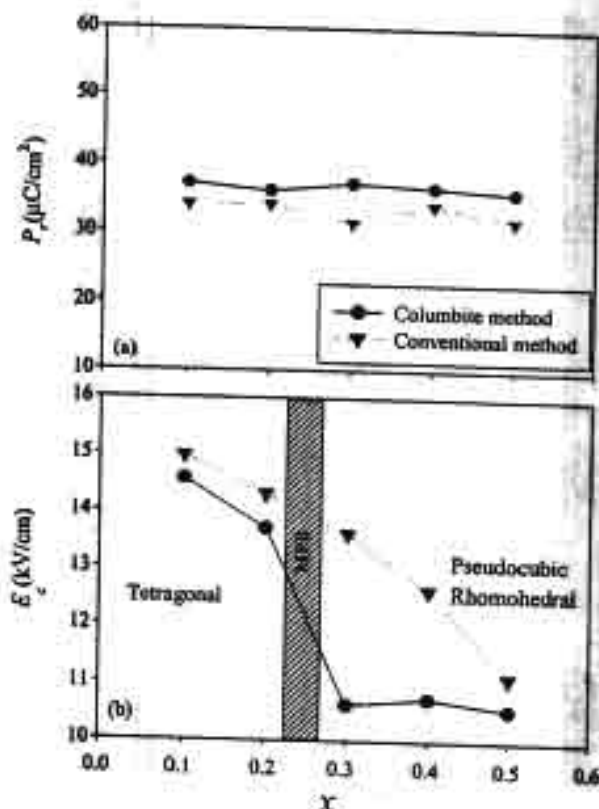


Fig. 9. Variation of remanent polarization P_r and coercive field E_c with composition for $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ ceramics: (a) remanent polarization; (b) coercive field.

ter ferroelectric properties even though this method seems initially be prone to form pyrochlore phase. These results underscore the important role that B-site ordering plays in determining the thermodynamic stability and electrical properties of perovskite ferroelectrics.

4. Conclusion

A comparison between the conventional method and the columbite method was made in the preparation of ceramics within the solid solution of $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ over a wide range in composition ($x = 0.1-0.5$). The optimum processing conditions for excellent ferroelectric properties were identified. Based on the X-ray structural analysis and ferroelectric property measurements, the following conclusions can be drawn:

1. Compared to the columbite method, the conventional method requires lower calcination temperature to eliminate the pyrochlore phase formation. Increasing in the molar fraction of PZN requires increased calcination temperatures in order to achieve phase-pure perovskite. At 900°C , all the compositions for both methods can be converted to single-phase perovskite.

2. In ceramics sintered from columbite method prepared powders, a sharp transition from tetragonal to pseudo-cubic rhombohedral phase was evidenced by the XRD analysis. Thus, an MPB exists between $x = 0.2$ and 0.3 . However, such a phase transformation is diffuse in ceramics prepared by the conventional method.
3. The results from XRD analysis are consistent with the ferroelectric property measurements. An abrupt change in coercive field, E_c , was observed in ceramics prepared by the columbite method at the same composition range of $x = 0.2-0.3$. In contrast, gradual change was found in ceramics prepared by the conventional method.
4. Lower sintering temperatures were required for compositions with an increasing molar fraction of PZN. For the $x = 0.1$ and 0.2 compositions, sintering at 1250°C for 2 h was observed to produce inferior ferroelectric properties and post-sinter annealing was required to achieve excellent ferroelectric properties.
5. For both methods, no considerable variation of the remanent polarization with compositions was observed. However, the coercive field was observed to decrease with increasing amount of PZN. The columbite method was found to produce ceramics with better ferroelectric properties with higher remanent polarization and lower coercive field.

Acknowledgements

The authors are grateful to The Thailand Research Fund, Graduate School of Chiang Mai University, and the Ministry of University Affairs for financial support.

References

- [1] A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, Chapman and Hall, New York, 1990.
- [2] K. Uchino, *Solid State Ionics* 108 (1998) 43.
- [3] K. Uchino, *Ferroelectrics* 151 (1994) 321.
- [4] V.A. Bokov, I.E. Mytnikova, *Sov. Phys-Solid state* 2 (1960) 2428.
- [5] T.R. Shrout, A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 66 (1987) 704–711.
- [6] S.L. Swartz, T.R. Shrout, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 1245–1250.
- [7] Y. Matsuo, H. Sasaki, S. Hayakawa, F. Kanamaru, M. Koizumi, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969) 516–517.
- [8] A. Halliyal, U. Kumar, R.E. Newham, I.E. Cross, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 66 (1987) 671–676.
- [9] M. Villagras, A.C. Caballero, C. Moure, R.E. Newham, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 141.
- [10] H. Fan, H.-E. Kim, *J. Mater. Res.* 17 (2002) 180.
- [11] N. Vittayakorn, G. Rajjimanugul, T. Tunkasiri, X. Tan, D.P. Cann, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 2882–2889.
- [12] S.-Y. Chen, C.-M. Wang, S.-Y. Cheng, *Mater. Chem. Phys.* 49 (1997) 70–77.
- [13] H. Fan, H.-E. Kim, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 317.
- [14] U. Kogej, *Ferroelectric Devices*, Marcel Dekker Inc., 2000.
- [15] F. Xia, X. Yao, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 247.
- [16] J.R. Beisick, A. Halliyal, U. Kumar, R.E. Newham, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 66 (1987) 664.
- [17] A. Halliyal, A. Safari, *Ferroelectrics* 158 (1994) 295–300.

Effect of Sintering Temperature on Phase Transition and Mechanical Properties of Lead Zirconate Ceramics

C. PUCHMARK, G. RUJIANAGUL, S. JANSIRISOMBOON,
and T. TUNKASIRI

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

Communicated by George W. Taylor

(Received July 1, 2003)

Phase transition and mechanical properties of PbZrO_3 (PZ) at different sintering temperatures were studied. The Curie temperature depends on the sintering temperature. Hardness and fracture toughness of the PZ were measured using Vickers and Knoop microhardness testers. The lower density at the higher sintering temperature resulting from the loss of lead oxide (PbO) causes the lower value of the Curie temperature, hardness and fracture toughness. The results were well corresponding to the microstructure of the PZ ceramics.

Keywords: lead zirconate ceramics; PbZrO_3 ; phase transition; mechanical properties

INTRODUCTION

PbZrO_3 (PZ) is an antiferroelectric material, which is reported to have an orthorhombic crystal structure at room temperature with lattice parameters of $a = 8.23 \text{ \AA}$, $b = 11.77 \text{ \AA}$, $c = 5.81 \text{ \AA}$ [1]. The dielectric constant of PZ ceramic shows a sharp maximum at the phase transition from orthorhombic to cubic at the Curie point near 230°C [2]. Previous author reported that antiferroelectric to ferroelectric transition (under the application of a strong electric field to the ceramics in the antiferroelectric phase) leads to significant energy storage [3]. Then PZ is a candidate material for energy storage applications. PZ was also searched for its microwave dielectric properties because its dielectric relaxation is near microwave frequencies [3, 4]. The dielectric properties of PZ can be improved by incorporation of Ba ions into the Pb sites of PZ [5–8]. Therefore, the important modification of PZ becomes $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)$

ZrO₂ (PBZ). Many authors found that as the number of Ba ions in PBZ is increased, the Curie temperature of the PBZ is shifted to a lower temperature [5, 9]. Because of a large volume change in the phase transition, the PBZ is selected as a candidate material for energy conversion [8]. For the past decade, the electrical properties of PZ were widely studied, however, its mechanical properties have not been well researched. In this paper, the experimental results of the preparation of PZ by solid state reaction method are presented. Effect of sintering temperature on phase transition, electrical properties, and mechanical properties were also studied.

EXPERIMENT

In the present study, PZ powders were prepared by the mixed-oxide method. Reagent-grade of lead oxide (PbO) and zirconium dioxide (ZrO₂) powders were used as the starting materials. The starting powders were ball milling in ethanol for 24 h using zirconia balls as a grinding media. After mixing, the slurry were dried, the powder was then ground using an agate mortar and pestle into a fine powder. The mixed powder was calcined at various temperatures ranging from 500 to 900°C for 3 h with a heating rate of 5°C/min. To study the phase formation of the calcined powders, x-ray diffraction analysis (XRD) of the powders was performed using a diffractometer with CuK_α radiation. To improve the powder compaction, 0.3 wt% of PVA binder was blended with the powder before pressing at 40 MPa into cylindrical pellets with 15 mm in diameter and 2 mm in thickness. The pellets were then sintered at 1100–1300°C for 2 h with a heating rate of 5°C/min. Density of the sintered samples was measured by Archimedes method with distilled water as the fluid medium. The phase of the sintered samples at various sintering temperatures was investigated by XRD. The microstructural evolution of the sintered samples was examined by scanning electron microscopy (SEM). For dielectric measurement, gold electrodes were sputtered on the samples and then subjected to an automated dielectric system measurement controlled by a computer. An impedance analyzer was also used to measure the dielectric constant and dissipation factor. The dielectric constant and dissipation factors were measured at 1 kHz, as the samples were heated in the range of 25–250°C at a rate of 3°C/min. Phase transition of the samples was studied by measuring the dielectric-temperature curve. The dielectric constants of the PZ at temperature above the phase transition may be expressed to an approximation by the Curie-Weiss law. The Curie temperature of the samples can be normally obtained from the plot of ϵ_r^{-1} as a function of temperature.