รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การประดิษฐ์และการหาลักษณะเฉพาะของวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์และมัลติเฟร์โรอิก

โดย ดร. เรวดี วงศ์มณีรุ่ง และคณะ

เดือน ปีที่เสร็จโครงการ: มิถุนายน 2558

สัญญาเลขที่ TRG5680023

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ : การประดิษฐ์และการหาลักษณะเฉพาะของวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์และมัลติเฟร์โรอิก

คณะผู้วิจัย

ดร. เรวดี วงศ์มณีรุ่ง สาขาวิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

รศ. ดร. รัตติกร ยิ้มนิรัญ สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รศ. ดร. สุพล อนันตา ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและมหาวิทยาลัยแม่โจ้

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	2
บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	3
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	4
บทนำ	5
วัตถุประสงค์	7
วิธีการทดลอง	8
ผลการทดลอง	12
สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง	34
ข้อเสนอแนะ	34
เอกสารอ้างอิง	35
Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.	36
1. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ	36
2. กิจกรรมอื่นๆที่เกี่ยวข้อง	36
- การไปนำเสนอผลงานวิชาการ	36
- การได้รับรางวัล	36
ภาคผนวก	37

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบพระคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ได้ให้การสนับสนุนงานวิจัยทุนส่งเสริมนักวิจัยรุ่นใหม่ ประจำปี พ.ศ. 2556 ขอขอบคุณ รศ. ดร. รัตติกร ยิ้มนิรัญ และ รศ. ดร. สุพล อนันตา ที่ปรึกษาโครงการที่ได้ให้การสนับสนุนและคำแนะนำในทุกด้านเพื่อช่วยให้อาชีพนักวิจัยของผู้วิจัยเริ่มต้นได้ ขอขอบคุณสาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ อุปกรณ์ และสถานที่ ขอขอบคุณผู้ร่วมงานทุกท่านที่มีส่วนช่วยเหลือผู้วิจัยให้ดำเนินงานโครงการนี้สำเร็จลุล่วงได้ดี

เรวดี วงศ์มณีรุ่ง

.....

(ดร. เรวดี วงศ์มณีรุ่ง)

หัวหน้าโครงการ

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: TRG5680023

ชื่อโครงการ: การประดิษฐ์และการหาลักษณะเฉพาะของวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์และมัลติเฟร์โรอิก

ชื่อนักวิจัย: ดร. เรวดี วงศ์มณีรุ่ง

สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รัตติกร ยิ้มนิรัญ

สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รองศาสตราจารย์ ดร. สุพล อนันตา

ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

E-mail Address: re_nok@yahoo.com

ระยะเวลาโครงการ: 3 มิถุนายน 2556 ถึง 2 มิถุนายน 2558

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมและการประดิษฐ์วัสดุผสมระหว่างจีโอพอลิเมอร์ที่เตรียมจากเมตาเกาลินกับสารมัลติเฟร์โรอิกในระบบ $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$–$Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ ซึ่งเตรียมจากการทำปฏิกิริยาแบบสารละลายของแข็ง สำหรับวัสดุจีโอพอลิเมอร์ได้จากการผสมระหว่างเมตาเกาลินและสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 10 โมลาร์ จากนั้นขึ้นรูปและผ่านการบ่มเพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสม นำวัสดุจีโอพอลิเมอร์และมัลติเฟร์โรอิกที่เตรียมได้มาผสมและขึ้นรูปแบบ 3-0 ทำการศึกษาการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติเชิงกล ค่าไดอิเล็กทริก และสมบัติแม่เหล็กโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เครื่อง universal testing เครื่องวัดสมบัติไดอิเล็กทริก (LCR meter) และแม่เหล็ก (VSM) ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่า สามารถเตรียมวัสดุผสมในระบบจีโอพอลิเมอร์-(PZT-PFT) ได้ โดยการเกิดเฟสแสดงพีคของ PZT-PFT ได้ชัดเจนกว่าจีโอพอลิเมอร์ เนื่องจาก PZT-PFT มีความเป็นผลึกมากกว่า และวัสดุผสมที่เตรียมได้มีค่าการทนแรงอัด (กำลังอัด) ที่มากกว่าจีโอพอลิเมอร์เพียงอย่างเดียว ในขณะที่แสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบ paramagnetic

คำหลัก: จีโอพอลิเมอร์ เฟร์โรอิเล็กทริก มัลติเฟร์โรอิก วัสดุผสม

Abstract

Project Code: TRG5680023

Project Title: Fabrication and Characterization of Novel Geopolymer–Multiferroic Composites

Investigators: Dr. Rewadee Wongmaneerung

Materials Science Program, Faculty of Science, Maejo University

Assistant Professor Dr. Rattikorn Yimnirun

School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology

Associate Professor Dr. Supon Ananta

Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science,

Chiang Mai University

E-mail Address: re_nok@yahoo.com

Project Period: June 3, 2013 to June 2, 2015

A series of novel geopolymer (alkali-activated metakaolin)–multiferroic ($Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$–$Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$) composites will be developed via a simple solid–solution reaction method The geopolymer will be fabricated by mixing metakaolin, sodium silicate solution and sodium hydroxide (10 M) then, casting and curing with suitable condition. The potentiality of 0–3 composite technique to obtain these materials will be demonstrated in comparison with those obtained from the typical geopolymer. Phase formation, microstructure, mechanical, dielectric, ferroelectric and magnetic properties will be carefully characterized via a combination of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), universal testing, dielectric, ferroelectric and magnetic measurements, respectively. It can be seen that that XRD patterns for all samples showed mix phases between geopolymer and PZT-PFT and no trace of secondary phase. Moreover, it should be noted that the overall compressive strength of composites are higher than those observed in geopolymer. For magnetic properties, the coexistence of geopolymer and PZT-PFT phases shows no magnetic hysteresis loops, showing paramagnetic behavior.

Keyword: Geopolymer, ferroelectric, multiferroic, composites

1. บทนำ

วัสดุเฉพาะทาง (Functional Materials) คือ วัสดุที่ได้รับการพัฒนาให้มีสมบัติการใช้งานเฉพาะด้าน ได้รับการพัฒนาขึ้นนอกเหนือจากสมบัติพื้นฐานของวัสดุไม่ว่าจะเป็นพอลิเมอร์ โลหะ หรือเซรามิก ซึ่งต้องการการวิจัยด้านวัสดุตั้งแต่การสังเคราะห์หรือขึ้นรูป จนถึงวิธีการนำไปใช้งาน ซึ่งแตกต่างจากวัสดุโครงสร้างเพราะไม่ได้พูดถึงสมบัติด้านการรับแรงเพียงอย่างเดียว แต่วัสดุเฉพาะทางยังต้องสามารถตอบสนองต่อสิ่งเร้าอื่นๆ เช่น อุณหภูมิ ความดันอากาศ ไฟฟ้า แม่เหล็ก แสง หรือแม้กระทั่งการดูดกลืนก๊าซได้ และวัสดุเฉพาะทางจัดอยู่ในกลุ่มวัสดุฉลาดการประยุกต์ใช้งานจึงนิยมใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น เฟร์โรอิเล็กทริก ตัวตรวจจับสนามแม่เหล็ก เพียโซอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูง [1-3] ซึ่งการสังเคราะห์วัสดุเหล่านี้นิยมใช้สารออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงเป็นสารตั้งต้น และถือว่าเป็นปัจจัยสำคัญในการพัฒนาสมบัติของวัสดุเหล่านี้ นอกจากนี้การทำความเข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติก็ยังเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่สำคัญเช่นกัน และจากที่กล่าวมาข้างต้นว่าวัสดุเฉพาะทางต้องตอบสนองต่อสิ่งเร้าได้มากกว่าหนึ่ง การประดิษฐ์วัสดุนี้โดยใช้สารเพียงชนิดเดียวอาจไม่เพียงพอ การทำเป็นวัสดุผสมจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่จะทำให้การตอบสนองของวัสดุเฉพาะดีมากขึ้น เนื่องจากวัสดุผสมเป็นการเอาสารที่มีสมบัติแตกต่างกันรวมเป็นวัสดุชนิดเดียวแต่ยังคงสมบัติของสารนั้นๆไว้ และการนำไปประยุกต์ใช้ได้อย่างแพร่หลายมากกว่าสารชนิดเดียว [2,3] นอกจากวัสดุเฉพาะทางแล้ว วัสดุวิศวกรรมโครงสร้างได้เข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวันมากขึ้น เนื่องจากปัจจุบันปัญหาเกี่ยวกับภัยธรรมชาติมีมากขึ้น ไม่ว่าจะเป็นพายุที่มีความรุนแรง การเคลื่อนตัวของเปลือกโลกจนเกิดแผ่นดินไหวทำให้โครงสร้างอาคารบ้านเรือนไม่สามารถรับแรงที่เกิดขึ้นได้ หรือเกิดจากการกระทำของมนุษย์เอง เช่น ปริมาณรถที่มากขึ้นทำให้ถนนต้องรับน้ำหนักที่มากเกินไปทำให้อายุการใช้งานลดลง การใช้วัสดุวิศวกรรมโครงสร้างมาทดแทนวัสดุโครงสร้างทั่วไปก็อาจช่วยแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นได้ [4,5] เพราะทำหน้าที่เป็นตัวตรวจจับ ตรวจวัด และสามารถวิเคราะห์ความเสียหายที่อาจเกิดขึ้น จะเห็นได้ว่าทั้งวัสดุเฉพาะทางและวัสดุวิศวกรรมโครงสร้างได้เข้ามามีบทบาทและเพิ่มทางเลือกในการใช้งานวัสดุมากขึ้น การนำเอาวัสดุทั้งสองชนิดมาทำเป็นวัสดุผสม เช่น วัสดุผสมระหว่างวัสดุวิศวกรรมโครงสร้างและสารมัลติเฟร์โรอิกจึงเป็นทางเลือกสำหรับวัสดุเหล่านี้ เพราะไม่เพียงแต่ทำหน้าที่เป็นตัวตรวจจับแต่ยังวิเคราะห์และส่งสัญญาณกลับมายังผู้ใช้ได้ ซึ่งในปัจจุบันมีการประยุกต์ใช้งานบ้างแล้ว เช่น อาคารที่มีความสูงมากๆ เขื่อน และสะพานแขวน

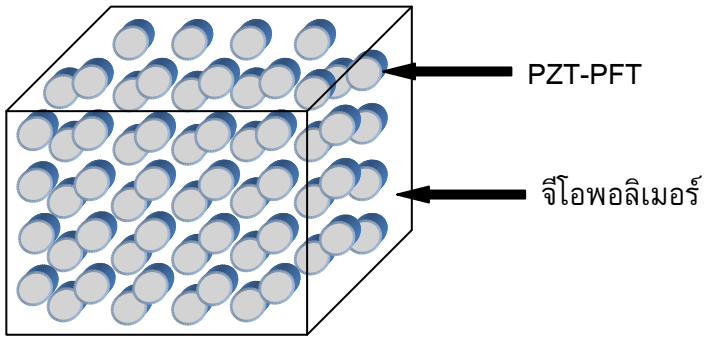
จีโอโพลิเมอร์ หรือเรียกอีกอย่างว่า พอลิไซอะเลต (Polysialate) จัดอยู่ในวัสดุวิศวกรรมโครงสร้าง เป็นวัสดุเชื่อมประสานชนิดหนึ่งที่มีโครงสร้าง 3 มิติแบบอสัณฐาน (Amorphous) ซึ่งสารผสมอะลูมิโนซิลิเกตมีชื่อเรียกอีกอย่างว่าเป็นสารประกอบจีโอโพลิเมอริกอนินทรีย์ มีการกำหนดนิยามของจีโอโพลิเมอร์ขึ้นครั้งแรกโดย Davitodovits ในปี ค.ศ. 1970 [6] กล่าวคือ เป็นส่วนผสมของแร่ธาตุ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาทางธรณีเคมี ส่วนประกอบทางเคมีของวัสดุนี้จะเหมือนกับซีไอไลต์ แต่โครงสร้างจะอยู่ในรูปอสัณฐาน ซึ่งมีองค์ประกอบของซิลิกา และอะลูมินาเป็นหลัก ทำให้แตกตัวด้วยสารละลายที่มีความเป็นด่างสูง ได้แก สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และสารละลาย

โซเดียมซิลิเกต (Na_2SiO_3) แล้วใช้ความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้จีโอพอลิเมอร์สามารถเกิดการก่อตัว แข็งแรง และให้กำลังอัดได้ นอกจากนี้ จีโอพิลิเมอร์ยังมีสมบัติคล้ายเซรามิกจึงถือว่าเป็นวัสดุที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและทนความร้อนได้ดี [9] การสังเคราะห์วัสดุจีโอพอลิเมอร์ไม่จำเป็นต้องผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงมากดังกรณีของซีเมนต์จึงทำให้การใช้พลังงานลดลงไปมากและต้นทุนในการผลิตต่ำลง โดยอัตราส่วนอะตอมของ Si:Al จะบอกถึงสมบัติของวัสดุและประเภทของการใช้งานวัสดุนั้นๆ นอกจากนี้ วัสดุจีโอพอลิเมอร์สามารถผลิตได้ง่ายที่อุณหภูมิห้องหรืออุณหภูมิการบ่มที่ต่ำ มีความแข็งแรงเทียบเท่ากับการผลิตคอนกรีตจากปูนซีเมนต์ สามารถนำมาใช้ในงานก่อสร้างทั่วไปและงานโครงสร้างขนาดใหญ่ได้โดยให้สมบัติที่ดี เช่น ประสิทธิภาพด้านเชิงกลที่สูง ผิวหน้าที่แข็ง ทนต่อความร้อนได้ถึง 1,200 °ซ มีความต้านทานสูง อย่างไรก็ตาม การศึกษาวัสดุจีโอพอลิเมอร์ส่วนใหญ่เกี่ยวข้องกับการใช้วัตถุดิบจากแหล่งต่างๆ และทดสอบสมบัติเชิงกล ยังไม่มีรายงานการวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับการประดิษฐ์วัสดุผสมระหว่างจีโอพอลิเมอร์และสารมัลติเฟร์โรอิก ซึ่งแตกต่างจากซีเมนต์หรือคอนกรีต

ปัจจุบัน สารมัลติเฟร์โรอิกเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการนำไปประยุกต์ใช้งานกับอุปกรณ์ต่างๆ เช่น microelectronics, spintronics, new data-storage media และ multiple-state memories [10-12] เนื่องจากสารมัลติเฟร์โรอิกจะแสดงพฤติกรรมมากกว่าหนึ่งโดยจะแสดงทั้งสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกและเฟร์โรแมกเนติก เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการใช้งานกับสารที่มีสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกหรือเฟร์โรแมกเนติกเพียงอย่างเดียว สารมัลติเฟร์โรอิกจึงมีข้อได้เปรียบที่สามารถใช้งานในอุปกรณ์ที่ต้องการการตอบสนองของสมบัติทั้งสองได้ ซึ่งการศึกษาค้นคว้าส่วนใหญ่นิยมศึกษาในเรื่องของสมบัติไดอิเล็กทริกและ magnetoelectric effect โดยทั่วไป สารมัลติเฟร์โรอิกมีโครงสร้างเพอรอฟสไกท์ และมักเกิดจากออกไซด์ของโลหะหายากและมีความเป็นแม่เหล็กอยู่ในตัวเอง เช่น สาร $BiFeO_3$ ซึ่งเป็นที่นิยมศึกษากันอย่างแพร่หลายเนื่องจากสารนี้มีค่าโพลาไรเซชันที่สูง แต่ปัญหาของสารในระบบนี้ คือ สารจะมีพฤติกรรมแบบแอนติเฟร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง ส่งผลให้ค่า magnetoelectric effect รวมมีค่าเท่ากับศูนย์ ถ้าต้องการใช้งานด้านสมบัติเฟร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้องจะต้องให้สนามแม่เหล็กที่สูงมาก [13,14] ทำให้ปัจจุบันเริ่มมีการสังเคราะห์สารมัลติเฟร์โรอิกที่มีตะกั่ว (Pb) เป็นองค์ประกอบเพื่อแก้ปัญหาที่เกิดขึ้น และเน้นการประยุกต์ใช้งานที่อุณหภูมิห้องโดยทำการสังเคราะห์สารละลายของแข็งมัลติเฟร์โรอิกระหว่างสารเฟร์โรอิเล็กทริกและรีแลกเซอร์แมกเนโตอิเล็กทริก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง สารในระบบ $Pb(B'B'')O_3$ ที่ได้รับความสนใจเป็นพิเศษ เช่น $0.8Pb(Fe_{0.33}W_{0.67})O_3$-$0.2PbTiO_3$ (PFW-PT) [15], $(1-x)Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$-$xPb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ (PFN-PZT) [16] และ $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$-$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PFN-PZN) [17] ซึ่งสารเหล่านี้มีค่าโพลาไรเซชันที่สูงมาก และค่าจะเปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนของไอออนที่ตำแหน่ง A และ B และเป็นที่น่าสังเกตว่านอกจากตะกั่วแล้ว ในสารเหล่านี้ยังมีเหล็กเป็นองค์ประกอบสำคัญ ทำให้มีทั้งสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กที่ดี

เลดไอรอนแทนทาเลต ($PbFe_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ หรือ PFT) นั้นเป็นสารมัลติเฟร์โรอิกที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกท์ซับซ้อน (complex perovskite) ประกอบไปด้วยไอออนของเหล็ก (Fe^{3+}) และแทนทาลัม (Ta^{5+}) ในตำแหน่ง B site โดยมีอุณหภูมิการเกิดสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกอยู่ที่ 220-270 K และอุณหภูมิของการเกิดสมบัติแอนติเฟร์โรแมกเนติกอยู่ระหว่าง 113-180 K [18-19] นอกจากนี้สาร PFT ยังมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส 9500 ซึ่งเป็นค่าที่สูงมากในการนำไปทำเป็นอุปกรณ์ทางไฟฟ้า จึงเริ่มเป็นที่นิยมใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และนักวิจัยหันมาสนใจศึกษาเกี่ยวกับสารในระบบนี้มากขึ้น โดยมีทั้งสารเฟสเดียวและการทำให้เกิดสารละลายของแข็งกับสารเฟร์โรอิเล็กทริกในระบบอื่น สำหรับเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($PbZr_xTi_{1-x}O_3$ หรือ PZT) เป็นสารเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกท์ เป็นสารประกอบออกไซด์ที่อยู่ในกลุ่มของสารเฟร์โรอิเล็กทริก เกิดจากการพัฒนาสารละลายของแข็งระหว่างเลดเซอร์โคเนต ($PbZrO_3$ หรือ PZ) และเลดไทเทเนต ($PbTiO_3$ หรือ PT) และจากการพัฒนานี้ก่อให้เกิดประโยชน์มากมายในการประยุกต์ใช้งานเป็นเซรามิกพิโซอิเล็กทริก โดยเฉพาะในตัวแปลง อย่างไรก็ตาม จากการศึกษาข้อมูลงานวิจัยจะเห็นได้ว่าการศึกษาสารในระบบ PZT-PFT ยังไม่เป็นที่แพร่หลาย สาร PZT-PFT จึงยังคงเป็นสารใหม่ที่มีความน่าสนใจอยู่มาก

ดังนั้น งานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะทำการประดิษฐ์และการหาลักษณะเฉพาะของวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์และมัลติเฟร์โรอิก โดยใช้แนวคิดการทำวัสดุผสมในระบบ 3-0 ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 การประดิษฐ์วัสดุผสมแบบ 3-0

2. วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อพัฒนาวัสดุผสมระหว่างจีโอพอลิเมอร์ (จากเมตาเกาลิน) และมัลติเฟร์โรอิก (PFT-PZT)

2. เพื่อตรวจสอบสมบัติเชิงกล สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติแม่เหล็กของวัสดุผสมในระบบดังกล่าว

3. เพื่อตีพิมพ์เผยแพร่ผลการวิจัยลงในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ รวมทั้งการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

3. วิธีทดลอง

วิธีการทดลองในปีที่ 1 (แสดงดังรูปที่ 2)

1.1 ศึกษาค้นคว้ารวบรวมข้อมูลจากเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง

1.2 ทำการสังเคราะห์ผง $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ (PZT) และ $Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ (PFT) ด้วยวิธีการ mixed oxide โดยใช้เทคนิคการบดย่อยแบบ ball-milling

1.3 ทำการตรวจวิเคราะห์สารที่เตรียมได้ด้วยการใช้เทคนิคต่างๆ ร่วมกัน เช่น TGA, DTA, XRD และ SEM เป็นต้น

1.4 ทำการประดิษฐ์เซรามิก PZT, PFT, 0.6PZT–0.4PFT และ 0.7PZT–0.3PFT

1.5 ทำการตรวจสอบเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติแม่เหล็ก เช่น วงวนฮิสเทอรีซีสของแม่เหล็กของเซรามิกที่เตรียมได้จากข้อ 1.4 พร้อมทั้งวิเคราะห์เปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้

1.6 นำความรู้ที่ได้จากงานวิจัยตีพิมพ์เผยแพร่ผลการวิจัยลงในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ รวมทั้งการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

วิธีการทดลองในปีที่ 2 (ดังแสดงในรูปที่ 3)

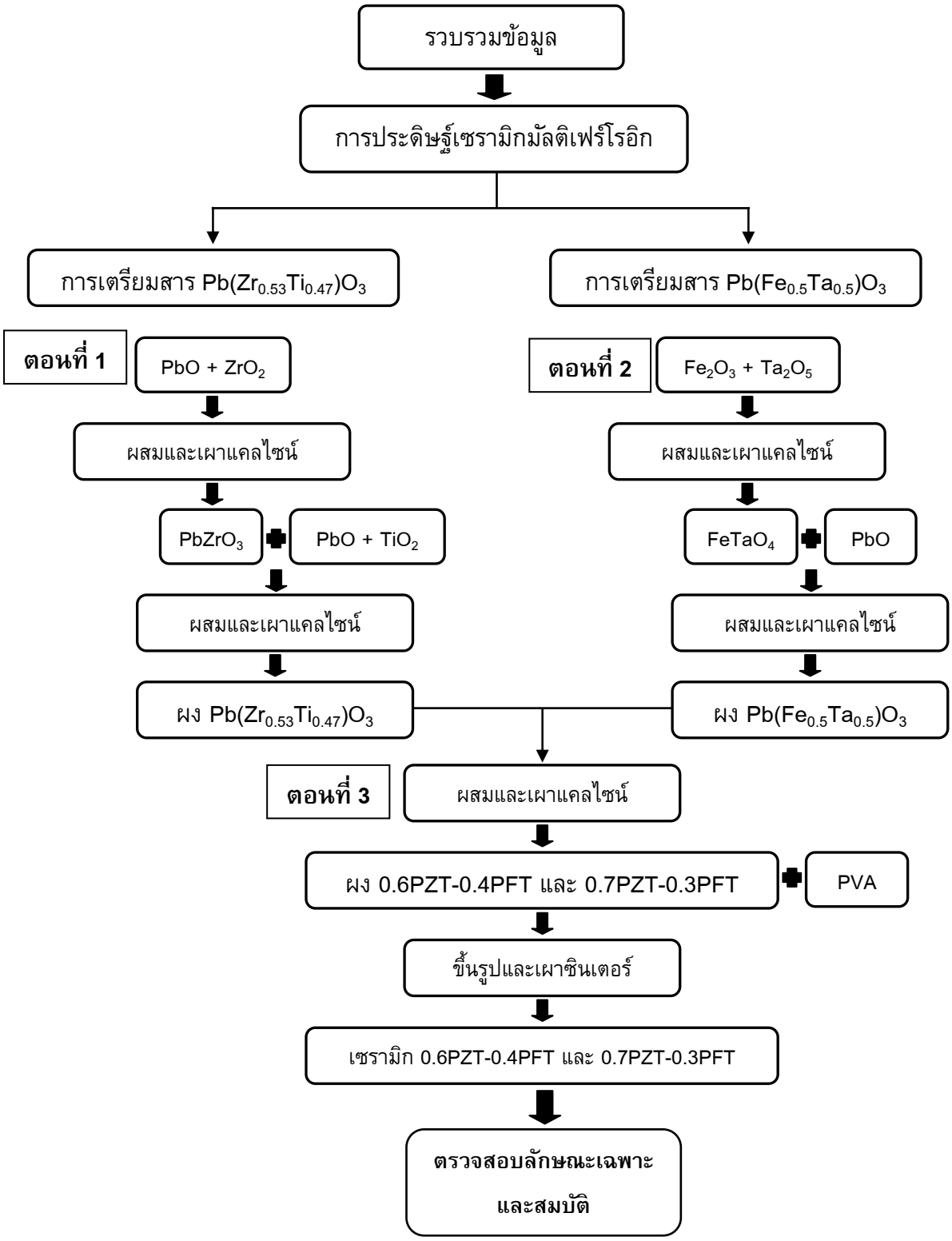
2.1 ทำการสังเคราะห์สารจีโอพอลิเมอร์จากการผสมเมตาเกาลิน โซเดียมไฮดรอกไซด์ และโซเดียมซิลิเกต โดยใช้อัตราส่วนของแข็งต่อสารละลายเป็น 1:1.5

2.2 ทำการตรวจวิเคราะห์สารที่เตรียมได้ด้วยการใช้เทคนิคต่างๆ เช่น XRF, XRD, SEM และ Universal testing เป็นต้น

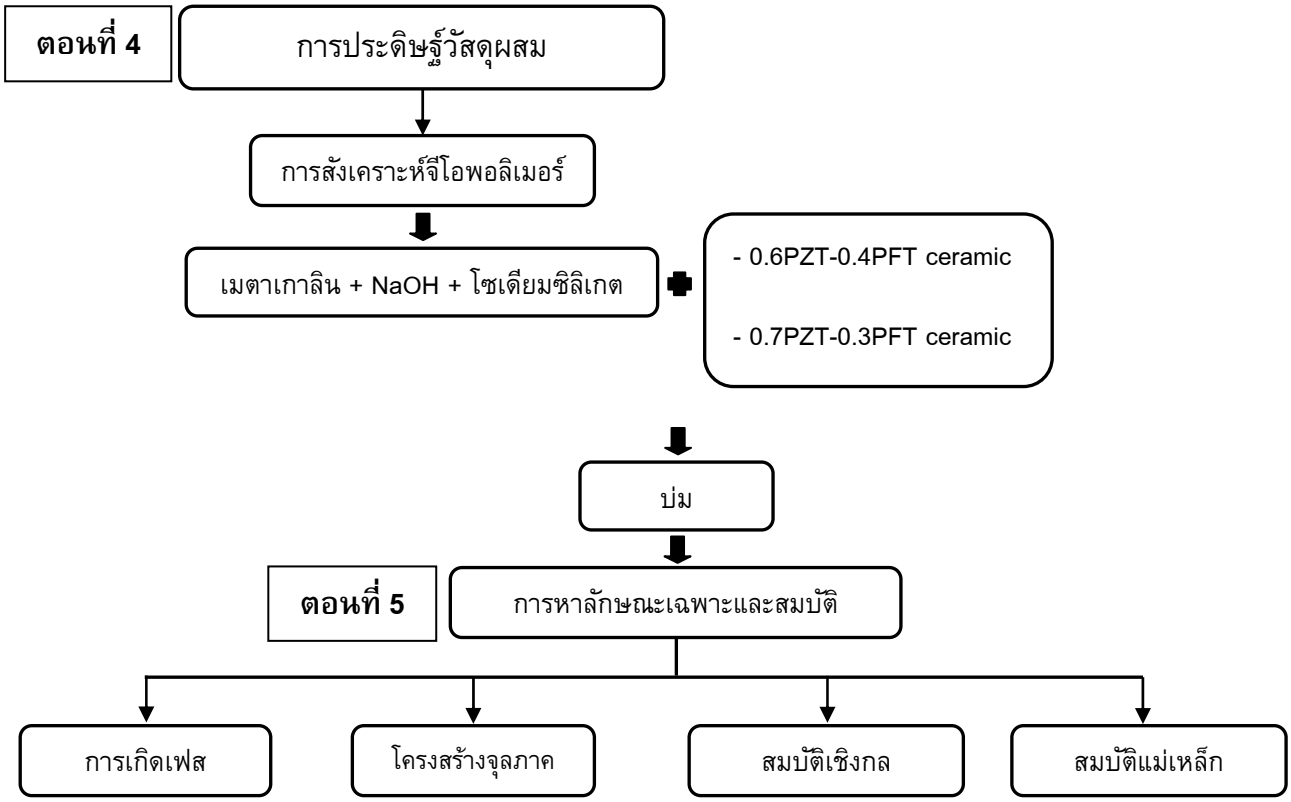
2.3 ทำการประดิษฐ์วัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์–(0.6PZT–0.4PFT) และจีโอพอลิเมอร์–(0.7PZT–0.3PFT) ในอัตราส่วนจีโอพอลิเมอร์ต่อสารมัลติเฟร์โรอิกเป็น 90:10 80:20 70:30 60:40 และ 50:50 โดยทำการผสมให้มีการเชื่อมต่อแบบ 3-0

2.4 ทำการตรวจสอบการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติแม่เหล็ก เช่น วงวนฮิสเทอรีซีสของแม่เหล็ก และสมบัติเชิงกลของวัสดุผสมในระบบนี้ พร้อมทั้งวิเคราะห์เปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้

2.5 นำความรู้ที่ได้จากงานวิจัยตีพิมพ์เผยแพร่ผลการวิจัยลงในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ รวมทั้งการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการทั้งในและต่างประเทศ



รูปที่ 2 แผนผังการเตรียมสารมัลติเฟร์โรอิก



รูปที่ 3 แผนผังการประดิษฐ์วัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-มัลติเฟร์โรอิก

ตารางแสดงกิจกรรมและผล (output) ที่จะได้ในปีที่ 1

แผนดำเนินงาน	**ปีที่ 1**											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. ศึกษาค้นคว้ารวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง												
2. สั่งซื้อสารเคมีและวัสดุอุปกรณ์ต่าง ๆ												
3. เตรียมผง PZT และ PFT												
4. ตรวจสอบการเกิดเฟสและลักษณะสัณฐานของสาร PZT และ PFTด้วย TGA, DTA, XRD และ SEM และเขียนรายงานความก้าวหน้า 6 เดือน												
5. ประดิษฐ์เซรามิก 0.6PZT–0.4PFT และ 0.7PZT–0.3PFT												

แผนดำเนินงาน	ปีที่ 1											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
6. ตรวจสอบการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติแม่เหล็กของเซรามิก 0.6PZT–0.4PFT และ 0.7PZT–0.3PFT ที่เตรียมได้												
7. วิเคราะห์ผล เตรียมต้นฉบับเพื่อส่งตีพิมพ์เผยแพร่ และเขียนรายงานประจำปีที่ 1												

ตารางแสดงกิจกรรมและผล (output) ที่จะได้ในปีที่ 2

แผนดำเนินงาน	ปีที่ 2											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. สังเคราะห์จีโอพอลิเมอร์												
2. ตรวจสอบการเกิดเฟสและโครงสร้างจุลภาค												
3. เขียนรายงานความก้าวหน้า 18 เดือน												
4. ประดิษฐ์วัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-สารมัลติเฟร์โรอิก ในอัตราส่วนจีโอพอลิเมอร์ต่อสารมัลติเฟร์โรอิกเป็น 90:10 80:20 70:30 60:40 และ 50:50 โดยทำการผสมให้มีการเชื่อมต่อแบบ 3-0												
5. ตรวจสอบการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติเชิงกล และแม่เหล็กของวัสดุผสมที่เตรียมได้จากข้อ 4												
6. วิเคราะห์ผล เตรียมต้นฉบับเพื่อส่งตีพิมพ์เผยแพร่ และเขียนรายงานฉบับสมบูรณ์												

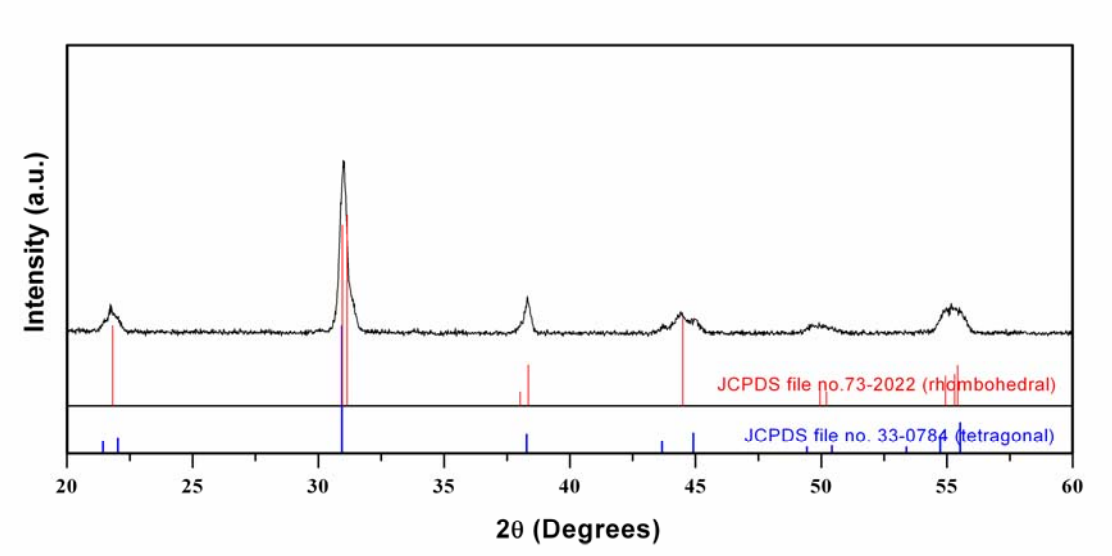
4. ผลการทดลอง

ผลการวิจัยที่ได้ประกอบด้วยการหาลักษณะเฉพาะของผง PZT, PFT และเซรามิกมัลติเฟร์โรอิกในระบบ PFT-PZT ที่เตรียมได้ จากนั้นจะนำเสนอผลการตรวจสอบเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติเชิงกล และสมบัติแม่เหล็กของวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-มัลติเฟร์โรอิก โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1 ผลการทดลองสารมัลติเฟร์โรอิกในระบบ PZT-PFT

4.1.1 ผลการตรวจสอบเฟสของสาร PZT ด้วยเทคนิค XRD

จากการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสและการเปลี่ยนแปลงเฟสของผง PZT ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °ซ นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที โดยการนำข้อมูล XRD ที่ได้มาทำการเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน พบว่าได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4 ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า PZT ที่ผ่านการแคลไซน์มีความสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลหมายเลข 33-784 และ 73-2022 ซึ่งมีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบรอมโบฮีดรัลและเททระโกนอล ตามลำดับ และมีปริมาณเฟสของ PZT ที่คำนวณได้ร้อยละ 100 โดยไม่มีสารแปลกปลอมเจือปน นอกจากนี้ จะเห็นได้ว่าจากการคำนวณสารตั้งต้นต้องการเตรียมสารในสูตร $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ แต่จากผลการทดลองจะได้สาร $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ แทนซึ่งอาจเกิดความผิดพลาดในขั้นตอนการชั่งน้ำหนักสารตั้งต้น อย่างไรก็ตาม สาร PZT ที่เตรียมได้แสดงให้เห็นว่าอยู่ในช่วงของ MPB เนื่องจากมีการเกิดเฟสผสมเกิดขึ้น

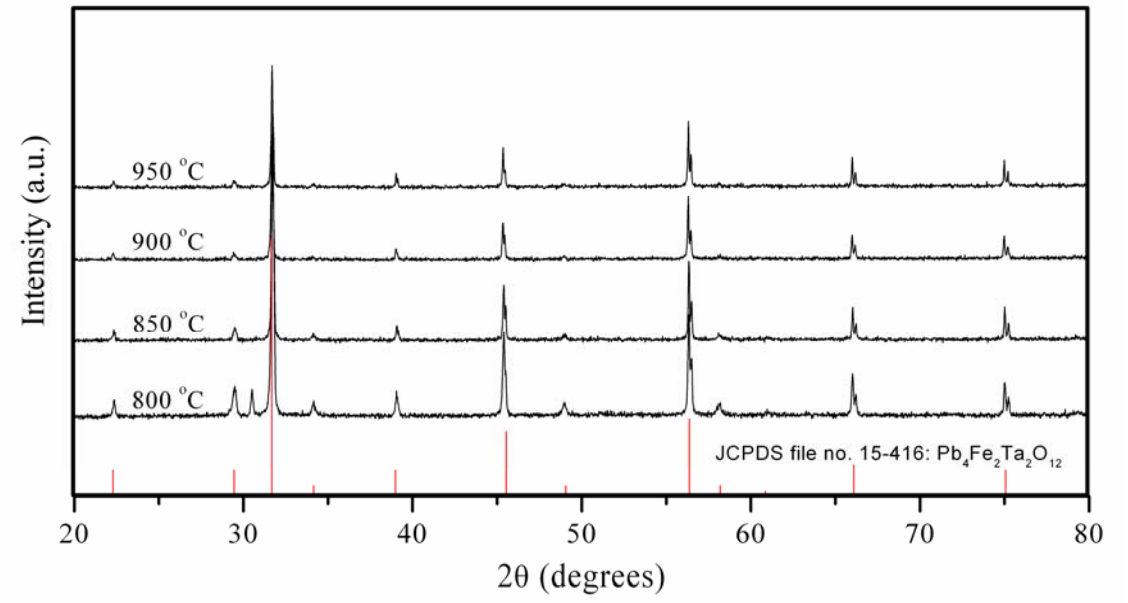


รูปที่ 4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผง PZT ที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับข้อมูลของ $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ใน JCPDS file no. 33-784 และ 73-2022

4.1.2 ผลการตรวจสอบผง PFT

4.1.2.1 ผลการตรวจสอบเฟสของผง PFT ด้วยเทคนิค XRD

จากการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสและการเปลี่ยนแปลงเฟสของผง $Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ ที่เตรียมจากผง $FeTaO_4$ บริสุทธิ์ และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 2 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่าสารที่เผาแคลไซน์อุณหภูมิ 800 °C ยังพบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น แต่เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 850 °C สามารถเตรียมสารที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ โดยมีความสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลหมายเลข 15-416 ซึ่งเป็นสาร $Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ ที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกด์แบบลูกบาศก์ ดังรูปที่ 5

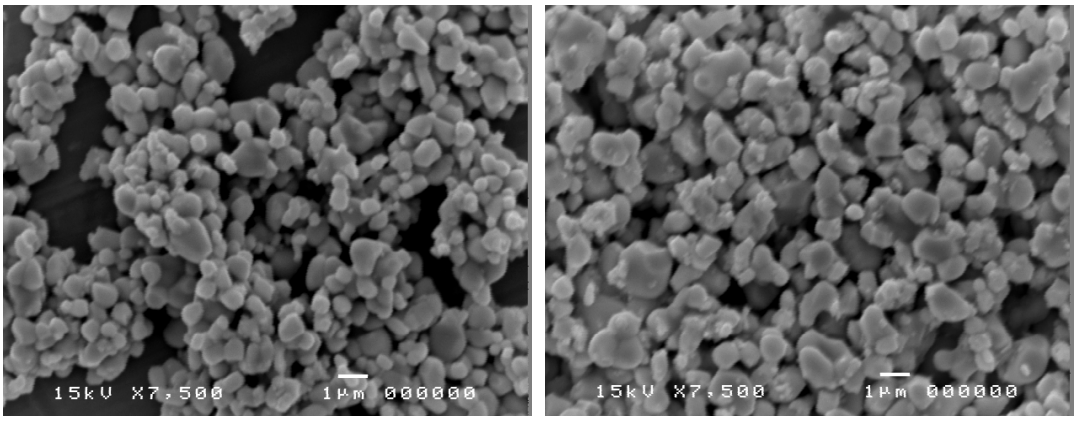


รูปที่ 5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผง PFT ที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับข้อมูลของ $Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ ใน JCPDS file no. 15-416

4.1.2.2 ผลการตรวจสอบลักษณะสัณฐานของผง PFT ด้วยเทคนิค SEM

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานของผง PFT โดยการใช้เทคนิค SEM พบว่าได้ผลดังแสดงในรูปที่ 6 ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM ของผง PFT ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 850 และ 900 °C พบว่าผงที่เผาแคลไซน์ที่ 850 °C จะมีขนาดเล็กกว่าและรูปร่างค่อนข้างเป็นทรงกลม โดยมีขนาดผงอยู่ในช่วง 0.8-1.1 ไมโครเมตร แต่เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น (900 °C) ขนาดอนุภาคจะใหญ่ขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นส่งผลให้อนุภาคมีการเคลื่อนที่เข้ามาเกาะกลุ่มกันมากขึ้น โดยมีขนาดผงอยู่

ในช่วง 0.5-2.5 ไมโครเมตร นอกจากนี้ ผงที่ได้จากการเผาแคลไซน์ทั้งสองอุณหภูมิไม่พบสารแปลกปลอมปะปนอยู่ ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จากเทคนิค XRD



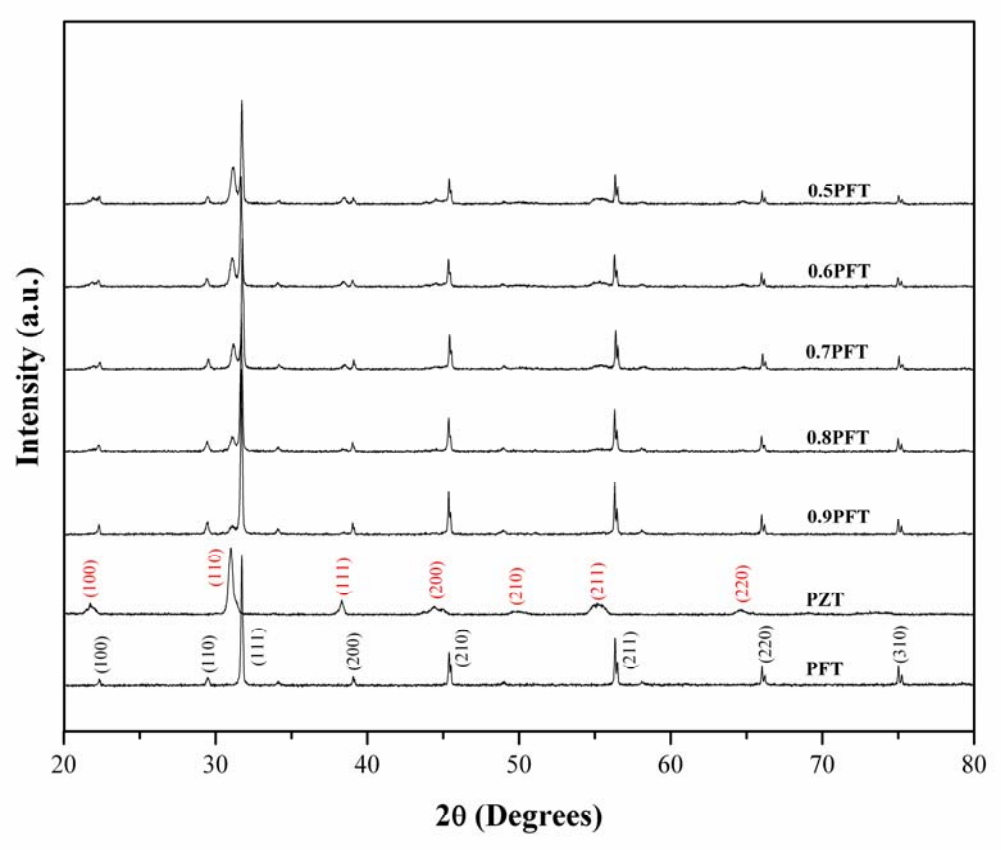
(ก) **(ข)**

รูปที่ 6 ภาพถ่ายลักษณะสัณฐานของผง PFT เมื่อเผาแคลไซน์ที่ (ก) 850 และ (ข) 900 °C

4.1.3 ผลการตรวจสอบผง PZT-PFT

4.1.3.1 ผลการตรวจสอบเฟสของผง PZT-PFT ด้วยเทคนิค XRD

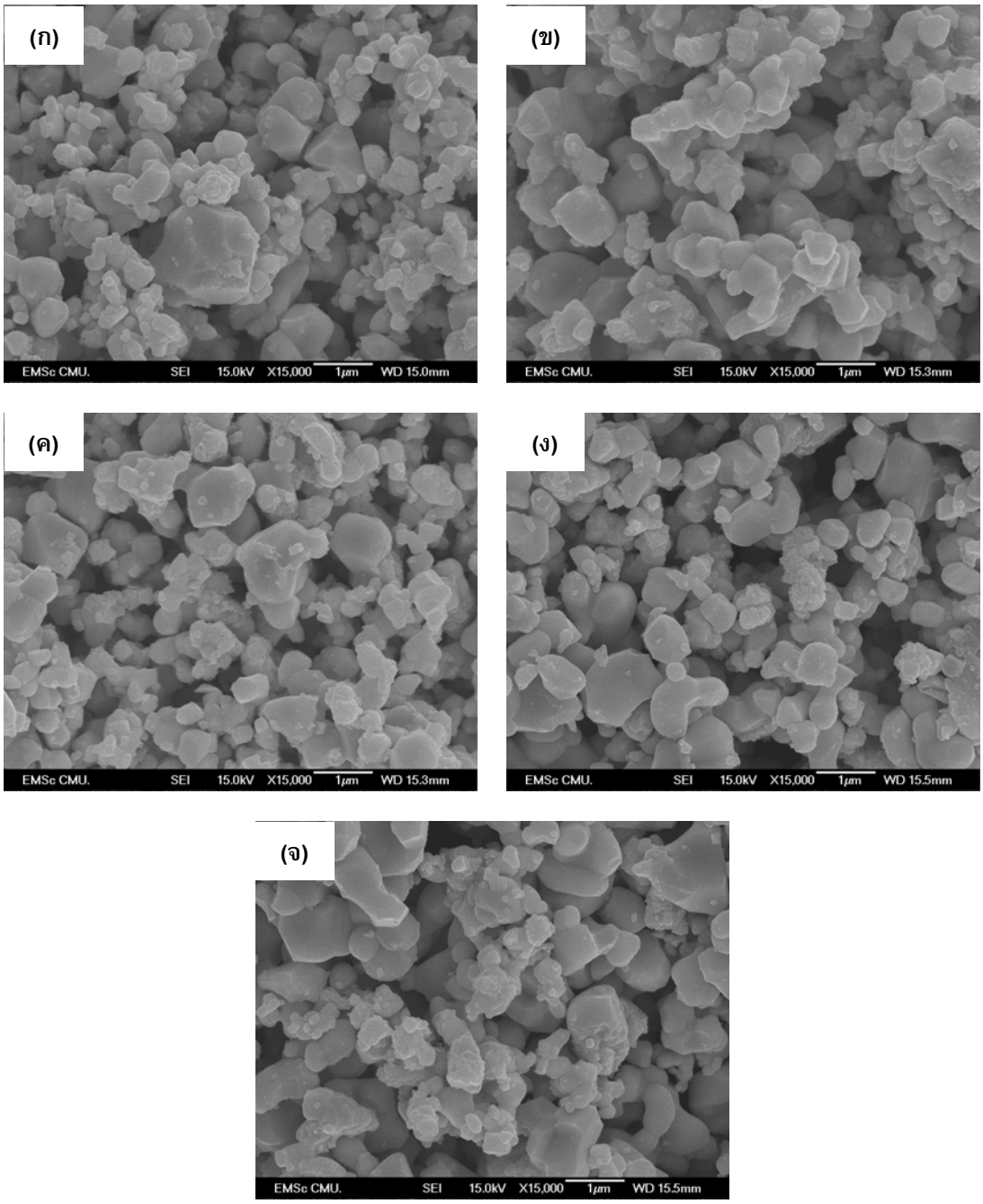
จากการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสและการเปลี่ยนแปลงเฟสของผง PZT-PFT ที่เตรียมจากผง PZT และ PFT บริสุทธิ์ และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C นาน 2 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่าสารที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ โดยพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารสองเฟสผสมกัน และสารทั้งสองเฟสที่ได้ตรงกับผง PZT และ PFT ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารในระบบ PZT-PFT เมื่อปริมาณของ PZT มีน้อย พีคที่ได้จะแสดงเฟสของสาร PFT มากกว่า แต่เมื่อปริมาณ PZT มากขึ้น ก็พบว่าความเข้มพีคของสาร PZT สูงขึ้นด้วย ดังแสดงในรูปที่ 7 และผงของสารในระบบนี้ไม่พบเฟสแปลกปลอม



รูปที่ 8 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผง PZT-PFT ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C นาน 2 ชั่วโมง

4.1.3.2 ผลการตรวจสอบลักษณะสัณฐานของผง PZT-PFT ด้วยเทคนิค SEM

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานของผง PZT-PFT โดยการใช้เทคนิค SEM พบว่าได้ผลดังแสดงในรูปที่ 8 ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM ของผง PZT-PFT ที่อัตราส่วนต่างๆ และที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 800 °C พบว่าผงที่ได้มีขนาดเล็กและใหญ่ปะปนกันอยู่ และเมื่อปริมาณของ PZT มากขึ้น มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ดีกว่า โดยอนุภาคที่มีขนาดใหญ่คืออนุภาคของสาร PFT ส่วนอนุภาคที่มีขนาดเล็กจะเป็นอนุภาคของสาร PZT

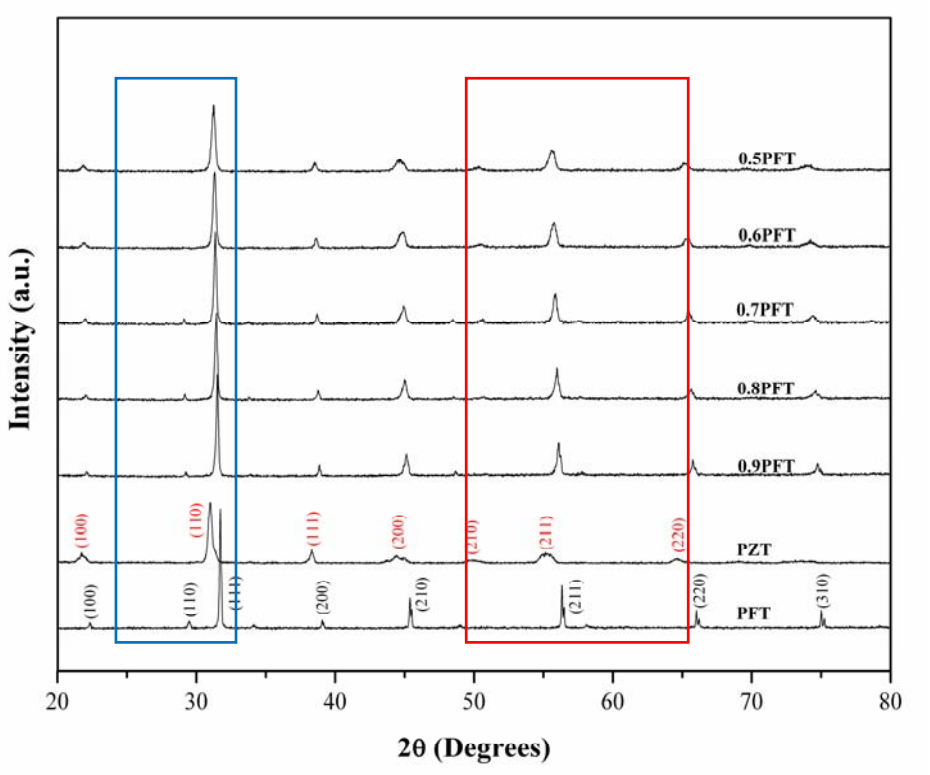


รูปที่ 8 ภาพถ่ายลักษณะสัณฐานของผง PZT-PFT เมื่อเผาแคลไซน์ที่ 800 °C โดยที่ (ก) x = 0.1, (ข) x = 0.2, (ค) x = 0.3, (ง) x = 0.4, และ (จ) x = 0.5

4.1.4 ผลการตรวจสอบเซรามิก PZT-PFT

4.1.4.1 ผลการตรวจสอบเฟสของเซรามิก PZT-PFT ด้วยเทคนิค XRD

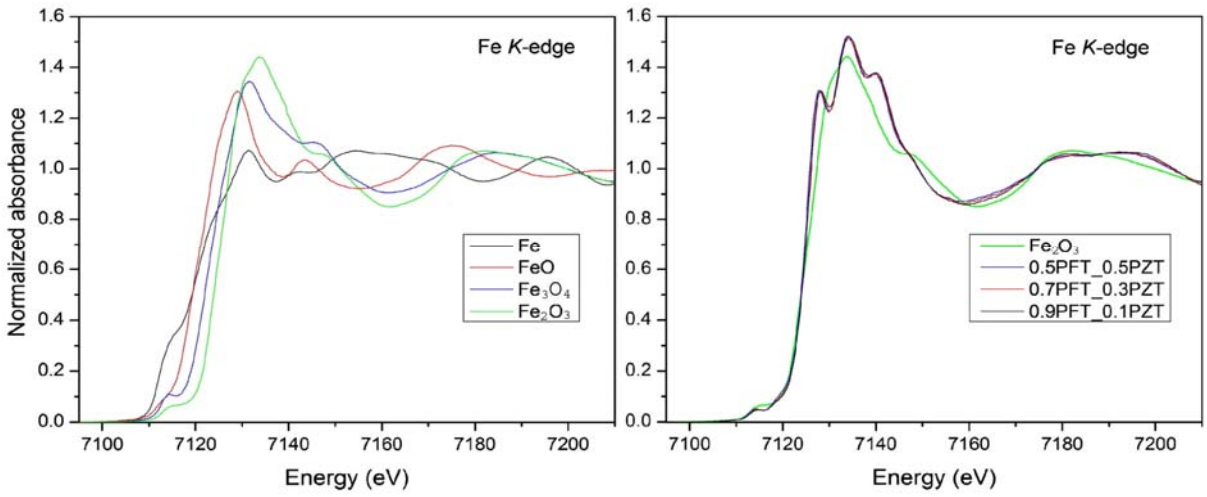
จากรูปที่ 9 จะเห็นได้ว่าเซรามิกที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูง โดยไม่ปรากฏเฟสของสารแปลกปลอมให้เห็น นอกจากนี้เซรามิกที่ได้มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะแตกต่างจากข้อมูลที่ได้จากผงอย่างเห็นได้ชัด เซรามิกที่องค์ประกอบ x = 0.1-0.3 (กรอบสีน้ำเงิน) นั้นจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สอดคล้องกับข้อมูลของสาร PFT สูตร $Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 15-416 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์ และสำหรับเซรามิกที่องค์ประกอบ x มากกว่า 0.3 นั้นจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ผสมกันระหว่างโครงสร้างคิวบิกของสาร PFT และโครงสร้างรอมโบฮีดรัล-เททระโกนอลของสาร PZT ซึ่งคาดว่าปริมาณ PZT ที่ x = 0.3 นั้นน่าจะเป็นปริมาณที่เหมาะสมที่ทำให้ PZT สามารถเข้าไปในโครงสร้างของสาร PFT ได้ นอกจากนี้เมื่อปริมาณของ PZT มีมากขึ้น รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ {211} และ {220} จะเริ่มกว้างขึ้นบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของสารในระบบนี้ (กรอบสีแดง)



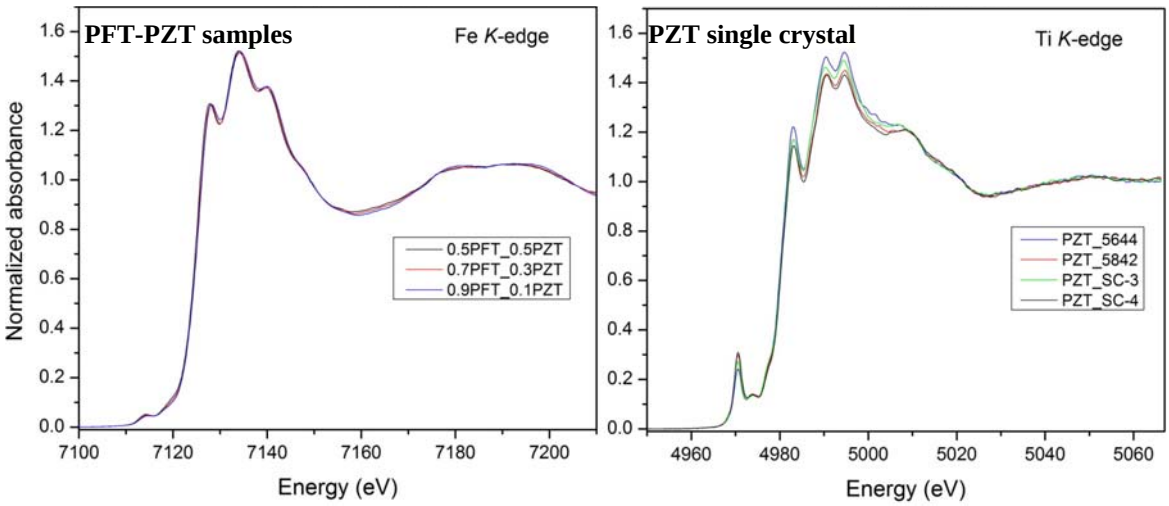
รูปที่ 9 แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PZT-PFT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C นาน 2 ชั่วโมง

4.1.4.2 ผลการตรวจสอบ local structure ของเซรามิก PZT-PFT ด้วยเทคนิค XANES

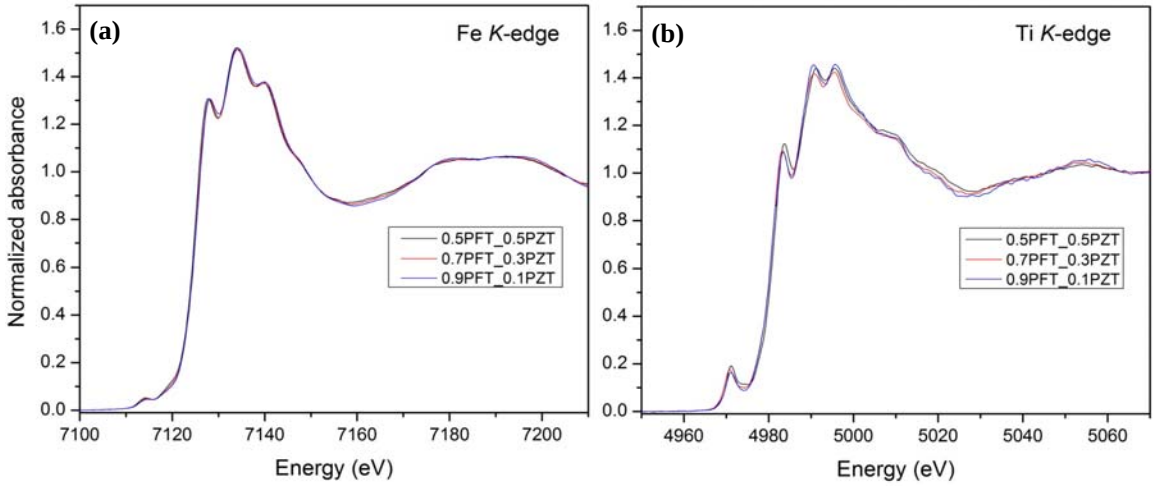
สเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XANES ของ PZT-PFT เมื่อ x = 0.1, 0.3 and 0.5 แสดงในรูปที่ 10-12 โดยสเปกตรัมทั้งหมดเป็นการเทียบกับสารมาตรฐาน ซึ่งในที่นี้คือ FeO (Fe^{2+}), Fe_2O_3 (Fe^{3+}) และ Fe_3O_4 (mixed Fe^{2+} and Fe^{3+}) สำหรับการวิเคราะห์ Fe K-edge และผลึกเชิงดี่ยว PZT สำหรับการวิเคราะห์ Ti K-edge ผลที่ได้จากเทคนิค XANES นั้นจะช่วยสนับสนุนผลการวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างที่ได้จากเทคนิค XRD ในรูปที่ 10 แสดงสเปกตรัมของ PZT-PFT เทียบกับสารมาตรฐานเพื่อหาค่าประจุของ Fe ที่อยู่ในระบบ พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของเซรามิกทั้ง 3 มีค่า 7133 eV ซึ่งใกล้เคียงกับค่าพลังงานของสารมาตรฐาน Fe_2O_3 ทำให้ทราบว่า Fe ที่อยู่ในสารระบบนี้มีประจุเท่ากับ +3 และลักษณะของเส้นสเปกตรัมจากตัวอย่างทั้ง 3 ยังคล้ายคลึงกันมากนั่นแสดงว่า PZT ไม่ได้ส่งผลต่อค่าประจุของสาร PFT ดังแสดงในรูปที่ 11 นอกจากนี้ เส้นสเปกตรัมจากตัวอย่างยังคล้ายคลึงกันกับสเปกตรัมที่ได้จากการตรวจสอบTi K-edge ของผลึกเชิงเดี่ยว PZT ดังแสดงในรูปที่ 12 จากผลการทดสอบนี้บ่งชี้ว่าตำแหน่งโครงสร้างของ Fe และ Ti ในระบบเหมือนกันทำให้เกิดการแทนที่ของอะตอมทั้งสองนี้ในโครงสร้าง



รูปที่ 10 สเปกตรัม Fe K-edge ของเซรามิก PFT–PZT เทียบกับสเปกตรัม Fe K-edge ของสารมาตรฐาน Fe, FeO, Fe_2O_3 และ Fe_3O_4



รูปที่ 11 สเปกตรัม Fe K-edge ของเซรามิก PFT–PZT เทียบกับสเปกตรัม Ti K-edge ของผลึกเชิงเดี่ยว PZT

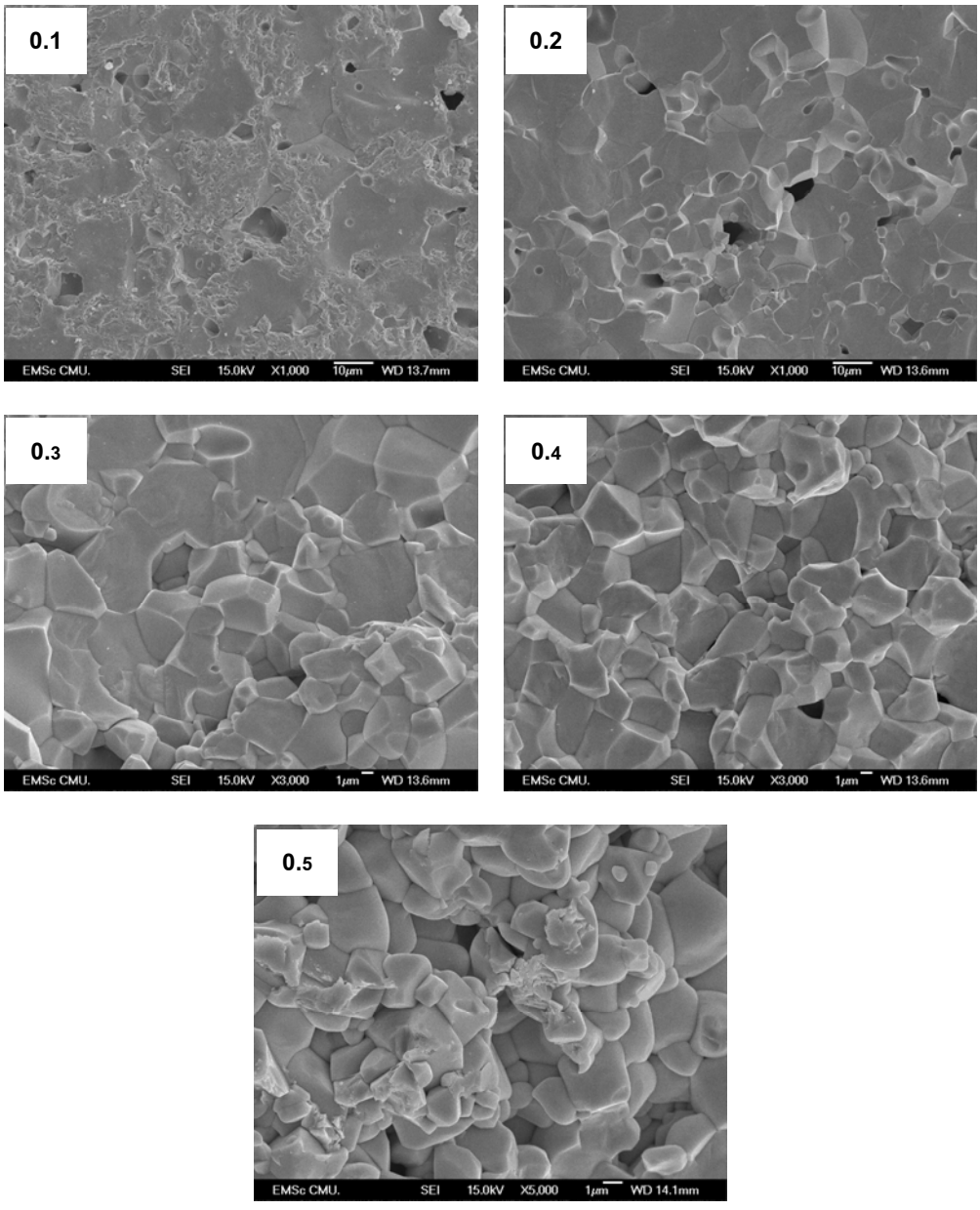


รูปที่ 12 (ก) สเปกตรัม Fe K-edge และ (ข) สเปกตรัม Ti K-edge ของเซรามิก PZT-PFT

4.1.4.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PZT-PFT ด้วยเทคนิค SEM

ตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาค โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของชิ้นงานเซรามิกในระบบ *x*PZT-(1-*x*)PFT โดยที่ x = 0.1-0.5 พบว่าได้ผลดังแสดงในรูปที่ 13 ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM ของบริเวณรอยแตก (fracture) เพื่อเป็นการเพิ่มข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะการเกาะตัวกัน (pack) ของเกรนว่ามีลักษณะเป็นอย่างไร มีความหนาแน่นและทาบสนิทกันเพียงไร รวมถึงลักษณะและปริมาณของความพรุนที่เกิดขึ้นภายในเนื้อสารด้วย ซึ่งจากรูปจะเห็นได้ว่าเซรามิกมีโครงสร้างจุลภาคที่แตกต่างกันในแต่ละอัตราส่วน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในเซรามิกที่มีปริมาณ x = 0.1

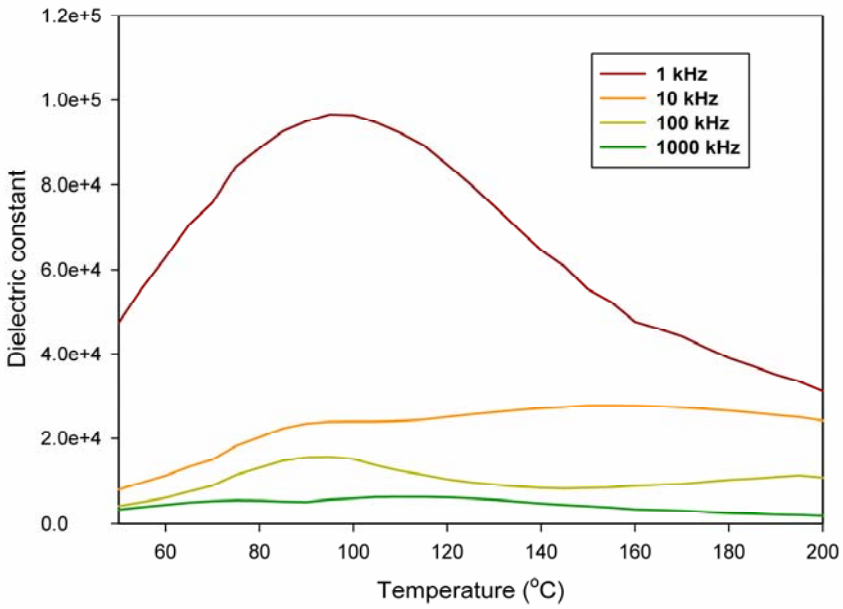
ไม่สามารถเห็นรายละเอียดการเกาะตัวกันของเกรน ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าอุณหภูมิซินเตอร์สูงเกินไป เนื่องจากสาร PFT มีอุณหภูมิหลอมเหลวที่ต่ำกว่า PZT มาก ทำให้มีเฟสของเหลวเกิดขึ้นในขณะทำการเผา แต่เมื่อปริมาณของ PZT เพิ่มขึ้นจะเริ่มเห็นการเกาะตัวกันของเกรนชัดเจนขึ้น และจะเห็นได้ว่ามีความแน่นตัวมากขึ้นทำให้มีรูพรุนปรากฏอยู่เพียงเล็กน้อยเท่านั้น นอกจากนี้ เมื่อเปรียบเทียบเซรามิกที่สัดส่วน 0.1PZT-0.9PFT และ 0.5PZT-0.5PFT พบว่ารอยแตกระหว่างเกรนของเซรามิก 0.1PZT-0.9PFT นั้น เป็นแบบ transgranular หรือรอยแตกที่ผ่านเนื้อเกรน ส่วนเซรามิก 0.5PZT-0.5PFT จะเป็นแบบ intergranular หรือรอยแตกที่ผ่านระหว่างขอบเกรน



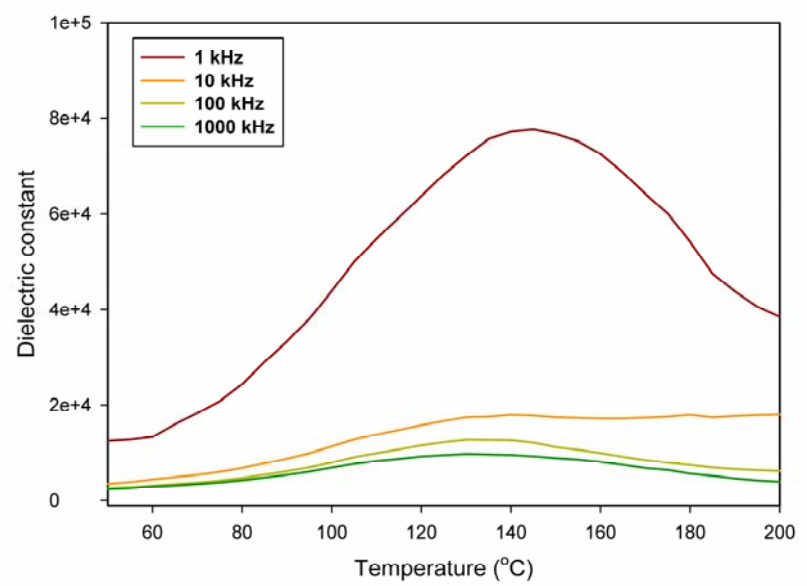
รูปที่ 13 ภาพถ่าย SEM ของรอยแตก (fracture) ของเซรามิก PZT-PFT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1200 °C

4.1.4.4 ผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ PZT-PFT

เซรามิก 0.3PZT-0.7PFTa และ 0.4PZT-0.6PFT เมื่อนำมาทำการศึกษาศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกที่ความถี่ในช่วง 1 kHz ถึง 1000 kHz ที่อุณหภูมิ 50 ถึง 200 °ซ โดยใช้เครื่อง LCR meter พบว่าได้ผลดังรูปที่ 14 และ 15 โดยทั่วไปพฤติกรรมของสารเซรามิกในระบบนี้จะคล้ายคลึงกับสาร PMN คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะขึ้นอยู่กับค่าความถี่ที่ใช้วัด หรือที่เรียกว่ามีพฤติกรรมแบบรีแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กทริก ในขณะที่เมื่อเพิ่มปริมาณสาร PZT ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลง แต่ลักษณะกราฟของเซรามิกทั้งสองอัตราส่วนมีความคล้ายคลึงกันคือมีความกว้างของกราฟที่กว้าง แสดงว่าอิทธิพลของสาร PZT ไม่ได้ส่งผลต่อพฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกของสาร PFT เนื่องจากว่าสาร PZT นั้นมีพฤติกรรมเป็นแบบเฟร์โรอิเล็กทริกปกติ ลักษณะของกราฟที่ได้จะต้องแคบลงเมื่อปริมาณของ PZT สูงขึ้น แต่ในงานวิจัยนี้ แนวโน้มของกราฟทั้งสองเหมือนกัน ซึ่งอาจต้องทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในอัตราส่วนอื่นๆ เพิ่มเติมเพื่อได้ข้อมูลที่ชัดเจนขึ้น



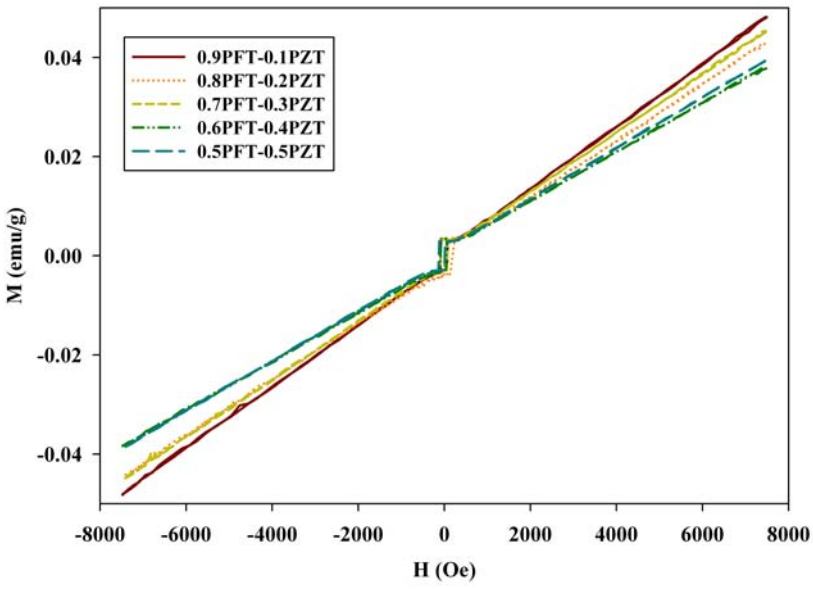
รูปที่ 14 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.3PZT-0.7PFT เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ต่างๆ



รูปที่ 15 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.4PZT-0.6PFT เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ต่างๆ

4.1.4.5 ผลการตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กของเซรามิกในระบบ PZT-PFT

ผลการตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กของเซรามิกในระบบ PZT-PFT ดังแสดงในรูปที่ 16 เซรามิกทุกอัตราส่วนมีลักษณะเป็น square saturated magnetization loops ค่าแม่เหล็กอิ่มตัวมีค่าคล้ายคลึงกับเซรามิกในระบบ BF–BMT–PT และมีค่าแม่เหล็กคงค้างต่ำกว่า PFT บริสุทธิ์ เนื่องจาก PZT ที่เติมลงไปไม่มีสมบัติแม่เหล็ก และการแทนที่ของ Ti ในระบบทำให้เกิดเฟสที่เรียกว่าแอนติเฟร์โรอิกขึ้น

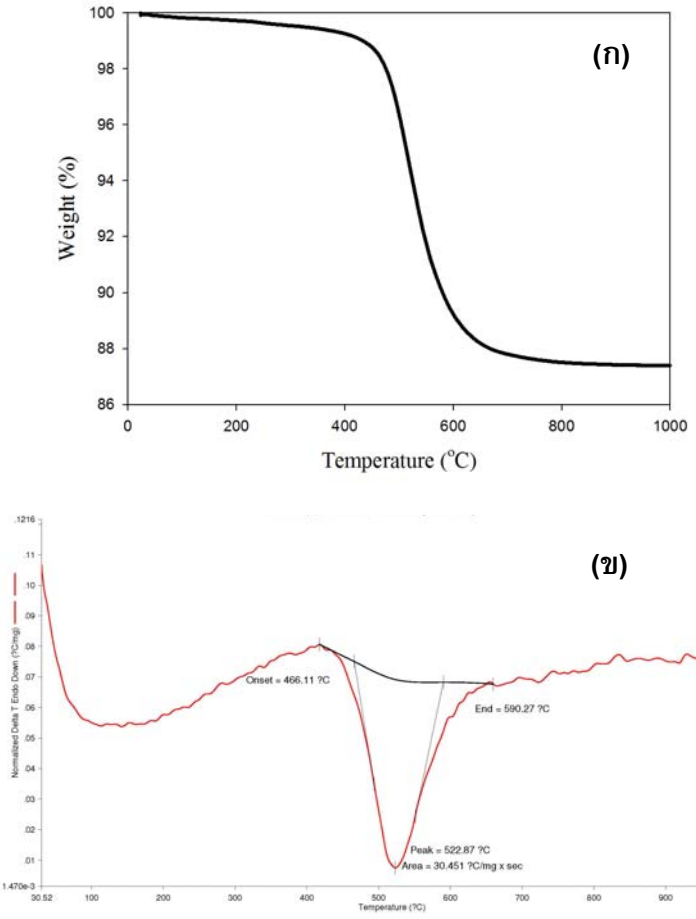


รูปที่ 16 วงวนแม่เหล็กของเซรามิก PZT-PFT

4.2 ผลการตรวจสอบวัสดุจีโอพอลิเมอร์

4.2.1 ผลการตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและทางเคมีเนื่องด้วยความร้อนของดินขาวระนอง

จากการตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและทางเคมีเนื่องด้วยความร้อนด้วยเทคนิค DTA และ TG ของดินขาวระนอง ในช่วงอุณหภูมิเผา 25-1000 °C อัตราการให้ความร้อน 10 °C ต่อนาที ระยะเวลาในการเผา 2 ชั่วโมง เบ้าใส่ตัวอย่าง (Crucible) เป็นอะลูมินา และมีสารมาตรฐานอ้างอิงเป็นผงอะลูมินา ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 17 จากรูปพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 460-590 °C ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของอะลูมินาในโครงสร้างของเกาลิน ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จาก TG โดยจะพบว่าสารมีการสูญเสียน้ำหนักที่เห็นได้ชัดในช่วงอุณหภูมิ 400-600 °C นอกจากช่วงอุณหภูมินี้แล้วไม่พบการเปลี่ยนแปลงแบบคายความร้อนที่ชัดเจนสาหรับดินขาวระนอง ดังนั้นจึงเลือกช่วงอุณหภูมิเผาดินขาวเป็นช่วงอุณหภูมิเดียวกันกับที่ได้จากการเปลี่ยนแปลง



รูปที่ 17 การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและทางความร้อนของดินขาวระนอง

4.2.2 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของเมตาเกาลิน

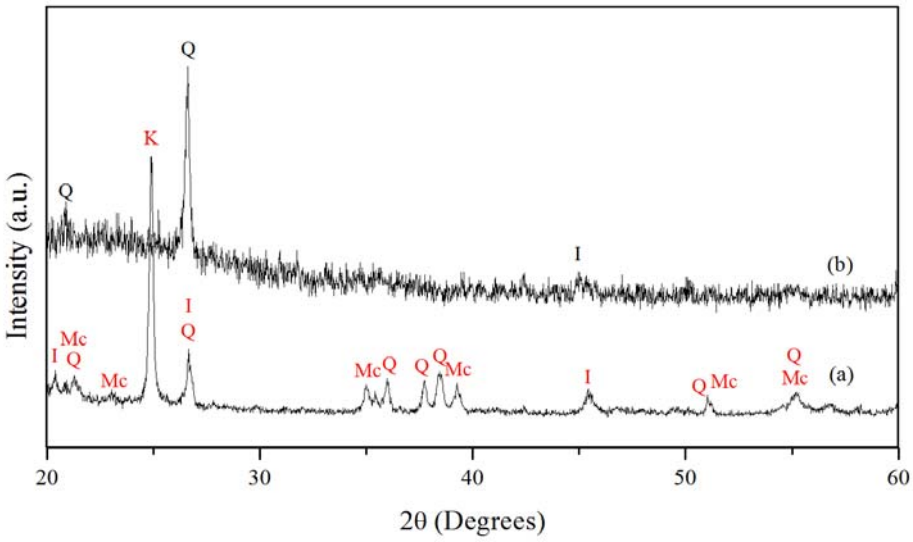
ศึกษาองค์ประกอบทางเคมี (XRF) ของเมตาเกาลินหรือดินขาวที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 750 ^{o}C นาน 6 ชั่วโมง ด้วยเครื่องเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนต์ ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 1 จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีทำให้ทราบชนิดและปริมาณของออกไซด์ที่มีอยู่ในเมตาเกาลิน โดยพบว่าองค์ประกอบหลักทางเคมีของเมตาเกาลินคือ SiO_2 และ Al_2O_3 ซึ่งสามารถเป็นแหล่งซิลิกาและอะลูมินาให้แก่ระบบได้

ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของเมตาเกาลิน

องค์ประกอบทางเคมี	**ร้อยละโดยมวล**
SiO_2	53.423
Al_2O_3	43.062
Fe_2O_3	1.485
K_2O	1.474
Na_2O	0.050
TiO_2	0.053
P_2O_5	0.052
MnO	0.051
CaO	0.017
MgO	< 0.01
Loss on ignition	0.32

4.2.2 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางแร่ของวัตถุดิบ

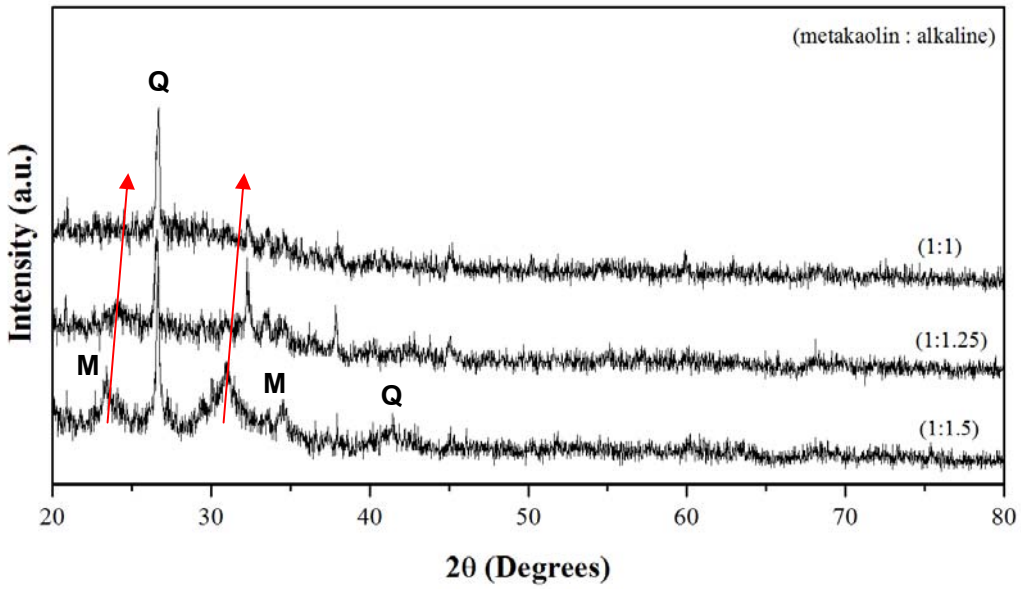
จากรูปที่ 18 เป็นผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางแร่ของดินขาวระนอง (ก) และเมตาเกาลิน (ข) โดยเมตาเกาลินได้จากการเผาดินขาวระนองที่อุณหภูมิ 750 °C นาน 6 ชั่วโมง พบว่าดินขาวระนองก่อนเผามีความเป็นผลึกสูง ซึ่งประกอบด้วยแร่อิลไลต์ (Illite), เกาลินไนต์ (Kaolinite), ไมโครไคน์ และควอตซ์ หลังจากเผาแล้วพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางแร่ โดยไม่พบแร่เกาลินไนต์และไมโครไคน์ นอกจากนี้ยังเกิดส่วนที่เป็นอสัณฐานด้วย



รูปที่ 18 รูปแบบการเลี้ยวเบนของ (ก) ดินขาวระนอง และ (ข) เมตาเกาลิน โดยที่ Mc คือ ไมโครไคน์ ($KAlSiO_8$), Q คือ ควอตซ์ (SiO_2), I คือ อิลไลต์ $(K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ และ K คือ เกาลิน $(Al_2Si_2O_5(OH)_2)$

4.2.3 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางแร่ของวัสดุจีโอพอลิเมอร์

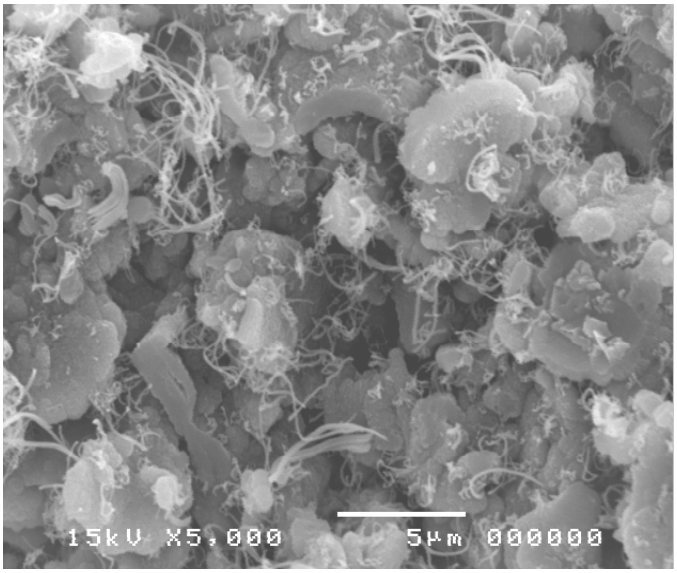
จากรูปที่ 19 เป็นผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางแร่ของวัสดุจีโอพอลิเมอร์ หลังจากที่ผ่านการบ่มที่อุณหภูมิ 60 °C นาน 72 ชั่วโมง โดยใช้อัตราส่วนของของแข็งต่อสารละลายเป็น 1:1 1:1.25 และ 1:1.5 พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มีความคล้ายคลึงกันในทุกอัตราส่วน และปริมาณของสารละลายที่ผสมลงไปก็มีบทบาทสำคัญต่อการเกิดโครงสร้างอสัณฐานของจีโอพอลิเมอร์อย่างเห็นได้ชัด โดยเมื่ออัตราส่วนของสารละลายมากขึ้น โครงสร้างจะแสดงความเป็นอสัณฐานมากขึ้น ในขณะที่อัตราส่วนของสารละลายน้อยจะมีความเป็นผลึกของควอตซ์และมัลไลต์ที่เกิดจากเมตาเกาลิน และถึงแม้ว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนจะคล้ายกันแต่จะเกิดการเลื่อนของพีคที่มุมประมาณ 23° และ 32° ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีความบิดเบี้ยวของโครงสร้างเนื่องจากเฟสอสัณฐาน



รูปที่ 19 รูปแบบการเลี้ยวเบนของจีโอพอลิเมอร์ที่อัตราส่วนของของแข็งและสารละลายแตกต่างกัน โดย Q คือ ควอตซ์ และ M คือ มัลไลต์

4.2.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของวัสดุจีโอพอลิเมอร์

รูปที่ 20 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของจีโอพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากส่วนผสมระหว่างเมตาเกาลิน โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 10 M และโซเดียมซิลิเกต หลังจากการผสมและหล่อแบบตัวอย่างถูกทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนทำการบ่มร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 72 ชั่วโมง หรือ 3 วัน ซึ่งเห็นได้จากภาพถ่ายโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แสดงให้เห็นว่าอนุภาคของเมตาเกาลินและผลึกของโซเดียมซิลิเกตหลงเหลือจากการทำปฏิกิริยาอยู่ภายในเพสต์จำนวนมาก เนื่องจากอนุภาคที่ใช้มีขนาดใหญ่ ทำให้ถูกชะละลายด้วยด่างได้น้อยและเกิดปฏิกิริยาได้ไม่ดีเท่ากับอนุภาคขนาดเล็ก ดังนั้นโครงสร้างของจีโอพอลิเมอร์จึงไม่มีความแน่นตัวหรือเป็นเนื้อเดียวกัน นอกจากนี้ยังเกิดโครงสร้างที่เป็นเส้นใยเกาะบริเวณรอบๆ อนุภาคของจีโอพอลิเมอร์อีกด้วย

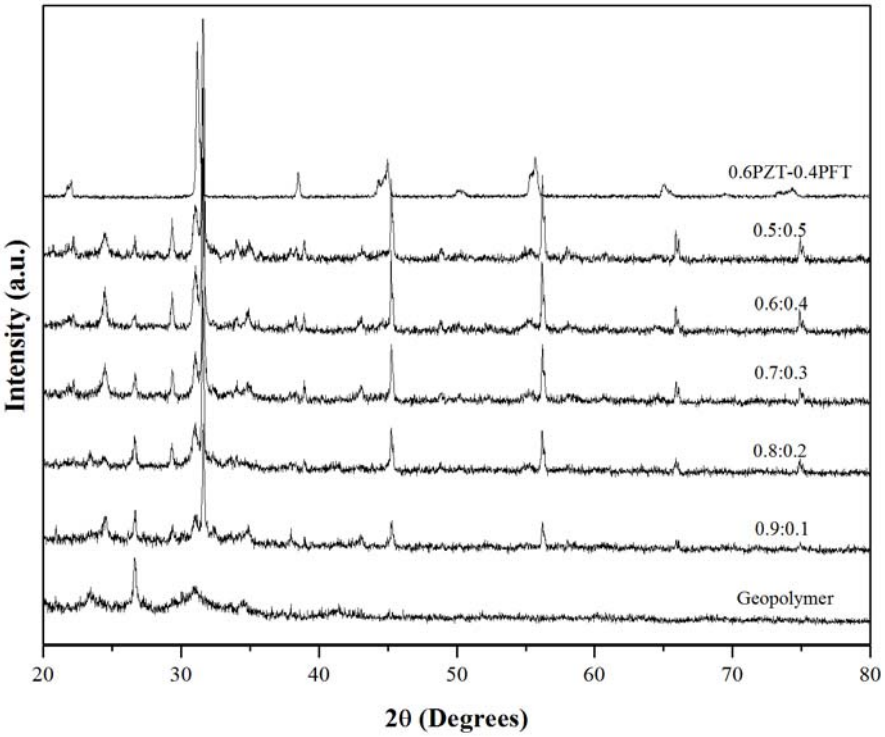


รูปที่ 20 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุจีโอพอลิเมอร์

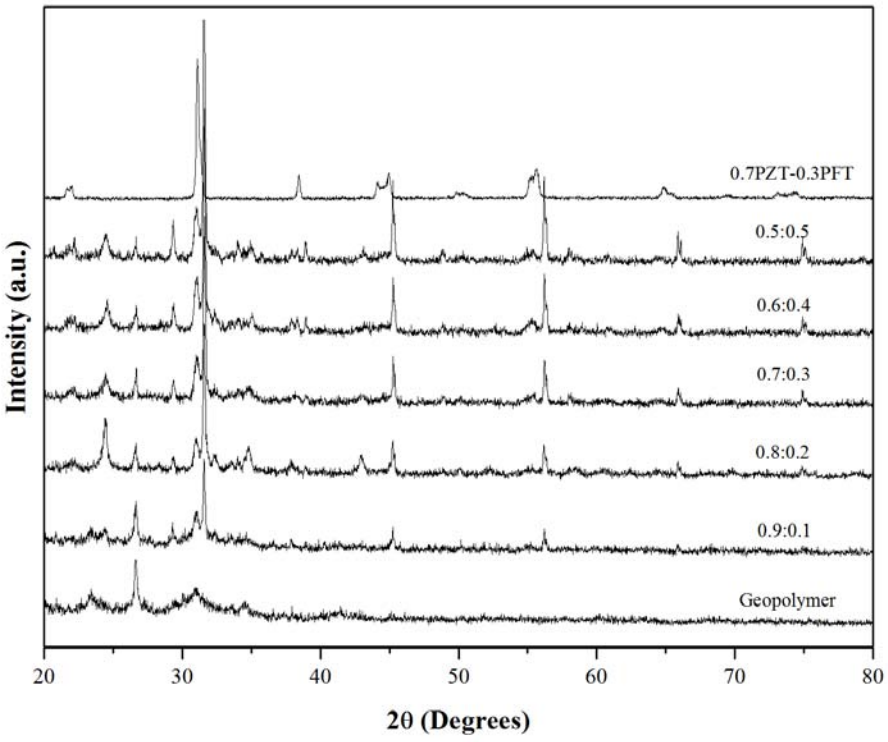
4.3 ผลการตรวจสอบวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-มัลติเฟร์โรอิก

4.3.1 ผลการตรวจสอบเฟสของวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-มัลติเฟร์โรอิก

จากการเตรียมวัสดุผสมด้วยการขึ้นรูปแบบ 3-0 และผ่านปฏิกิริยาจีโพลีเมอร์ของเมตาเกาลิน โดยการนำไปบ่มในเตาอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 วัน เพื่อช่วยในการแข็งตัวของวัสดุผสมแล้ว จากนั้นก็นำวัสดุผสมในอัตราส่วนต่างๆ มาอบเพื่อไล่ความชื้นและนำมาบดให้ละเอียดก่อนนำมาตรวจสอบเฟสของผงวัสดุผสมที่ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แสดงดังรูปที่ 21 และ 22 จากรูปที่ 21 ได้จากการเตรียมวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-(0.6PZT-0.4PFT) พบว่าเกิดการรวมกันระหว่างเฟสของจีโอโพลีเมอร์และ 0.6PZT-0.4PFT ซึ่งการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นจะสังเกตเห็นพีคของ 0.6PZT-0.4PFT ชัดเจนกว่าพีคของจีโอโพลิเมอร์ โดยเฉพาะที่มีอัตราส่วนผสมของ 0.6PZT-0.4PFT ที่มากขึ้นเนื่องจากโครงสร้างของ 0.6PZT-0.4PFT เป็นผลึกซึ่งจะมีความเด่นกว่าโครงสร้างของจีโอโพลีเมอร์ที่เป็นอสัณฐาน ซึ่งลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-(0.7PZT-0.3PFT) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 22 ก็มีความคล้ายคลึงกันรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในรูปที่ 21



รูปที่ 21 รูปแบบการเลี้ยวเบนของวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-มัลติเฟร์โรอิก โดยสารมัลติเฟร์โรอิกอยู่ในระบบ 0.6PZT-0.4PFT

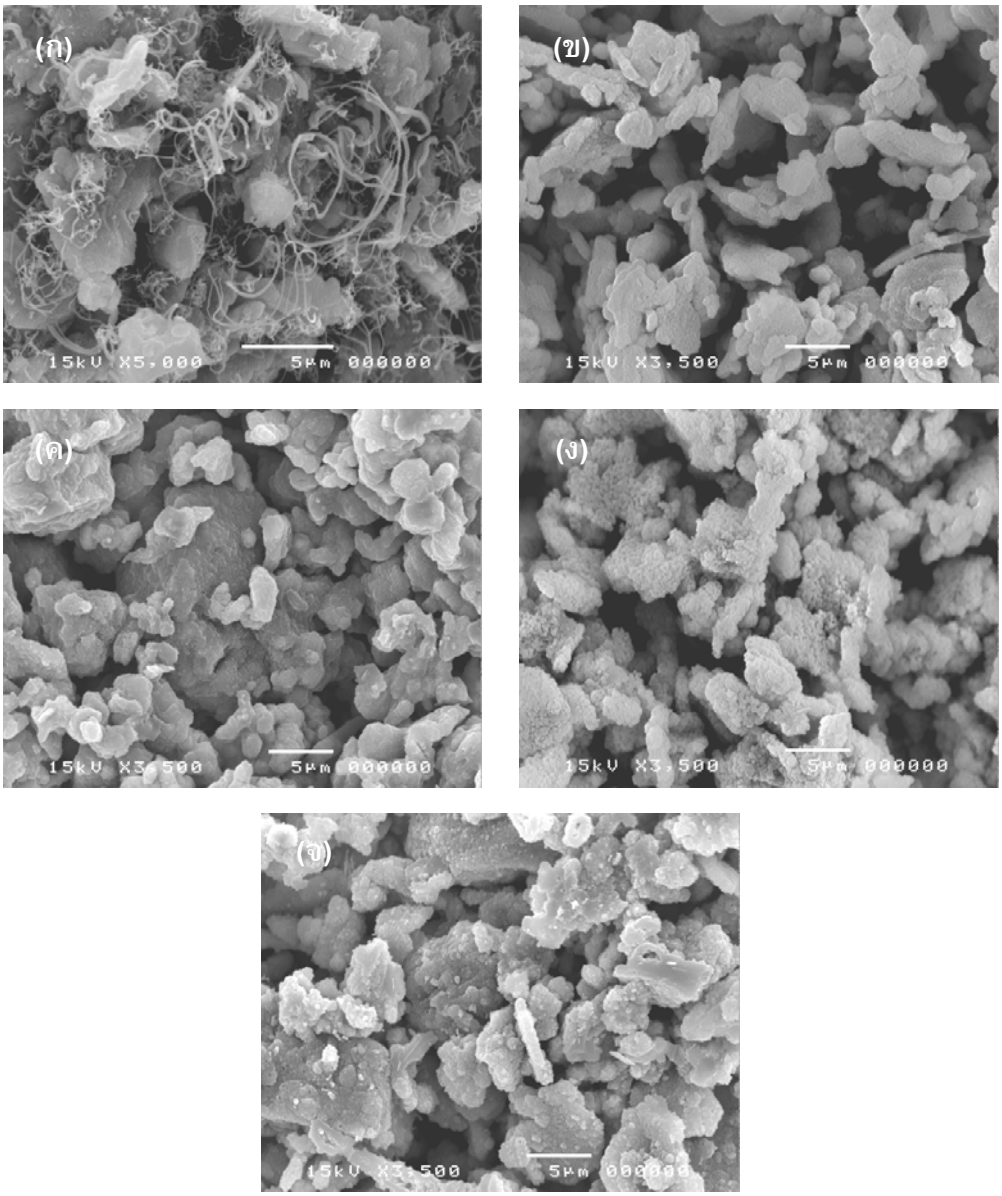


รูปที่ 22 รูปแบบการเลี้ยวเบนของวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-มัลติเฟร์โรอิก โดยสารมัลติเฟร์โรอิกอยู่ในระบบ 0.7PZT-0.3PFT

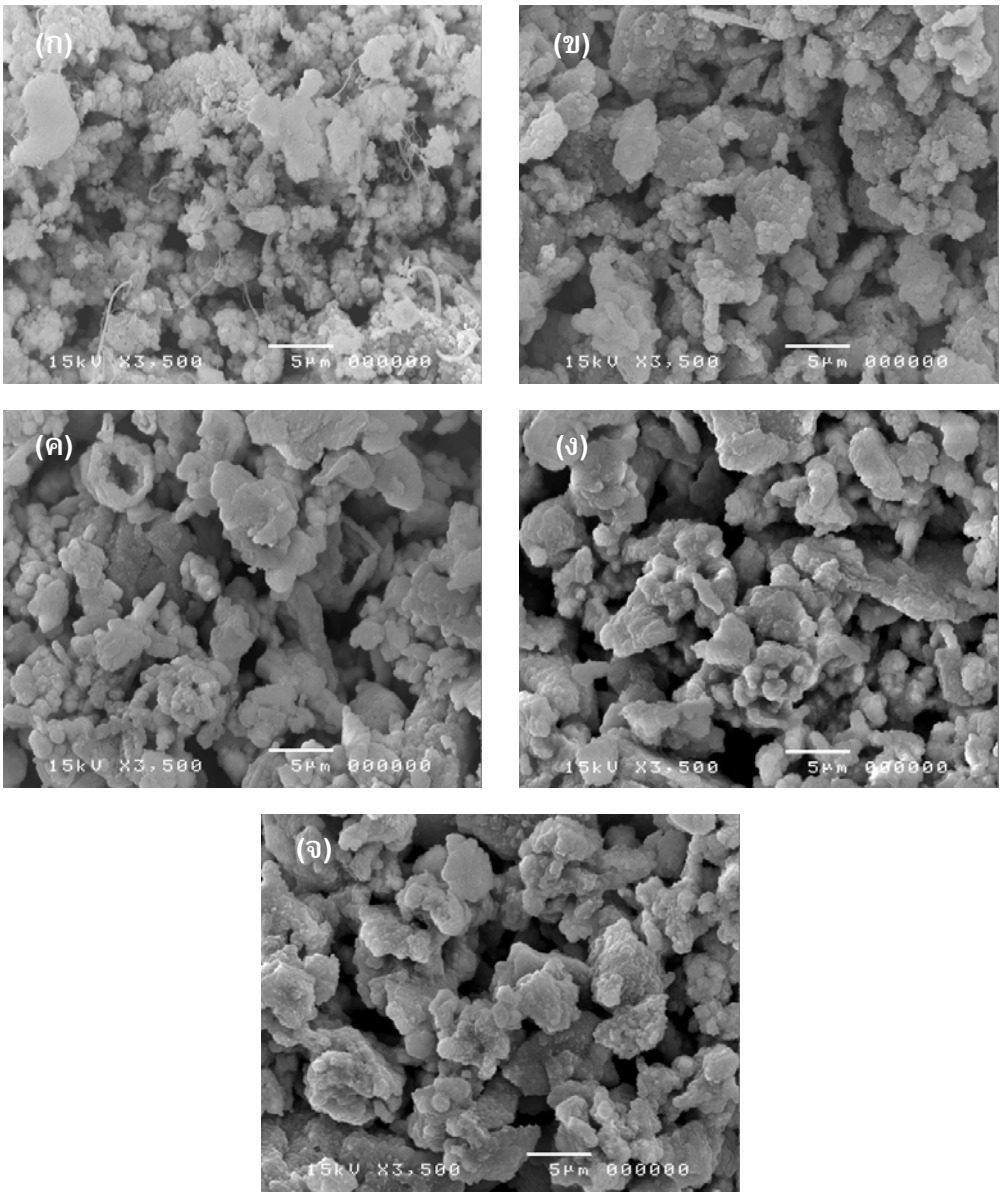
4.3.2 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-มัลติเฟร์โรอิก

จากรูปที่ 23 เป็นภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-(0.6PZT-0.4PFT) ที่อัตราส่วนแตกต่างกัน และผ่านการบ่มร้อนที่อุณหภูมิ 60 °C นาน 3 วัน จากรูปเห็นได้ว่าที่อัตราส่วนของจีโอพอลิเมอร์-(0.6PZT-0.4PFT) เป็น 90:10 มีโครงสร้างจุลภาคที่แตกต่างจากอัตราส่วนอื่นๆ อย่างชัดเจน เนื่องจากจะมีโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นเส้นใยเกิดขึ้นรอบๆ จีโอพอลิเมอร์ ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างของจีโอพอลิเมอร์เพียงอย่างเดียว อาจเป็นไปได้ว่าปริมาณของ 0.6PZT-0.4PFT ที่ใส่ลงไปมีปริมาณน้อย จึงไม่ส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคของวัสดุผสมที่ได้ ในขณะที่โครงสร้างจุลภาคของวัสดุผสม โดยที่อัตราส่วนของจีโอพอลิเมอร์-(0.6PZT-0.4PFT) เป็น 80:20 มีลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคเป็นแผ่นรูปร่างไม่แน่นอน และมีความแน่นตัวน้อย ส่วนวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-(0.6PZT-0.4PFT) ที่อัตราส่วนผสมอื่นๆ จะมีลักษณะที่คล้ายคลึงกัน โดยมีลักษณะเป็นทรงกลมขนาดใหญ่และมีทรงกลมขนาดเล็กๆ ปกคลุมบนผิวของจีโอพอลิเมอร์ และที่อัตราส่วน 60:40 และ 50:50 จะเห็นลักษณะดังกล่าวได้ชัดเจน ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากการเติม 0.6PZT-0.4PFT ลงไป และที่อัตราส่วน 70:30 เป็นอัตราส่วนที่มีความแน่นตัวที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับค่ากำลังแรงอัดที่มีค่าสูงสุดด้วย

สำหรับรูปที่ 24 เป็นภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-(0.7PZT-0.3PFT) ที่อัตราส่วนแตกต่างกัน และผ่านการบ่มร้อนที่อุณหภูมิ 60 °C นาน 3 วันเช่นกัน จากภาพถ่ายจะเห็นได้ว่าที่อัตราส่วนของ 0.7PZT-0.3PFT มากกว่าร้อยละ 20 โดยมวลขึ้นไป ลักษณะโครงสร้างจุลภาคมีความคล้ายคลึงกันและสอดคล้องกับโครงสร้างจุลภาคของวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-(0.6PZT-0.4PFT) ที่อัตราส่วน 60:40 และ 50:50 คือมีลักษณะเป็นทรงกลมขนาดใหญ่และมีทรงกลมขนาดเล็กๆ ปกคลุม แต่อย่างไรก็ตาม ทุกอัตราส่วนผสมยังคงมีความพรุนตัวที่สูง ซึ่งอาจเกิดจากการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของจีโอพอลิเมอร์ที่ไม่สมบูรณ์จากการเติมสารมัลติเฟร์โรอิกลงไป ในขณะที่อัตราส่วนผสม 90:10 มีลักษณะโครงสร้างที่แตกต่างออกไป โดยอนุภาคมีขนาดเล็กและมีความหนาแน่นสูง และมีเส้นใยเกิดขึ้นรอบๆ อนุภาค แต่มีปริมาณที่น้อยกว่าเมื่อเทียบกับวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-(0.6PZT-0.4PFT) ในอัตราส่วนเดียวกัน



รูปที่ 23 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-มัลติเฟร์โรอิก โดยสารมัลติเฟร์โรอิกอยู่ในระบบ 0.6PZT-0.4PFT โดยที่อัตราส่วน (ก) 90:10 (ข) 80:20 (ค) 70:30 (ง) 60:40 และ (จ) 50:50

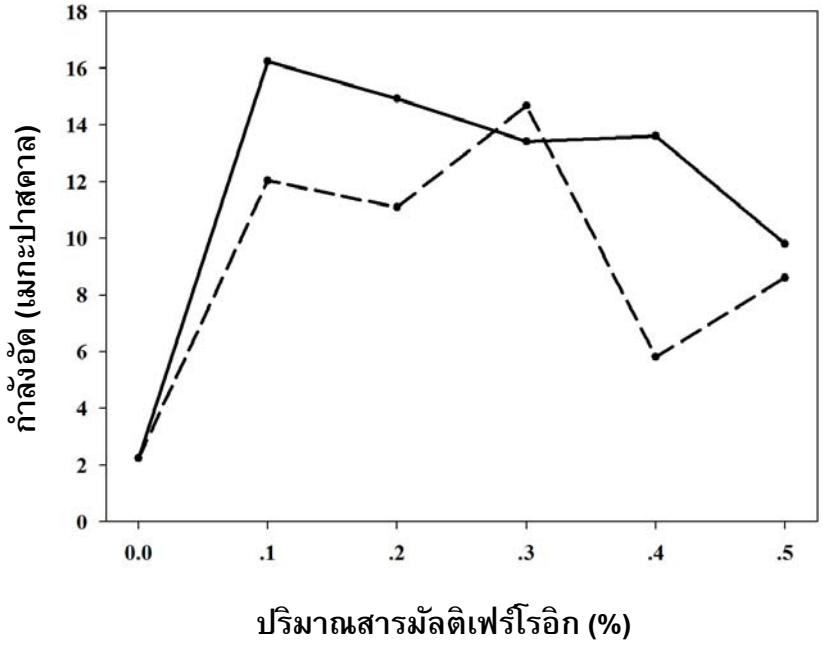


รูปที่ 24 โครงสร้างจุลภาคของวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-มัลติเฟร์โรอิก โดยสารมัลติเฟร์โรอิกอยู่ในระบบ 0.7PZT-0.3PFT

4.3.3 ผลการตรวจสอบสมบัติเชิงกลของวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-มัลติเฟร์โรอิก

รูปที่ 25 แสดงค่ากำลังอัดของวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-มัลติเฟร์โรอิกทั้ง 2 ระบบ ที่อัตราส่วนต่างๆกัน ผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่าการใช้สารมัลติเฟร์โรอิกผสมลงไปในการผลิตจีโอพอลิเมอร์ให้ค่ากำลังอัดที่สูงกว่าจีโอพอลิเมอร์ปกติเพียงอย่างเดียว โดยค่ากำลังอัดสูงสุดที่ทดสอบได้คือ 16.25 เมกพปาสคาล ที่ปริมาณ 0.7PZT-0.3PFT ร้อยละ 10 สำหรับในระบบ 0.6PZT-0.4PFT อัตราส่วนที่ให้ค่ากำลังอัดมากที่สุดคือ ร้อยละ 30 จะได้ค่ากำลังอัดที่ 14.68 เมกะปาสคาล แต่อย่างไรก็ตามค่าที่ได้ก็ยังไม่สูงมากนัก ซึ่งอาจเกิดจากการสารมัลติเฟร์โรอิกไม่มีองค์ประกอบทางเคมีที่เป็น SiO_2 หรือ Al_2O_3 เลย จึงอาจไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของจีโอพอลิเมอร์ทำให้เกิดได้ไม่

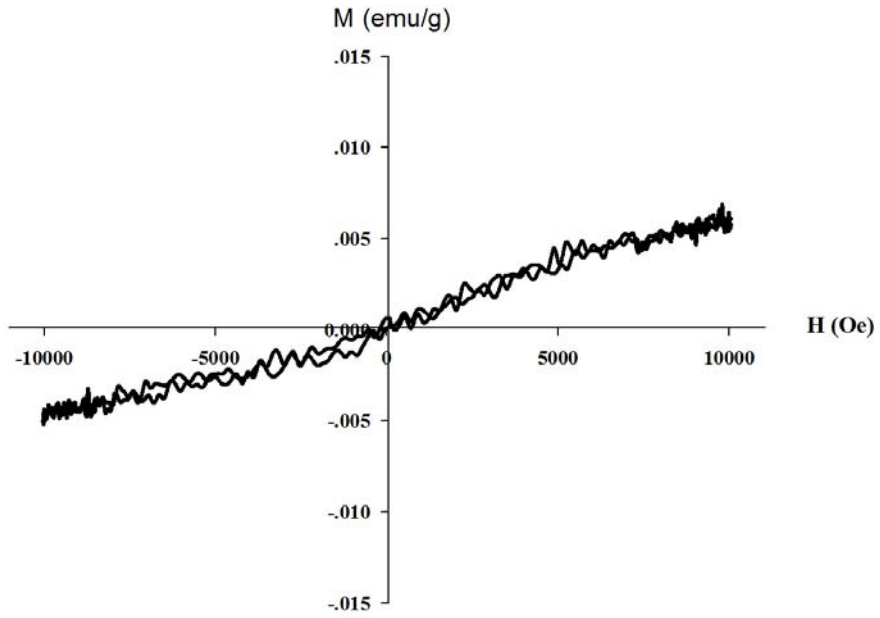
สมบูรณ์ แต่การที่ค่ากำลังอัดของวัสดุผสมมีค่ามากกว่าจีโอพอลิเมอร์เพียงอย่างเดียว อาจเนื่องมาจากการที่อนุภาคของสารมัลติเฟร์โรอิกเข้าไปกระจายตัวอยู่ในช่องว่างของจีโอพอลิเมอร์ ความพรุนตัวจึงลดลง ทำให้รับแรงกระทำได้ดีมากขึ้น



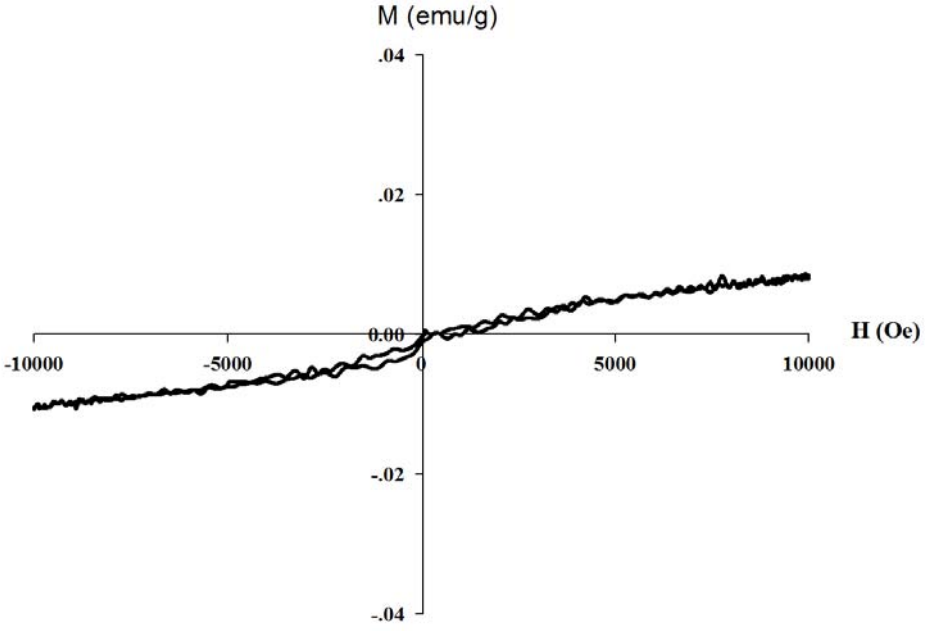
รูปที่ 25 เปรียบเทียบกำลังอัดของวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-มัลติเฟร์โรอิก โดยเส้นประเป็นสารมัลติเฟร์โรอิกในระบบ 0.6PZT-0.4PFT และเส้นทึบเป็นสารมัลติเฟร์โรอิกในระบบ 0.7PZT-0.3PFT

4.3.4 ผลการตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กของวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-มัลติเฟร์โรอิก

เมื่อนำวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์-มัลติเฟร์โรอิกทั้ง 2 ระบบมาตรวจสอบ M–H hysteresis loops โดยใช้สนามแม่เหล็กประมาณ 10000 Oe และเลือกวัสดุผสมที่มีค่ากำลังอัดสูงสุดในแต่ละระบบมาทำการวัด พบว่าได้ผลดังแสดงในรูปที่ 26 และ 27 ซึ่ง M–H hysteresis loops ที่ได้แสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กเป็นแบบ paramagnetic เนื่องจากไม่มีการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพแม่เหล็กตามสนามแม่เหล็กที่ให้เข้าไป ซึ่งจีโอพอลิเมอร์เป็นวัสดุที่ไม่มีสมบัติแม่เหล็ก รวมทั้งในระบบ PZT-PFT ที่เติมลงไปนั้น สาร PZT ก็เป็นสารที่ไม่มีสมบัติแม่เหล็ก และการแทนที่ของ Ti ในระบบทำให้เกิดเฟสที่เรียกว่าแอนติเฟร์โรอิกขึ้น เมื่อนำสารที่ไม่มีสมบัติแม่เหล็กมารวมกับสารที่แสดงความเป็นแอนติเฟร์โรอิก เมื่อให้สนามแม่เหล็กเข้าไปวัสดุผสมจึงไม่สามารถแสดงสมบัติแม่เหล็กได้



รูปที่ 26 วงวนฮีสเทอรีซีสของวัสดุผสม 0.9จีโอพอลิเมอร์-0.1(0.6PZT-0.4PFT)



รูปที่ 27 วงวนฮีสเทอรีซีสของวัสดุผสม 0.7จีโอพอลิเมอร์-0.3(0.7PZT-0.3PFT)

5. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

จากการทดลองการประดิษฐ์และการหาลักษณะเฉพาะของวัสดุผสมจีโอพอลิเมอร์และมัลติเฟร์โรอิกที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

1) สามารถเตรียมสารมัลติเฟร์โรอิกในระบบ 0.6PZT-0.4PFT และ 0.7PZT-0.3PFT ได้จากการใช้ผงที่เตรียมได้ด้วยวิธีผสมออกไซด์ ซึ่งทั้งผงและเซรามิกของสารมัลติเฟร์โรอิกทั้ง 2 ระบบที่ได้จะมีเฟส โครงสร้างผลึก และโครงสร้างจุลภาคที่เปลี่ยนแปลงไปตามสัดส่วนองค์ประกอบระหว่างเฟส PZT และ PFT
2) สามารถเตรียมสารมัลติเฟร์โรอิกในระบบ 0.6PZT-0.4PFT และ 0.7PZT-0.3PFT มีพฤติกรรมทางแม่เหล็กเป็นแบบมีลักษณะเป็น square saturated magnetization loops ค่าแม่เหล็กอิ่มตัวมีค่าคล้ายคลึงกับเซรามิกในระบบ BF–BMT–PT และมีค่าแม่เหล็กคงค้างต่ำกว่า PFT บริสุทธิ์ เนื่องจาก PZT ที่เติมลงไปไม่มีสมบัติแม่เหล็ก และการแทนที่ของ Ti ในระบบทำให้เกิดเฟสที่เรียกว่าแอนติเฟร์โรอิกขึ้น
3) สามารถเตรียมวัสดุจีโอพอลิเมอร์ได้จากเมตาเกาลิน ผสมกับสารละลายโซเดียมซิลิเกตและสารละลายไฮดรอกไซด์เข้มข้น 10 โมลาร์ โดยอัตราส่วนของสารละลายโซเดียมซิลิเกตต่อสารละลายไฮดรอกไซด์เท่ากับ 1.23 และอัตราส่วนของแข็งต่อสารละลายเป็น 1:1.5 โดยมีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน
4) สามารถเตรียมวัสดุผสมในระบบจีโอพอลิเมอร์-(0.6PZT-0.4PFT) และจีโอพอลิเมอร์-(0.7PZT-0.3PFT) ได้ โดยการเกิดเฟสแสดงพีคของ PZT-PFT ได้ชัดเจนกว่าจีโอพอลิเมอร์ เนื่องจาก PZT-PFT มีความเป็นผลึกมากกว่า
5) วัสดุผสมที่เตรียมได้มีค่าการทนแรงอัด (กำลังอัด) ได้มากกว่าจีโอพอลิเมอร์เพียงอย่างเดียว
6) วัสดุผสมที่เตรียมได้แสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบ paramagnetic

6. ข้อเสนอแนะ

จากผลการทดลองที่ได้วิจัยพบว่ายังมีปัญหาและข้อสงสัยที่น่าสนใจอีกมากมายที่ต้องการศึกษาเพิ่มเติม และสมบัติอื่นๆ อีกมากมายของวัสดุผสมที่ศึกษา เช่น

1) ควรทดลองศึกษาการเตรียมสารมัลติเฟร์โรอิกในระบบอื่นๆ ที่แสดงค่าความเป็นแม่เหล็กสูง เนื่องจากผลการทดลองทำให้ทราบว่าสารในระบบ PZT-PFT มีค่าความเป็นแม่เหล็กไม่สูงมากนัก
2) การศึกษาถึงแบบการผสมอื่นๆ เช่น แบบ 1-3 2-2 หรือ 3-3 เป็นต้น ว่าจะมีผลต่อสมบัติหรือไม่ อย่างไร

7. เอกสารอ้างอิง

[1] Z.L. Wang and Z.C. Kang, *Functional and Smart Materials Structural Evolution and Structure Analysis*, New York, Plenum Press, 1998.

[2] J.F. Tressler, S. Alkoy, A. Dogan and R.E. Newnham, *Composites: Part A*. **30**, 477 (1999).

[3] J. Wolak, *IEEE Tran. Elec. Insul*. 28, 116 (1993).

[4] S. Aizawa, T. Kakizawa and M. Higasino, *Smart. Mats. Struct*. 7, 617 (1998).

[5] H.S. Tzou and A. Guran, *Structronics systems: Smart structures, Devices and systems (Parts I & II)*, Singapore, World Scientific, 1998.

[6] J. Davidovits, *J. Therm. Anal*. **37**, 1633 (1991).

[7] J.R. Van Wazer, *Inorg. Macromol*. *Rev*. **1**, 89 (1970).

[8] V.F.F. Barbosa and K.J.D. MacKenzie, *Mater. Res. Bull*. **38** (2) 319 (2003).

[9] F.F.B. Valeria and J.D.M. Kenneth, *Mater. Lett*. **57**, 1477 (2003).

[10] H. Xu and J.S.J. van Deventer, *Int. J. Miner. Proc*. **59** (3), 247 (2000).

[11] W.M. Kriven, J.L. Bell and M. Gordon, *Ceram. Trans*. **153**, 227 (2003).

[12] N. Lampis, P. Sciau and A. G. Lehmann, J. Phys.:Condens. Matter. **12**, 2367, (2000).

[13] C. Michel, J. M. Moreau, G. D. Achenbach, R. Gerson and W.J. James, *Solid State Commun*., 7, 701 (1969).

[14] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya and N.N. Krainik, *Sov. Phys. Solid State*, 2, 2651 (1961).

[15] Ashok Kumar, I. Rivera, R. S. Katiyar, and J. F. Scott, *Appl. Phys. Lett*., 92, 132913 (2008).

[16] B.-J. Fang, C.-L. Ding, W. Liu, L.-Q. Li, L. Tang, *Eur. Phys. J. Appl. Phys*., 45, 20302 (2009).

[17] M. Yokosuka, *Jpn. J. Appl. Phys*., 38, 5488 (1999).

[18] N. Lampis, P. Sciau and A. G. Lehmann, *J. Phys. Condens. Matter*., 12, 2367, (2000).

[19] W. Z. Zhu, A. Kholkin, P. Q. Mantas and J. L. Baptista, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 2029 (2000).

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

R. Wongmaneerung, J. Padchasri, R. Tipakontitikul, T.H. Loan, P. Jantaratana, R. Yimnirun and S. Ananta, “Phase formation, dielectric and magnetic properties of bismuth ferrite-lead magnesium niobate multiferroic composites,” Journal of Alloys and Compounds, **608** (2014) 1-7.

2. กิจกรรมอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง

การไปนำเสนอผลงานวิชาการ

1. **R. Wongmaneerung**, R. Yimnirun and S. Ananta, “Structure and magnetic properties of bismuth ferrite-ferroelectric-based composites,” ในการประชุมวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย. ศูนย์นิทรรศการและการประชุมไบเทค, กรุงเทพมหานคร, ประเทศไทย
2. **R. Wongmaneerung**, R. Yimnirun and S. Ananta, “Synthesis and Characterization of Lead Iron Tantalate-Lead Zirconate Titanate Composites,” ในการประชุมวิชาการนานาชาติ The International Conference on Experimental Mechanics 2013& the 12th Asian Conference on Experimental Mechanics (ICEM2013&ACEM12th). โรงแรม Swissotel Le Concorde, กรุงเทพมหานคร, ประเทศไทย
3. **R. Wongmaneerung**, R. Tipakontitikul, A. Bootchanont, J. Jutimoosik P. Jantaratana, R. Yimnirun and S. Ananta, “Structural, Dielectric and Magnetic Properties of Multiferroic (1-x)$Pb(Ta_{0.5}Fe_{0.5})O_3$-x$Pb(Zr_{0.53}$-$Ti_{0.47})O_3$ Composites,” ในการประชุมวิชาการนานาชาติ International Congress on Natural Science and Engineering (ICNSE 2014), Kyoto Research Park, เกียวโต, ประเทศญี่ปุ่น

รางวัลที่ได้รับ

1. รางวัลงานวิจัยของคณะวิทยาศาสตร์ ด้านอาจารย์ตัวอย่างด้านวิจัย คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ประจำปี 2557

ภาคผนวก

รายงานการวิจัยที่ได้จัดส่งลงตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติ

Journal of Alloys and Compounds 608 (2014) 1–7

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

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

Phase formation, dielectric and magnetic properties of bismuth ferrite–lead magnesium niobate multiferroic composites

R. Wongmaneerung [a,*], J. Padchasri [b], R. Tipakontitikul [b], T.H. Loan [c], P. Jantaratana [d], R. Yimnirun [e], S. Ananta [f]

[a] Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand
[b] Department of Physics, Ubonratchathani University, Ubonratchathani 31490, Thailand
[c] International Training Institute for Materials Science (ITIMS), Hanoi University of Science and Technology, No. 1, Dai Co Viet, Hanoi, Viet Nam
[d] Department of Physics, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand
[e] School of Physics, Institute of Science, and NANOTEC-SUT Center of Excellence of Advanced Functional Nanomaterials, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand
[f] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:
Received 17 September 2013
Received in revised form 12 April 2014
Accepted 15 April 2014
Available online 24 April 2014

Keywords:
Multiferroic
Composites
$BiFeO_3$-based ceramics
Magnetic properties

ABSTRACT

Binary multiferroic composites $(1-x)BiFeO_3$–$xPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BF–PMN; $x = 0.0$–50 wt%) were fabricated through a traditional ceramic process. The effect of the PMN contents on the phase assemblage, microstructure, dielectric and magnetic properties of the samples were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), LCR meter and vibrating sample magnetometer (VSM), respectively. The results indicate that all composites show that perovskite structure and PMN phase is compatible with the BF phase. The microstructure displays the mix phases between BF, PMN, Bi-rich BF and Fe-rich BF phases. Dielectric anomalies of these composites are totally different from $BiFeO_3$ single phase. Moreover, the dielectric constant is found to increase as the content of PMN decreases. Magnetic transition temperatures are in the range of 270–440 °C. Interestingly, the *M–H* hysteresis loop measurements indicated that all composites exhibited weak ferromagnetism behavior at room temperature. The maximum remanent magnetization M_r is observed for $x = 30$ wt% and then decreases when the PMN content is more than 40 wt%.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Materials that have coupled electric, magnetic and structural order parameters that result in simultaneous ferroelectricity, ferromagnetism and ferroelasticity are known as multiferroics [1,2]. They have attracted a great deal of interests for applications in multifunctional devices such as sensors, memory storage and actuator devices [2,3]. Unfortunately, most solid–solution or single-phase ferroelectric–magnetic materials exhibit rather weak ferromagnetism or antiferromagnetism without spontaneous magnetization, where the corresponding magnetocapacitive effect is almost negligible [4] due to their low Néel temperature (T_N) or Curie temperature (T_C) except for some materials such as $BiFeO_3$ (BF). The perovskite BF is ferroelectric (T_C ~830 °C) and antiferromagnetic (T_N ~370 °C) and shows a weak ferro/ferrimagnetic in some temperature ranges [5–7]. Moreover, BF materials demonstrate some promising and potential applications for ferroelectric random access memory and magnetoelectric devices due to its large remnant polarization (~95 °C/cm^2) [8]. However, composite multiferroic materials have received considerable attention in recent years. Various multiferroic composites that consist of different ceramic phases with different electrical/ferroelectric/magnetic properties have been studied [9–11]. Not only the physical mechanism of ferroelectric/ferromagnetic composite but also its potential application in microelectronic devices was investigated. For example, the ferroelectric ceramic $BaTiO_3$ has the piezoelectric effect [12] and the ferromagnetic ceramic $CoFe_2O_4$ has the piezomagnetic effect [9]. When the composite materials were prepared, an electric–magnetic coupling effect occurred and an excellent magnetoelectric coefficient was reported [10]. In another sample, BF exhibits characteristic features in dielectric properties around the magnetic transition temperature [13]. $PbTiO_3$ (PT) exhibits the most desirable dielectric, piezoelectric and pyroelectric properties for high frequency and temperature applications [14,15]. The coexistence of these two compounds reveals magnetic hysteresis

* Corresponding author. Tel.: +66 53 873515; fax: +66 53 878225.
E-mail address: re_nok@yahoo.com (R. Wongmaneerung).

http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.089
0925-8388/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

loops, showing superparamagnetic behavior [16]. If two compounds can be successfully incorporated into a composite [9–16], it is expected that the composite might have interesting electrical/magnetic properties, which may have potential applications. Nevertheless, most of these high performance materials use $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ and $Pb(Zr, Ti)O_3$ as ferroelectric or piezoelectric phases. Recently, the electromagnetic properties of the composite ceramics of $NiFe_2O_4$–$Ba_xSr_yTiO_3$ [17–19] have been reported and showed good dielectric and magnetic properties. However, to our knowledge, the use of relaxor ferroelectric $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ phase with magnetic phase to fabricate multiferroic composites has not been reported so far. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ or PMN is one of the most widely investigated perovskite relaxor ferroelectric materials, because of its high dielectric constant and electrostrictive coefficient [20,21]. Therefore, this study deals with work carried out to fabricate multiferroic composite in the BF/PMN system. The relationships between phase formation, microstructure, dielectric and magnetic properties of these materials will be established.

2. Experimental procedures

The components of the ceramic composites were chosen as ferrite BF and relaxor ferroelectric PMN. They were prepared separated by solid–state reaction. The ferrite BF was produced by ball-milling precursors of high-purity basic-oxide Bi_2O_3 (99.99%, Aldrich) and Fe_2O_3 (99.99%, Aldrich) in ethanol for 24 h followed by calcination at 800 °C for 4 h [16]. PMN powders were synthesized by employing a B-site corundum precursor mixed oxide synthetic route [22]. First, the intermediate phase of magnesium niobate: $Mg_4Nb_2O_9$ was prepared by conventional method. The appropriate amount of PbO was then added to the $Mg_4Nb_2O_9$ and ball-milled in ethanol for 24 h. Corundum-route mixtures were calcined at 950 °C for 1 h. In the BF–PMN mixing process, these two types of powders were utilized to prepare the multiferroic composites with the nominal composition of $(1-x)$BF–xPMN, where the weight fraction (x) of PMN was 0, 10, 20, 30, 40 and 50 wt%, respectively. The calculated relevant proportions were suspended in ethanol and intimately mixed in a ball-mill. Drying was carried out and ground into the fine powders. The composite powders were added to 3% polyvinyl alcohol as a binder and pressed into pellets having 1–2 mm thickness and 10 mm diameter. These pellets were sintered in air at 800–900 °C for 2 h and cooled in the furnace. In order to reduce loss of volatile components, e.g. lead, the samples were surrounded with the atmosphere powders of identical chemical composition.

X-ray diffraction (XRD; Siemens–D500 diffractometer) was carried out at room temperature using Cu Kα radiation to identify the phase formed. The microstructural development was characterized using a scanning electron microscopy (SEM; JEOL JSM-840A). Grain sizes of the sintered ceramics were directly estimated from the SEM micrographs. For electric and dielectric measurement both surfaces of the pellets were polished and coated with silver paste to make electrodes. Dielectric constant and dielectric loss were studied by Precision LCR meter 4285A in the frequency range of 10 kHz–1 MHz. Magnetic measurement is performed using a vibrating sample magnetometer (VSM) at room temperature.

3. Results and discussion

The X-ray diffraction patterns obtained from $(1-x)$BF–xPMN (x = 0–50 wt%) multiferroic composites sintered at 800 and 900 °C are displayed in Figs. 1 and 2, respectively, where the perovskite structure was formed throughout the whole composition ranges. The patterns clearly reflect the characteristic of both BF and PMN phases which could be matched with JCPDS file No. 71-2494 and 81-861, respectively. For all investigated composites, the perovskite structure of rhombohedral $R3c$ symmetry was identified, with a gradual attenuation of the rhombohedral distortion with PMN content increasing. This tendency for a gradual change towards a cubic symmetry with the PMN addition is proved by the cancellation of the splitting of the XRD (104), (006), (202), (116), (122), (214) and (303) maxima specific of pure BF, as observed in the detailed representation from Figs. 1 and 2. This result is similar with the $(1-x)$BF–xBT system that was pointed out by Prihor et al. [23]. However, a considerable amount of $Bi_{24}(Bi_{1.04}Fe_{0.84})O_{40}$ (♦, periclase: JCPDS file No. 82-1316) and $Bi_2Fe_4O_9$ phase (○, JCPDS file No. 25-0090) were formed. The occurrence of the $Bi_{24}(Bi_{1.04}Fe_{0.84})O_{40}$ phase indicates a chemical

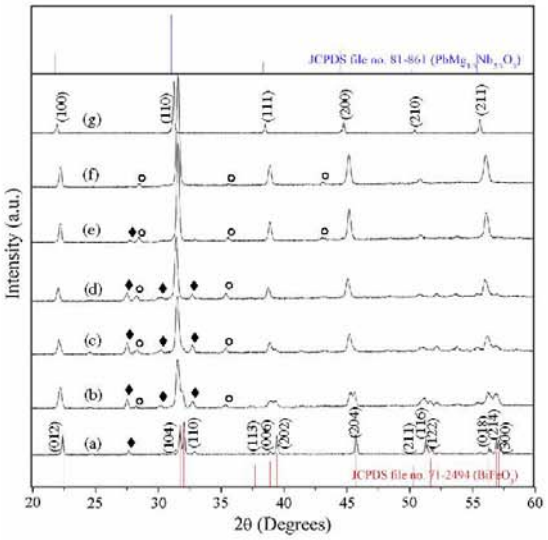


Fig. 1. XRD patterns of $(1-x)$BF–xPMN multiferroic composites sintered at 800 °C with (a) 0, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, (f) 50 and (g) 100 wt% of PMN.

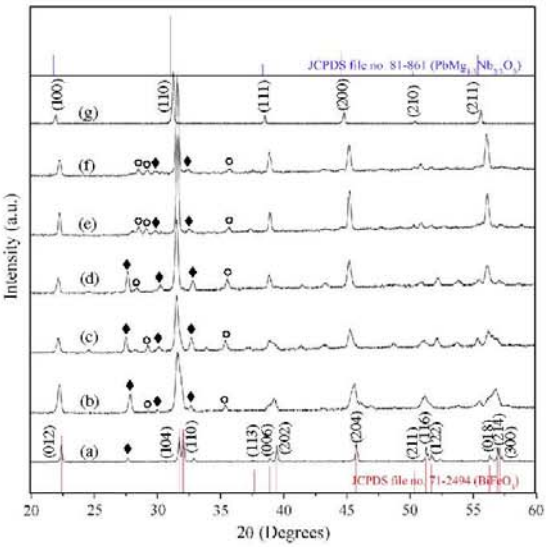


Fig. 2. XRD patterns of $(1-x)$BF–xPMN multiferroic composites sintered at 900 °C with (a) 0, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, (f) 50 and (g) 100 wt% of PMN.

reaction between Bi_2O_3 and Fe_2O_3 during the BF formation process as seen in the XRD patterns of $(1-x)$BF–xPMN where x = 0.0 (Fig. 1(a)). For the $Bi_2Fe_4O_9$ phase, the assumption is that when the PMN is added to the BF phase, the BF phase is dissociated and partially Bi and Fe are soluble in PMN and the rest become $Bi_2Fe_4O_9$. More interestingly, at a higher sintering temperature (900 °C), the reaction between BF and PMN phases occurs and is produced in the secondary phase more than using a lower temperature (800 °C) because the energy is high enough to activate the reaction of PMN. For the purpose of estimating the concentration of secondary phase(s) present, the X-ray diffraction data of BF–PMN samples were processed to analyze using the Rietveld

method [24] with the help of FullProf program [25]. The background points were selected between peaks; the Bragg diffraction peaks were described by pseudo-Voight profile function [26]. The refinement fitting quality was checked by goodness of fit (χ^2) and weighted profile R-factor (R_{wp}) [27]. From the Rietveld analysis results (not shown here), it should first be noted here that it was very difficult to detect contribution of the phases as a result of overlapping peak positions of the possible BF PMN and $Bi_2Fe_4O_9$ phases, since the position of the most intensive peak of the $Bi_2Fe_4O_9$ phase is also the most intensive peak positions of BF and PMN phases. Then, it was found that the calculated contribution of $Bi_2Fe_4O_9$ phase from the XRD data was larger than those of BF and PMN phases. Therefore, the calculated percentage of $Bi_2Fe_4O_9$ phase (as well as the major BF and PMN constituents) from the Rietveld method was believed to be incorrect.

As a result, we have tried to use the peak intensities for phase quantification. The relative amounts of major and minor phases were approximated by calculating the ratio of the XRD peak intensities of these phases via the following equation and percentage of phases presented in the sample, as shown in Table 1.

$$\%\text{perovskite phase} = \frac{I_{per}}{I_{per} + I_{BF1} + I_{BF2}} \times 100$$

where I_{per}, I_{BF1} and I_{BF2} refer to the intensities of the (1 1 0) $BiFeO_3$ and $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, (3 1 0) $Bi_{24}(Bi_{1.04}Fe_{0.84})O_{40}$ and (1 2 1) $Bi_2Fe_4O_9$, respectively. It is should be noted that the position of BF and PMN major peak is the same.

Table 1
Percentage of phases presented in $(1-x)$BF–xPMN multiferroic composites.

Sintering temperature (°C for 2 h)	Composition (x) (weight fraction)	Phase concentration (%)		
		BF and PMN	BF1	BF2
800	0.1	68.57	11.62	19.81
	0.2	67.34	12.94	19.72
	0.3	70.59	13.21	16.20
	0.4	82.64	9.85	7.51
	0.5	92.26	7.74	0
900	0.1	71.04	0	28.96
	0.2	58.02	19.51	22.57
	0.3	62.53	13.81	23.66
	0.4	86.35	9.91	3.74
	0.5	86.95	10.12	2.93

BF1 is $Bi_2Fe_4O_9$ and BF2 is $Bi_{24}(Bi_{1.04}Fe_{0.84})O_{40}$.

Moreover, by comparing these results with our previous work [16,28], it is found that the addition of the perovskite PT phase in the BF phase leads to the stabilization of a perovskite structure and reduction of the secondary phases. There are no unidentified peaks indicating the absence of a chemical reaction between these two phases. On the other hand, the secondary phases ($Bi_2Fe_4O_9$ and Fe_2O_3) were found during the firing process in the

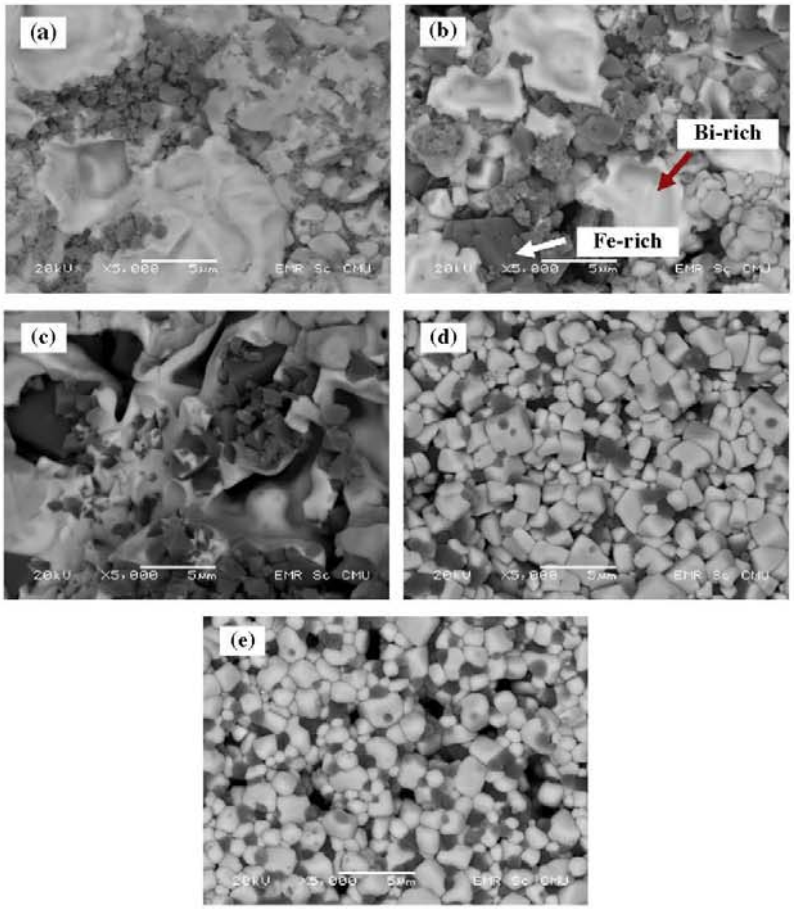


Fig. 3. SEM micrographs of $(1-x)$BF–xPMN multiferroic composites sintered at 800 °C with (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40 and (e) 50 wt% of PMN.

BF–(0.9PMN–0.1PT) system. In this work (BF–PMN), the secondary phases ($Bi_2Fe_4O_9$ and $Bi_{24}(Bi_{1.04}Fe_{0.84})O_{40}$) were formed that are similar to that of the BF–(0.9PMN–0.1PT) system. It can be noticed that the secondary phases occurred in BF–based composites when adding the PMN phase. Thus, comparing the effect of phase formation of PT, PMN and PMN–PT, it appears that PT is superior to PMN and PMN–PT since it helps to prevent secondary phase formation.

Backscattered electron (BSE) images of BF–PMN multiferroic composites sintered at different temperatures are compared in Figs. 3 and 4. The BSE pictures of these composites from sintering temperature at 800 °C demonstrate that the grain size of BF and PMN are found to be significantly different and point out a heterogeneous microstructure. Especially, from Fig. 3(a)–(c), it can be noted that the microstructure consists of small grains of about 0.7 m and grain of abnormal growth of about 6.5–13 m. The abnormal grain growth may be related to the mass transfer during grain growth [29]. In addition to the BF matrix phase, two secondary phases were identified by X-ray diffraction in PMN-added samples, $Bi_{24}(Bi_{1.04}Fe_{0.84})O_{40}$ and $Bi_2Fe_4O_9$ phases in BF–PMN with x = 10–30 wt%. EDS analysis for the sample of x = 20 wt% showed that the irregular growth grains, lighted regions, were rich in Bi with small amounts of Fe. These grains are probably the $Bi_{24}(Bi_{1.04}Fe_{0.84})O_{40}$ phase identified by X-ray diffraction. On the other hand, the dark-colored, more uniform grains were rich in Fe, which is probably the unknown phase. Moreover, EDS analysis for x = 40 wt% sample showed that the dark phase contained primarily Bi, Fe and small amounts of Mg. The light-colored phase contained more amounts of Mg, Nb, Pb and small amount of Bi and Fe, which indicated that the BF phase was mainly in the dark regions, the PMN phase was mainly in the light-colored regions and inter-diffusion occurred between the two phases during firing. The BSE microstructure of samples prepared with 10 and 20 wt% PMN and sintered at 900 °C were very similar to those shown in Fig. 4(a) and (b). EDX analysis (Table 3) shows the chemical composition of the dark- and light-colored phases.

When PMN was added with 40 and 50 wt%, major changes to the microstructure occurred for both sintering conditions as shown in Figs. 3(d), (e) and 4(c)–(e). Moreover, the micrographs demonstrate that these composites possess high-density and well-defined grains. The grains of BF and PMN are distributed homogeneously. We cannot determine what role the BF plays in influencing the grain growth; however, one can note that not only the grain size but also the grain morphology was changed. The change in grain size seems to be finished by disintegration of big grains into small ones, as seen from Figs. 3 and 4. Moreover, the average grain size of BF and PMN was increased with increasing sintering temperature.

Figs. 5 and 6 show the temperature dependence of the real part of the dielectric constant (ε_r) for (1−x)BF–xPMN composites. The dielectric constant values at 10 kHz–1 MHz frequencies at T_N are given in Table 2. The dielectric constant seems to relate to the

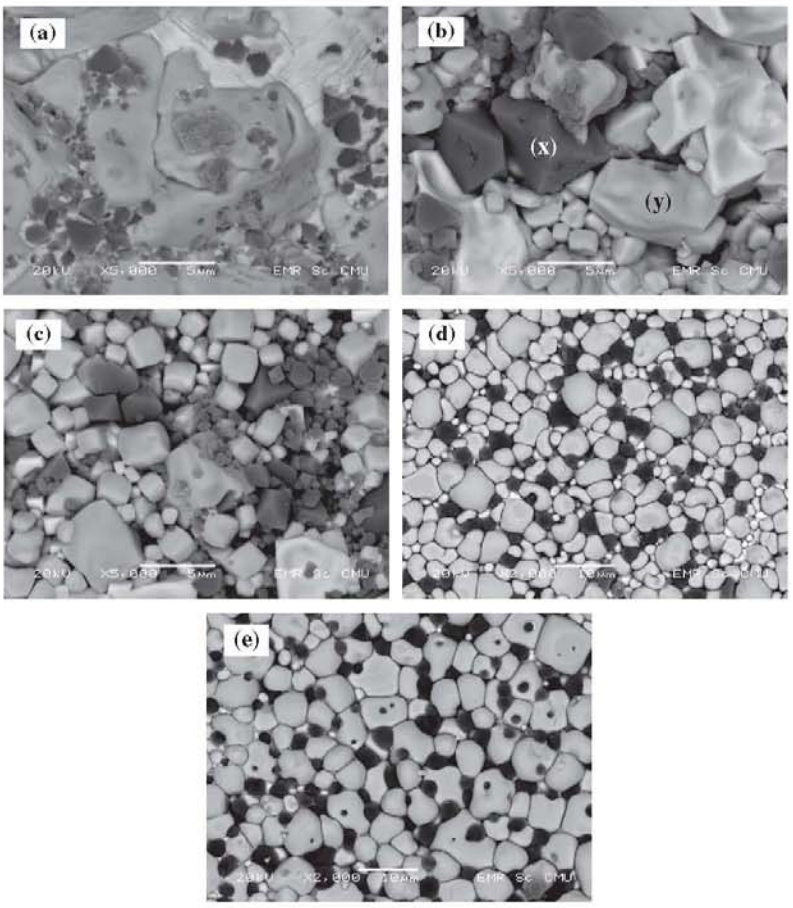


Fig. 4. SEM micrographs of (1−x)BF–xPMN multiferroic composites sintered at 900 °C with (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40 and (e) 50 wt% of PMN.

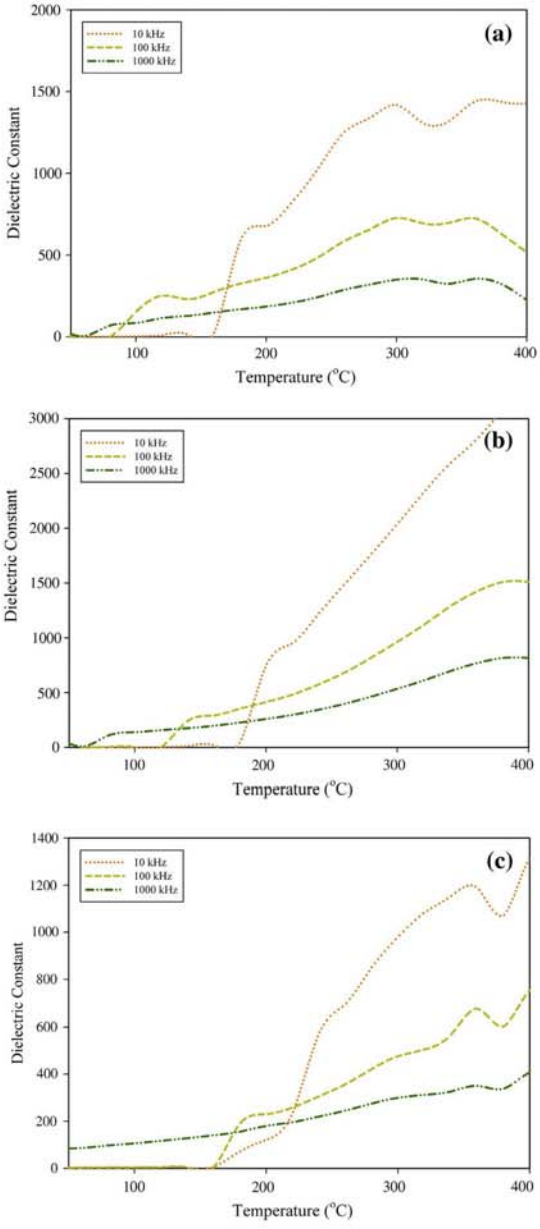


Fig. 5. Temperature dependence of the real part of dielectric constant for $(1-x)$BF–xPMN multiferroic composites sintered at 800 °C with (a) 10, (b) 20 and (c) 30 wt% of PMN.

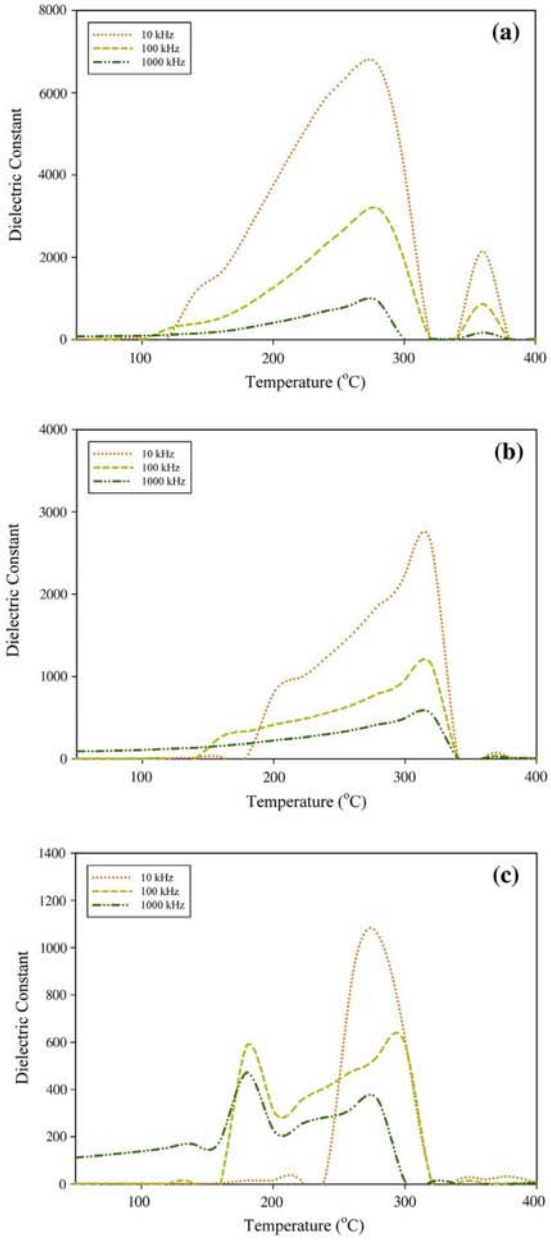


Fig. 6. Temperature dependence of the real part of dielectric constant for $(1-x)$BF–xPMN multiferroic composites sintered at 900 °C with (a) 10, (b) 20 and (c) 30 wt% of PMN.

effect of firing temperature on the density of the final products. A very abnormal diffuse dielectric patterns, containing high dielectric constant peak (on the order of 10^3), is observed in the ε_r–T curve around 330 °C at 10 kHz during the heating process. However, the dielectric constant for all composites appears to be lower and also broader than that for pure BF ceramics. In addition, since PMN has a pseudo-cubic symmetry at temperatures above −10 °C, it may reduce the dielectric constant values. There are various reasons to explain the dielectric response of composite materials. Ausloo [30] reported the board dielectric constant curve of the results of clustering effect, including the shape of the cluster and heterogeneity effect.

The maximum of the dielectric constant shifts toward higher sintering temperature; moreover, it can be noticed that these composites exhibit two dielectric anomalies. First, the anomaly occurs near 230 °C, which seems to agree with the dielectric measurements in the literatures [31–33], while the other anomaly appears near the magnetic transition temperature of the ferrite BF phases (around 330 °C). This anomaly corresponds to the antiferromagnetic to paramagnetic phase transition at Néel temperature.

Table 2
Dielectric properties of (1−*x*)BF–*x*PMN multiferroic composites.

Sintering temperature (°C for 2 h)	Composition (*x*) (weight fraction)	Frequency (kHz)	T_N (°C)	ε_r at T_N
800	0.1	10	300	1398
		100	300	727
		1000	320	352
	0.2	10	440	3940
		100	380	1508
		1000	380	816
	0.3	10	360	1190
		100	360	676
		1000	360	350
900	0.1	10	270	6675
		100	280	3190
		1000	280	1013
	0.2	10	320	2600
		100	320	1146
		1000	320	550
	0.3	10	270	1092
		100	300	639
		1000	275	377

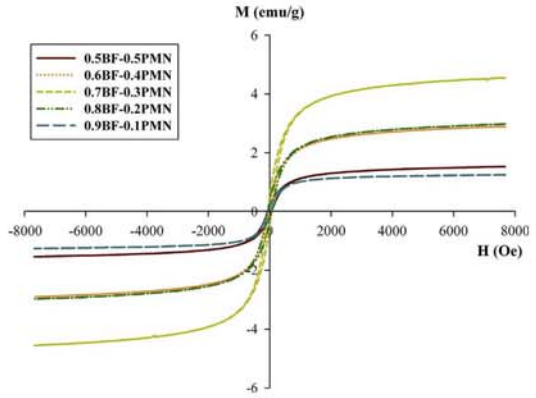


Fig. 7. *M–H* hysteresis loops of (1−*x*)BF–*x*PMN multiferroic composites measured at room temperature: sintered at 800 °C.

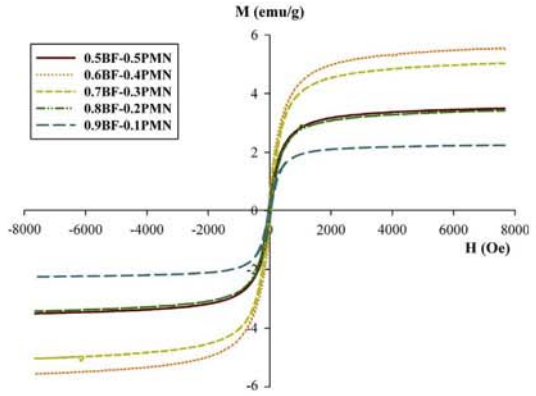


Fig. 8. *M–H* hysteresis loops of (1−*x*)BF–*x*PMN multiferroic composites measured at room temperature: sintered at 900 °C.

The room temperature magnetic properties of the (1−*x*)BF–*x*PMN composites sintered at 800 and 900 °C is shown in Figs. 7 and 8, respectively, at fields of less than 8 kOe. The *M–H* hysteresis loops show interesting features. These composites exhibit typical magnetic hysteresis loops of the magnetic materials, indicating that the composites are magnetically ordered materials. In all samples, saturation has been achieved by 7.5 kOe, with values in the range of 1–5.5 emu/g. Values of the remanent magnetization (M_r) for x = 10 wt% is 0.30 (0.50 and for x = 20, 30, 40 and 50 wt%, the values of 0.56 (0.65), 0.82 (0.93), 0.55 (1.13) and 0.27 (0.73) emu/g were obtained, respectively, when samples were sintered at 800 and 900 °C as displaced in Table 4. It can be seen that samples sintered at 800 °C prepared with higher contents of PMN addition (40 and 50 wt% of PMN) show corresponding lower levels of M_r. The decrease in M_r may be attributed to the influence of the pinning effect of the non-magnetic phase PMN, as also reported in BF/PT and PT/$NiFe_2O_4$ composites [16,34]. For composites with x = 0.1–0.3, a larger induced magnetization is observed than that of pure BF ceramic, with the same result in the BF/BT system [35]. Moreover, magnetization was found to increase as concentration of PMN was increased (x = 0.1–0.3). The substitution of Pb at Bi site and Nb at Fe site may enhance the magnetization as Khomchenki et al. [36] reported that the higher magnetization values were observed for the BF samples doped with the bigger ionic radius ions (Pb^{2+} and Ba^{2+}). The discovery of the high magnetization values in these systems confirms that A-site substitution can change the anisotropy constant to an extent that the presence of spatially modulated spin structure becomes energetically unfavorable [37]. For the Fe site substitution, the ionic radius of Nb^{5+} ion is close to that of Fe^{3+} ion and has more effect on BF magnetic properties than Mg^{2+} ion. As reported, substituting transition metal ions (i.e. Nb^{5+}, Ti^{5+} or Cr^{3+}) at Fe site in BF could help to improve the magnetic properties [38]. However, the magnetization of these composites for Fe site substitution usually is rather low; consequently impurity phases easily formed in BF compounds, as shown in XRD results and discussed above could play some role in the magnetic properties of the composites. However, as Mg^{2+} and Nb^{5+} are non-magnetic and the secondary phases ($Bi_{24}(Bi_{1.04}Fe_{0.84})O_{40}$ and $Bi_2Fe_4O_9$) are paramagnetic [39], they should have little influence on the overall magnetic properties of the sintered samples.

Moreover, the coercivity (H_c) values of all composites are in the range of 0.036–0.041 kOe. The increase of H_c with an increase in PMN contents shows that the magnetization is weak. This is due to the presence of the non-magnetic phase, in which domain wall pinning can occur around the magnetic phase, as shown in Figs. 7 and 8. It is also interesting to note that this magnetic behavior is similar to those reported in the BF–(0.9PMN–0.1PT) system [28]. In both cases, magnetic hysteresis loops changed from antiferromagnetic (BF material) to weak ferromagnetic which can be from

Table 3
EDX analysis on 0.8BF–0.2PMN multiferroic composites.

EDX position	Composition (wt%)					Possible phase (s)
	Bi (M)	Fe (K)	Pb (M)	Mg (K)	Nb (L)	
1	1.19	23.06	0.51	12.40	4.15	$BiFeO_3$, $Bi_2Fe_4O_9$, Fe_2O_3
2	10.40	6.61	9.89	9.01	21.55	$BiFeO_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

Table 4
Variation of ramanent magnetization and coercivity of (1−x)BF–xPMN multiferroic composites.

Sintering temperature (°C for 2 h)	Composition (x) (weight fraction)	M_S (emu/g)	M_r (emu/g)	H_C (Oe)
800	0.1	1.06	0.30	36.67
	0.2	2.60	0.56	37.02
	0.3	4.17	0.82	36.76
	0.4	2.55	0.55	37.01
	0.5	1.32	0.27	36.98
900	0.1	2.13	0.50	40.71
	0.2	3.11	0.65	40.40
	0.3	4.70	0.93	40.72
	0.4	5.25	1.13	40.71
	0.5	3.19	0.73	40.73

mixed phases between BF and secondary phases, because BF shows antiferromagnetic properties; otherwise, $Bi_2Fe_4O_9$ exhibits paramagnetic behavior [39] and PMN is paramagnetic material. However, comparison of these magnetic properties with BF–PT, indicates that they are totally different. For the BF–PT system, they serve as superparamagnetic materials which occur when the material is composed of very small crystallites. In the PT case, the particle size of the starting PT powders is in the range of the nanometer. Thus, magnetic properties are dependant not only on phase formation, but also on crystalline size.

4. Conclusions

This preliminary study shows that biphasic multiferroic composites consisting of ferrite BF and relaxor ferroelectric PMN can be successfully prepared. The coexistence of BF and PMN phases in these composites has been confirmed through XRD analysis and SEM images. The dielectric constant increases with an increaseg in sintering temperature and the PMN phase has no significant effect on dielectric constant values. All of the composites reveal magnetic hysteresis loops, showing soft magnetic nature, and the saturation magnetization values are found to increase with increasing PMN contents up to 30 wt%.

Acknowledgements

We thank the Thailand Research Fund (TRF) and Faculty of Science of Maejo University for their financial support. Technical support has been provided by the Processing Technology of Materials Research Laboratory (PTMRL).

References

[1] E.K.H. Salje, Phase Transitions in Ferroelastic and co-Elastic Crystals, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1990.
[2] M. Kumar, S. Shankar, R.K. Kotnala, O. Parkash, J. Alloys Comp. 577 (2013) 222–227.
[3] J. Ma, J.M. Hu, Z. Li, C.W. Nan, Adv. Mater. 23 (2011) 1062–1087.
[4] H.L. Deng, M. Zhang, Z. Hu, Q.F. Xie, Q. Zhong, J.Z. Wei, H. Yan, J. Alloys Comp. 582 (2014) 273–276.
[5] W. Cai, C. Fu, W. Hu, G. Chen, X. Deng, J. Alloys Comp. 554 (2013) 64–71.
[6] C. Ederer, N.A. Spaldin, Phys. Rev. B 71 (2005) 060401–060404.
[7] D. Ricinschi, K.Y. Yun, M. Okuyama, J. Phys.: Condens. Matter. 18 (2006) L97–L105.
[8] A. Chaudhuri, S. Mitra, M. Mandal, K. Mandal, J. Alloys Comp. 491 (2010) 703–706.
[9] H.-L. Mo, D.-M. Jiang, C.-M. Wang, W.-G. Zhang, J.-S. Jiang, J. Alloys Comp. 579 (2013) 187–191.
[10] P. Uniyal, K.L. Yadav, J. Alloys Comp. 492 (2010) 406–410.
[11] A. Kumar, K.L. Yadav, H. Singh, R. Pandu, P.R. Reddy, Physica B 405 (2010) 2362–2366.
[12] H. Zhang, W. Jo, K. Wang, K.G. Webber, Ceram. Int. 40 (2014) 4759–4765.
[13] P. Lin, S. Cui, X. Zeng, H. Huang, S. Ke, J. Alloys Comp. 600 (2014) 118–124.
[14] A.J. Moulson, J.M. Herbert, Electroceramics, second ed., John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
[15] A. Sharma, R.K. Kotnala, N.S. Negi, Physica B 415 (2013) 97–101.
[16] R. Wongmaneerung, P. Jantaratana, R. Yimnirun, S. Ananta, J. Supercond. Nov. Magn. 26 (2013) 371–379.
[17] D.R. Patil, S.S. Chougule, S.A. Lokare, B.K. Chougule, J. Alloys Comp. 452 (2008) 414–418.
[18] D.R. Patil, B.K. Chougule, J. Alloys Comp. 458 (2008) 335–339.
[19] D.R. Patil, S.A. Lokare, S.S. Chougule, B.K. Chougule, Physica B 400 (2007) 77–82.
[20] J. Zhao, S. Qu, H. Du, Y. Zheng, Z. Xu, Mater. Sci. Eng. B 162 (2009) 9–13.
[21] L.E. Cross, S.J. Jang, R.E. Newnham, K. Uchino, Ferroelectrics 23 (1980) 187–191.
[22] R. Wongmaneerung, R. Yimnirun, S. Ananta, J. Alloys Comp. 477 (2009) 805–810.
[23] F. Prihor, P. Postolache, L. Curecheriu, A. Ianculescu, L. Mitoseriu, Ferroelectrics 391 (2009) 76–82.
[24] H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65–71.
[25] J. Rodriguez-Carvajal, Physica B 192 (1993) 55–69.
[26] Davor Balzar, Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis Microstructure analysis from diffraction, International union of crystallography, 1999.
[27] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardil, Appl. Crystallogr. 32 (1999) 36–50.
[28] R. Wongmaneerung, P. Jantaratana, R. Yimnirun, S. Ananta, Ceram. Int. 40 (2014) 2299–2304.
[29] Z. Yue, S. Chen, X. Qi, Z. Gui, L. Li, J. Alloys Comp. 375 (2004) 243–248.
[30] M. Ausloos, J. Phys. C Solid State Phys. 18 (1985) L1163–L1168.
[31] W.M. Zhu, Z.-G. Ye, Ceram. Int. 30 (2004) 1435–1442.
[32] N.N. Krainik, N.P. Khuchua, V.V. Zhanova, V.A. Evseev, Sov. Phys. Solid State 8 (1966) 654–658.
[33] D.-C. Jia, J.-H. Xu, H. Ke, W. Wang, Y. Zhou, J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009) 3099–3103.
[34] L. Zhu, Y. Dong, X. Zhang, Y. Yao, W. Weng, G. Han, N. Ma, P. Du, J. Alloys Comp. 503 (2010) 426–430.
[35] N. Itoh, T. Shimura, W. Sakamoto, T. Yogo, Ferroelectrics 356 (2007) 19–23.
[36] V.A. Khomechenko, D.A. Kiselev, J.M. Vieira, A.L. Kholkin, M.A. Sá, Y.G. Pogorelov, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 242901.
[37] V.A. Khomechenko, M. Kopceeicz, A.M.L. Lopes, Y.G. Pogorelov, J.P. Araujo, J.M. Vieira, A.L. Kholkin, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) (2006) 102003–102006.
[38] M. Kumar, K.L. Yadav, J. Appl. Phys. 100 (2006) 074111–074114.
[39] J. Zhao, T. Liu, Y. Xu, Y. He, W. Chen, Mater. Chem. Phys. 128 (2011) 388–391.

Manuscript ที่ได้จัดส่งวารสาร Journal of Superconductivity and Novel Magnetism

Journal of Superconductivity and Novel Magnetism

Structure and Phase Formation Behavior and Dielectric and Magnetic Properties of Lead Iron Tantalate-Lead Zirconate Titanate Multiferroic Ceramics

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	JOSC-D-15-00004
Full Title:	Structure and Phase Formation Behavior and Dielectric and Magnetic Properties of Lead Iron Tantalate-Lead Zirconate Titanate Multiferroic Ceramics
Article Type:	Original Research
Keywords:	Dielectric * Lead iron tantalite * Lead zirconate titanate * Magnetic properties * Multiferroic
Corresponding Author:	Rewadee Wongmaneerung, PhD Maejo University Chiang Mai, THAILAND
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	Maejo University
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	Rewadee Wongmaneerung, PhD
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	Rewadee Wongmaneerung, PhD
	Rungnapa Tipakontitikul
	Pongsakorn Jantaratana
	Athipong Bootchanont
	Jaru Jutimoosik
	Rattikorn Yimnirun
	Supon Ananta
Order of Authors Secondary Information:	

Powered by Editorial Manager® and ProduXion Manager® from Aries Systems Corporation

Manuscript
Click here to download Manuscript: paper PFT-PZT for JOSC.doc

Structure and Phase Formation Behavior and Dielectric and Magnetic Properties of Lead Iron Tantalate-Lead Zirconate Titanate Multiferroic Ceramics

R. Wongmaneerung[a*], R. Tipakontitikul[b], P. Jantaratana[c], A. Bootchanont[d], J. Jutimoosik[d], R. Yimnirun[d], S. Ananta[e]

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

[b]*Department of Physics, Ubonratchathani University, Ubonratchathani 31490, Thailand*

[c]*Department of Physics, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand*

[d]*School of Physics, Institute of Science, and NANOTEC-SUT Center of Excellence on Advanced Functional Nanomaterials, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand*

[e]*Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*

Abstract

Multiferroic (1-x)Pb($Fe_{0.5}Ta_{0.5}$)O_3–xPb($Zr_{0.53}Ti_{0.47}$)O_3 (or PFT–PZT) ceramics were synthesized by solid-state reaction method. The crystal structure and phase formation of the ceramics were examined by X-ray diffraction (XRD). The local structure surrounding Fe and Ti absorbing atoms was investigated by synchrotron X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) measurement. Dielectric properties were studied as a function of frequency and temperature using a LCR meter. A vibrating sample magnetometer (VSM) was used to determine the magnetic hysteresis loops. XRD study indicated that the crystal structure of the sample changed from pure cubic to mixed cubic and tetragonal with increasing PZT content.

*Corresponding author: Tel.: 66 53 873515; fax: 66 53 878225

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

XANES measurements showed that the local structure surrounding Fe and Ti ions was similar. Dielectric study showed that the samples underwent a typical relaxor ferroelectric behavior while the magnetic properties showed very interesting behavior with square saturated magnetic hysteresis loops.

Keywords: Dielectric · Lead iron tantalite · Lead zirconate titanate · Magnetic properties · Multiferroic

1. Introduction

The combination of ferroelectric and ferromagnetic properties in one material is very attractive for many potential applications, such as actuators, sensors, modulators, transducers and memories. The development of materials based on perovskite structure seems to be the most popular and effective way to obtain multiferroic materials. Because the choice of only single-phase materials exhibiting coexistence of ferroelectricity and ferromagnetism is limited, several multiferroic compounds with separate or combined ferroelectric and ferromagnetic properties have been reported, such as $(Bi_{1-x}La_x)FeO_3$–$PbTiO_3$ [1], $Pb(Fe_{0.33}W_{0.67})O_3$–$PbTiO_3$ [2], $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$–$Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ [3], $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$–$BiFeO_3$ [4], $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$–$BiFeO_3$ [5], $x NiFe_2O_4$–$Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ [6] and $CoFe_2O_4$–Nb–Pb(Zr,Ti)O_3 [7]. A review of the literature indicates that Pb-based perovskites with the general formula $Pb(B'B'')O_3$ are of special interest. Because of the intense interest in these multiferroic materials with potential electronic applications, investigation of their dielectric and structural data is very important. Although many published reports have been devoted to various relaxors, only a limited amount of data concerning (1-x)PFT–xPZT [8] can be found in the literature.

$Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$, or PFT, is a perovskite relaxor, being a single-phase multiferroic with diffuse ferroelectric transition at about −30 °C and two antiferromagnetic transitions, one of which has been reported in the range from −93 to −140 °C [9,10] and the other at −264 °C [11], in which magnetic Fe^{3+} ($3d^5$) and nonmagnetic Ta^{5+} ($5d^0$) share the B-site of the perovskite structure. This compound shows simultaneous magnetic and electric ordering in the same phase. PFT belongs to a group of relaxors that are difficult to synthesize. However, relatively low sintering temperature (~ 1,050 °C), high dielectric permittivity and high resistivity make PFT a promising material for capacitors.

On the other hand, $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$, or PZT, is one of the most well-known, efficient and widely applied ferroelectric materials. It has a perovskite structure with Ti^{4+} and Zr^{4+} ions occupying the A-site at random [12,13]. The morphotropic phase boundary (MPB) [14] is an essential parameter to be considered; in this region, tetragonal and rhombohedral phases coexist and consequently the properties of these materials are improved. At room temperature, the boundary is at the point Zr/Ti = 53/47. Moreover, PZT exhibits a high electromechanical coupling coefficient, high T_c values, can be easily poled and possesses a wide range of dielectric permittivity.

A detailed literature survey shows that there has been only one study on the structural phase transition and multiferroic properties of $(1-x)Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$–$xPb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ ceramics with $x = 0.3$ and 0.4. Sanchez *et al.* [8] reported on the temperature dependent X-ray scattering, Raman, dielectric, magnetization and polarization of these ceramics. However, so far no one has studied the other compositions of this system: i.e. $(1-x)Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$–$xPb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ with $x = 0.1$–0.5. Thus, this work aimed to fabricate of multiferroics based on PFT relaxors and PZT ferroelectrics in the form of bulk ceramics and to study phase

formation, the structural, dielectric and magnetic properties of (1-x)Pb($Fe_{0.5}Ta_{0.5}$)O_3–xPb($Zr_{0.53}Ti_{0.47}$)O_3 with x = 0.1–0.5 multiferroic ceramics.

2. Experimental procedures

Synthesis of PFT and PZT was performed by a conventional solid-state reaction. A two-step wolframite method developed for relaxors by Swartz et al. [15] was used to synthesize PFT. First, finely mixed powders of Fe_2O_3 and Ta_2O_5 were calcined at 1,000 °C for 4 h in an alumina crucible after being ball-milled in ethanol for 24 h and dried at 120 °C. The reaction product $FeTaO_4$ was then ground and mixed with PbO for 24 h via ball-milling technique. The mixed powders were calcined at 850 °C for 2 h. PZT was synthesized by modified mixed-oxide method with two mixed oxide reaction stages: in the first stage, PbO was reacted with ZrO_2 to give $PbZrO_3$ (PZ); and in the second stage, TiO_2 was reacted with PZ to give the final product of perovskite PZT. Conditions for optimizing the calcination of PZ and PZT powders were at temperatures of 800 and 900 °C, respectively. This simple procedure was used to prepare PFT–PZT samples. Different amounts (0.1–0.5) of PZT powders were ultrasonically dispersed in ethanol for 10 min before ball-milling with PFT powders for 2 h. The slurries were at 120 °C. The powder mixtures were formed into pellets by adding 3 wt% polyvinyl alcohol binder, prior to pressing in a uniaxial press at 100 MPa. Sintering of two-phase samples was performed at 1,200 °C for 2 h in a closed alumina crucible. These temperatures are high enough to obtain the single phase of PFT–PZT without calcinating. A PbO atmosphere was also maintained during sintering, using PZ powders in order to minimize the lead loss due to evaporation [16].

For structural studies, the samples were characterized by XRD using Cu K_α radiation in a 2θ range from 20°–80° with a scan rate of 0.02 °/min. The local structure around Fe and Ti ions of the samples was obtained by synchrotron X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) technique in fluorescence mode at the Synchrotron Light Research Institute, Nakhon Ratchasima, Thailand, using a SUT-NANOTEC-SLRI beamline (BL-5). The bulk density was determined by using the Archimedes principle in distilled water and the relative density calculated using the theoretical density of PFT. Fracture surface of the samples was examined with a scanning electron microscopy (SEM: JEOLJSM-840A). To measure the dielectric properties, gold electrodes were formed on both parallel surfaces of the sintered disks. The dielectric properties were determined as a function of temperature (from 25–200 °C) and frequency (from 1–1000 kHz) using a LCR meter. Magnetization measurements were carried out at room temperature by a vibrating sample magnetometer (VSM) in a magnetic field up to 8 kOe.

3. Results and discussion

XRD analysis of the sintered samples revealed a two-phase composition. The strongest peaks in the pattern could be attributed to the PFT and PZT phases. The individual PFT (Joint Committee on Powder Diffraction Standard [JCPDS] card no. 15-416) and PZT (JCPDS card no. 01-70-4264) phases stabilized in cubic and tetragonal structures, respectively. All the reflection peaks were indexed using the observed interplanar spacing (d). These values suggested that there was a change in the crystal structure from cubic to mixed-cubic/tetragonal. As shown in Fig. 1, all diffraction peaks of samples with $x = 0.1$–0.5 shifted toward lower angles. Moreover, it is especially evident that the sharp (200), (211) and (220) peaks became broader. This may be due to the fact that Fe^{3+} ions were substituted by Ti^{4+}

ions; the Ti^{4+} ionic radius (61 pm) is slightly larger than that of the Fe^{3+} ion (55 pm), resulting in an increase in unit cell volume [17]. The replacement of Fe^{3+} ions by Ti^{4+} ions could be confirmed by XANES technique. Careful observation also indicated that a very small amount of pyrochlore phase (marked with * on the XRD pattern) was detected in the PFT sample after sintering at 1200 ^{o}C and was also found in the PFT–PZT samples. This indicated that the pyrochlore phase formed during PFT synthesis. The exact composition of the pyrochlore phase in these samples is not known. While almost all the pyrochlore phases are diamagnetic or paramagnetic, the pyrochlore phase to some extent has a certain effect on magnetization, depending on the strength of the diamagnetic (or paramagnetic) signal.

The Fe and Ti K-edge XANES spectra of PFT–PZT samples with x = 0.1, 0.3 and 0.5 are shown in Figs. 2–4; these are also compared with the spectra of Fe-metal, FeO (Fe^{2+}), Fe_2O_3 (Fe^{3+}) and Fe_3O_4 (mixed Fe^{2+} and Fe^{3+}) standards for Fe K-edge and PZT single crystal for Ti K-edge, respectively. The high local sensitively of XANES technique allows better structural characterization of the supported phases and confirms the XRD results. In Fig. 2, the normalized data were analyzed in the XANES region between 7100 and 7210 eV. The excited energy (E_0) for x = 0.1, 0.3 and 0.5 was 7133 eV, close to the E_0 of the Fe_2O_3 standard. It can be identified that the oxidation state of Fe ions in all PFT–PZT samples is equal to +3. The Fe K-edge XANES spectra of these samples also reveal that the spectral features are not significantly changed with the compositions of the PFT compound (Fig. 3). Small changes in the spectra were caused by the variation in the lattice parameters with changing compositions. Moreover, all the spectral features are very similar to those of Ti K-edge of PZT single crystal. This result suggested that the Fe ions were located at the same site as Ti ions. Fig. 4 shows that the features of Ti K-edge XANES spectra of all samples are very similar to those of Fe K-edge XANES spectra, demonstrating that the local structure of Fe

and Ti ions are similar. Therefore, it could be concluded that the Fe ions are replaced by Ti ions, and vice versa. More importantly, the XANES results also indicated that there was no trace of Fe compounds detected in the prepared samples.

The influence of PZT additions on the relative density of PFT samples is shown in Table 1. Generally, it is evident that PFT–PZT could be sintered to above 90% of the theoretical density even at a temperature as low as 1200 °C. As the PZT content increases from 0.1 to 0.3, the relative density of the samples increases and reaches the maximum value 96% of the theoretical density at $x = 0.3$ and then slightly decreases with increasing the PZT with $x = 0.4$. The result indicated that the introduction of PZT additive into PFT composition promoted the densification in the low sintering temperature. Fig. 5 shows SEM micrographs for the fracture surface of PFT–PZT ceramics with $x = 0.1$–0.5 and grain sizes are also shown in Table 1. As shown in micrographs, the solid solution ceramic systems exhibited a fine grain structure. It is clear that a uniform and homogeneous microstructure with fewer pores is obtained from the ceramics with $x = 0.3$ and 0.4. Moreover, micrographs show homogeneity with well-grown grains and possess equiaxed grains with good grain-packing. On the other hand, the samples with $x = 0.1$ and 0.2 – Fig. 5 (a) and (b) – show abnormal grain growth. These are important quantitative aspects of liquid phase formed by the reaction between PbO and Fe_2O_3 at grain boundaries and increases the diffusion path length and then path of the liquid phase is volatilized, giving rise to the pore inside the ceramics.

The PFT–PZT samples exhibited broad maxima in dielectric constant versus temperature plots, as well as a strong dependency of permittivity on frequency. Fig. 6(a) showed the temperature dependence of dielectric constant of PFT at various frequencies. It can not be observed the maximum dielectric and T_c because the diffuse ferroelectric transition at about −30 °C. In Figs. 6(b) and (c), the dielectric constants (ε_r) for 0.7PFT–0.3PZT and

0.6PFT–0.4PZT are shown as a function of temperature at frequencies of 1–1000 kHz. Here, the dielectric constant increases gradually with an increase in temperature up to the transition temperature (T_c) and then decreases. The region around the dielectric peak was apparently broadening. The broadening of the peak occurs mainly due to compositional fluctuation and/or substitution disordering in the arrangement of cations in one or more crystallographic sites of the PFT–PZT structure. Phase transitions for both compositions are of typical second order ferroelectric phase transitions, in agreement with the findings of Sanchez et al. [8]. Moreover, it can be noticed that there is the board hump in dielectric constant for both of samples. The board hump characteristic in dielectric constant obtained with precalcined compounds are most easily explained as due to the failure of ions to interdiffuse fully during the subsequent sintering to form a homogeneous composition. The resulting inhomogeneity comprises regions with different Curie points and the net effect is the board hump in dielectric constant. For instance, $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ compositions with different x, calcined separately with the same method used in this work, yield a single peak corresponding to their average composition when sintered to full density in air because of the relatively rapid interdiffusion of Ba^{2+} and Sr^{2+} ions. In this work, highly charged ions such as Zr^{4+} diffuse more slowly and can give rise to inhomogeneous composition [18, 19]. The T_c for $x = 0.3$ and 0.4 were determined to be 95 °C and 145 °C at 1 kHz, respectively, indicating an upward shift with increased PZT content. Broadening of dielectric constant curves has also been previously reported, e.g. for PZTFT [8] and for PFT doped with 0.3 mol% La_2O_3 [20]. The maxima of dielectric constants corresponded to the diffuse ferroelectric–paraelectric transition. High and broad maxima at levels of 5000–96000 and 9600–77000 for 0.7PFT–0.3PZT and 0.6PFT–0.4PZT samples were observed, which decreased with increasing frequency. Compared with PZT-based ceramics, these values were higher than those determined by Nomura et al. [21] and Zhu et al. [22]. The enlargement of maximum

dielectric constant values when adding PZT could be explained by the incorporation of additional amounts of Ti^{4+} in the B-site of the perovskite structure, which could enhance the chemical microinhomogenity of the relaxor, thus entailing an increase in ε_r values [20,23], as indicated by XANES results. The value of the dielectric constant of 0.7PFT–0.3PZT was higher than that of the 0.6PFT–0.4PZT sample; this could be explained by the fact that it has a high number of ferrous ions whose exchange $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ gives rise to high dielectric polarization. The electron exchange between Fe^{2+} and Fe^{3+} ions on the octahedral site of PFT is thermally activated by increasing temperature. This electron exchange causes local displacement in the dielectric of the external applied electric field and dielectric polarization in the ferromagnetic materials [24].

More interestingly, beside the slight change in the density and microstructure between 0.7PFT–0.3PZT and 0.6PFT–0.4PZT samples, it can be seen that all plots show the similar tendency of variation. The higher dielectric constants are obtained for 0.7PFT–0.3PZT because the samples have higher density with fewer pores, which lead to decrease of the energy loss and improvement of the dielectric properties. Moreover, with decreasing grain size, a decrease of dielectric constant is observed. Thus the grain size seems to play an important role in increasing the maximum dielectric constant. There are many factors for grain size effects in dielectric properties. The model mainly includes intrinsic and extrinsic effect [25]. The intrinsic effect is mainly the consequence of surface effect, which denotes a composite structure of the grains and this also supports the board hump behavior in dielectric constant. As known, grain boundaries are nonferroelectric phase without spontaneous polarization (P_s) because grain boundaries include lots of impurities and defects and these impurities can diffuse into grains, the P_s is suppressed. This will make the grain inhomogeneous, in the same results with other works [26-28]. Another factor is extrinsic

effect. This point has been discussed in detailed by Zhao [25]. The volume fraction of grain boundary increases with the decrease of grain size. This consequently led to lower dielectric constant of 0.6PFT–0.4PZT.

Moreover, from Fig. 6, it can be seen that there is a larger difference between the maximum dielectric constant at 1 kHz and other frequencies. Many factors could be attributed to this observation, one of which is the electric conductivity. The DC resistance of these ceramics is very large (in order to 10^4 Ω), which could be determined by that of interelectrode surfaces. However, at 1 kHz, the DC resistance of the ceramics is lower than other frequencies. This could be caused by electric charge from silver electrode. Other factors could be the polarizability of these ceramics. The various polarization processes are important. Dielectric constant arises from electrons, ions, dipoles, defects and space charge. At low enough frequencies (for instance 1 kHz), the value of dielectric constant measured could be identical to the static value and all polarizability terms contributed to dielectric constant, while at higher frequencies this contribution are lost [19].

PFT–PZT samples showed well-behaved magnetization (M) versus applied field (H) hysteresis at room temperature, as shown in Fig. 7. All samples showed square saturated magnetization loops. These systems showed low remanent magnetization at room temperature, which was comparable to the known room-temperature multiferroics including $BiFeO_3$ and the other lead-based multiferroic relaxors [29–31]. However, the magnetization values of all PFT–PZT samples were similar to those of BF–BMT–PT systems [32]. These low remanent magnetization values could be explained by the Fe magnetic moments in PFT–PZT as coupled ferromagnetically within the pseudo-cubic (111) plane and antiferromagnetically between the adjacent planes. There is a spiral spin structure from superimposed antiferromagnetic ordering which leads to cancellation of macroscopic

magnetization. Moreover, Ti ion substitution could result in the occurrence of antiferroic phases of ordered double perovskite $A_2B'B''O_6$ with one magnetic and one nonmagnetic B cation [33, 34]. The influence of B-site cation distribution on the magnetic properties of PFT was studied by first-principle calculations performed on differently ordered supercells of the long-range disordered $Pm\bar{3}m$ phases [10, 35]. Another reason was described by Sanchez et al. [8]. In their work, field-cooled (FC) and zero-field-cooled (ZFC) studies were carried out over a wide temperature range. Neel temperature related to the original PFT was not observed, suggesting the existence of super-antiferromagnetic and/or super-paramagnetic clusters far above the ambient temperature [29, 36]. These models are used to explain the possible presence of weak magnetism in lead-based multiferroics. The explanation of the observed weak magnetization in the M versus H curve in PFM, PFT and PFW materials can be described on the basis of superexchange interaction at the B-site octahedral and also spin canting.

4. Conclusions

Multiferroic PFT–PZT ceramics with a high percentage of perovskite phase were successfully synthesized by a solid-state reaction technique. XRD analysis showed a change in the crystal structure from cubic to mixed cubic/tetragonal with increasing PZT content. The Ti K-edge XANES spectra of all samples were very similar to those of Fe K-edge XANES spectra, indicating similar local structure around Fe and Ti ions. SEM observations reveal that the co–existence of two phases affects the sintering and grain growth behavior of the components. An analysis of dielectric constant with frequency was performed at various temperatures. Diffuse maxima and frequency dispersion were observed in the dielectric constant versus temperature plots. The samples exhibit a relaxor behavior around the

maximum dielectric constant characterized by a strongly diffused dielectric peak. There is significant change of dielectric properties between 1 kHz and other frequencies and occur a broad hump characteristic at 1 kHz. The materials exhibited square saturated magnetic hysteresis loops with 0.003 emu/g at room temperature. Saturated magnetization of all compositions showed no difference with increasing PZT content.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF) and the Faculty of Science, Maejo University, for financial support. RY would like to acknowledge support from the NANOTEC-SUT Center of Excellence on Advanced Functional Nanomaterials.

References

[1] Cheng, J., Yu, S., Chen, J., Meng, Z.: Appl. Phys. Lett. **89**, 122911 (2006).

[2] Kumar, A., Rivera, I., Katiyar, R.S., Scott, J.F.: Appl. Phys. Lett. **92**, 132913 (2008).

[3] Fang, B.-J., Ding, C.-L., Liu, W., Li, L.-Q., Tang, L.: Eur. Phys. J. Appl. Phys. **45**, 20302 (2009).

[4] Choudhary, R.N.P., Pradhan, D.K., Tirado, C.M., Bonilla, G.E., Katiyar, R.S.: J. Appl. Phys. **100**, 084105 (2006).

[5] Sharma, S., Singh, V., Kotnala, R.K., Ranjan, R., Dwivedi, R.K.: J. Alloys Compd. **614**, 165–172 (2014).

[6] Patil, D.R., Chougule, B.K.: J. Alloys Compd. **458**, 335–339 (2008).

[7] Ciomaga, C.E., Galassi, C., Prihor, F., Dumitru, I., Mitoseriu, L., Iordan, A.R., Airimioaei, M., Palamaru, M.N.: J. Alloys Compd. **485**, 372–378 (2009).

[8] Sanchez, D.A., Ortega, N., Kumar, A., Roque-Malherbe, R., Polanco, R., Scott, J.F., Katiyar, R.S.: AIP Adv. **1**, 042169 (2011).

[9] Falqui, A., Lampis, N., Geddo-Lehmann, A., Pinna, G.: J. Phys. Chem. B **109**, 22967–22970 (2005).

[10] Choudhary, R.N.P., Rodriguez, C., Bhattacharya, P., Katiyar, R.S., Rinaldi, C.: J. Magn. Magn. Mater. **313**, 253–260 (2007).

[11] Lampis, N., Franchini, C., Satta, G., Geddo-Lehmann, A., Massidda, S.: Phys. Rev. B **69**, 064412 (2004).

[12] Zhang, X.Y., Zhao, X., Lai, C.W., Wang, J., Tang, X.G., Dai, J.Y.: Appl. Phys. Lett. **85**, 4190–4192 (2004).

[13] Xu, G., Weng, W.J., Yao, J.X., Du, P.Y., Han, G.R.: Microelectron. Eng. **66**, 568–573 (2003).

[14] Randall, C.A., Kim, N., Kucera, J.-P., Cao, W., Shrout, T.R.: J. Am. Ceram. Soc. **81**, 677–688 (1998).

[15] Swartz, S.L., Shrout, T.R., Schulze, W.A., Cross, L.E.: J. Am. Ceram. Soc. **67**, 311–315 (1984).

[16] Wongmaneerung, R., Jantaratana, P., Yimnirun, R., Ananta, S.: J. Supercond. Nov. Magn. **26**, 371–379 (2013).

[17] Wongmaneerung, R., Jantaratana, P., Yimnirun, R., Ananta, S.: Ceram. Intl. **40**, 2299–2304 (2014).

[18] Moulson, A.J., Herbert, J.M.: Electroceramics: Materials, Properties and Application. 2nd ed. John Wiley & Sons, West Sussex (2003).

[19] Abdelkefi, H., Khemakhem, H., Vélu, G., Carru, J.C., Mühll R.V.: J. Alloys Compd. **399**, 1–6 (2005).

[20] Zhu, W.Z., Yan, M., Mantas, P.Q., Baptista, J.L., Kholkin, A.L.: J. Mater. Res. **17**, 1779–1784 (2002).

[21] Nomura, S., Takabayashi, H., Nakagawa, T.: Jpn. J. Appl. Phys. **7**, 600–604 (1968).

[22] Zhu, W.Z., Yan, M., Kholkin, A.L., Mantas, P.Q., Baptista, J.L.: Mater. Chem. Phys. **82**, 263–267 (2003).

[23] Kulawik, J., Szwagierczak, D.: J. Eur. Ceram. Soc. **27**, 2281–2286 (2007).

[24] Kanamadi, C.M., Das, B.K., Kim, C.W., Kang, D.I., Cha, H.G., Ji, E.S., Jadhav, A.P., Jun, B.-E., Jeong, J.H., Choi, B.C., Chougule, B.K., Kang, Y.S.: Mater. Chem. Phys. **116**, 6–10 (2009).

[25] Zhao, Z., Zhao, V.Z., Buscaglia, V., Viviani, M., Buscaglia, M.T., Mitoseriu, L., Testino, A., Nygren, M., Johnsson, M., Nanni, P.: Phys. Rev. B **70**, 024107 (2004).

[26] Hoshina, T., Wada, S., Kuroiwa, Y., Tsurumi, T.: Appl. Phys. Lett., **93**, 192914 (2008).

[27] Wada, S., Kondo, S., Moriyoshi, C., Kuroiwa, Y.: Jpn. J. Appl. Phys., **47**, 7612–7616 (2008).

[28] Wada, S., Yasuno, H., Hoshina, T., Nam, S.M., Kakemoto, H., Tsurumi, T.: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1: Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap., **42**, 6188–6195 (2003).

[29] Peng, W., Lemée, N., Dellis, J.-L., Shvartsman, V.V., Borisov, P., Kleemann, W., Trontelj, Z., Holc, J., Kosec, M., Blinc, R., Karkut, M.G.: Appl. Phys. Lett. **95**, 132507 (2009).

[30] Sanchez, D.A., Kumar, A., Ortega, N., Katiyar, R.S., Scott, J.F.: Appl. Phys. Lett. **97**, 202910 (2010).

[31] Kumar, A., Katiyar, R.S., Rinaldi, C., Lushnikov, S.G., Shaplygina, T.A.: Appl. Phys. Lett. **93**, 232902 (2008).

[32] Rai, R., Kholkin, A.L., Sharma, S.: J. Alloys Compd. **506**, 815–819 (2010).

[33] Schmid, H.: Ferroelectrics **162**, 317 (1994).

[34] Galasso, F.S.: Perovskite and High T_c Superconductors, Gordon and Breach, New York (1990).

[35] Franchini, C.: private communication.

[36] Blinc, R., Cevc, P., Zorko, A., Holc, J., Kosec, M., Trontelj, Z., Pirnat, J., Dalal, N., Ramachandran, V., Krzystek, J.: J. Appl. Phys. **101**, 033901 (2007).

List of Table Captions

Table 1 Physical properties of (1-*x*)PFT–*x*PZT multiferroic ceramics sintered at 1200 °C.

Table 2 Dielectric properties of 0.7PFT–0.3PZT and 0.6PFT–0.4PZT multiferroic ceramics

List of Figure Captions

Fig. 1 XRD patterns of (1-x)PFT–xPZT multiferroic ceramics sintered at 1200 °C.

Fig. 2 Fe K-edge XANES spectra of (1-x)PFT–xPZT (x = 0.1, 0.3 and 0.5) multiferroic ceramics compared with the Fe K-edge XANES spectra of Fe metal, FeO, Fe_2O_3 and Fe_3O_4 standards.

Fig. 3 Fe K-edge XANES spectra of PFT–PZT samples compared with Ti K-edge of PZT single crystal.

Fig. 4 (a) Fe K-edge and (b) Ti K-edge XANES spectra of (1-x)PFT–xPZT (x = 0.1, 0.3 and 0.5).

Fig. 5 SEM micrographs of (1-x)PFT–xPZT multiferroic ceramics sintered at 1200 °C with (a) x = 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3, (d) 0.4 and (e) 0.5

Fig. 6 Temperature dependence of the real part of the dielectric constant for (1-x)PFT–xPZT multiferroic ceramics with (a) x = 0.3 and (b) 0.4.

Fig. 7 M–H hysteresis loops of (1-x)PFT–xPZT multiferroic ceramics.

Table
Click here to download Table: Table.doc

Table 1

Composition (x) (weight fraction)	Relative density (%)	Grain size (μm)
0.1	90	-
0.2	92	6.7-33.3
0.3	95	1.5-7.5
0.4	94	1.25-1.75
0.5	91	1.0-5.33

Table 2

Composition (x) (weight fraction)	Frequency (kHz)	T_{max} (^{o}C)	ε_r at T_{max}
0.3	1	95	96610.95
	10	100	23988.35
	100	95	15615.07
	1000	75	5189.10
0.4	1	145	77629.54
	10	140	17934.51
	100	130	12599.35
	1000	130	9670.00

Figure
Click here to download Figure: figure.doc

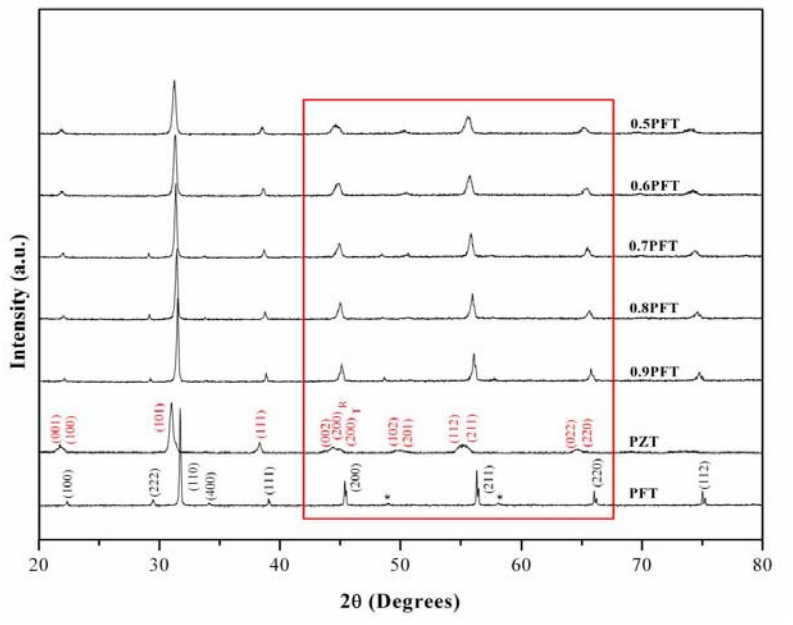


Fig. 1

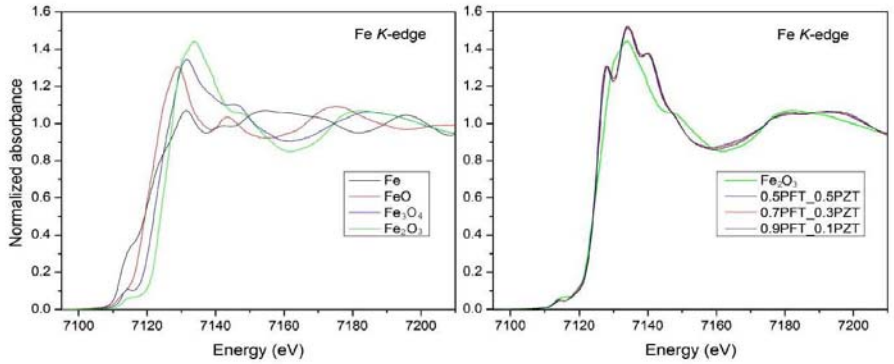


Fig. 2

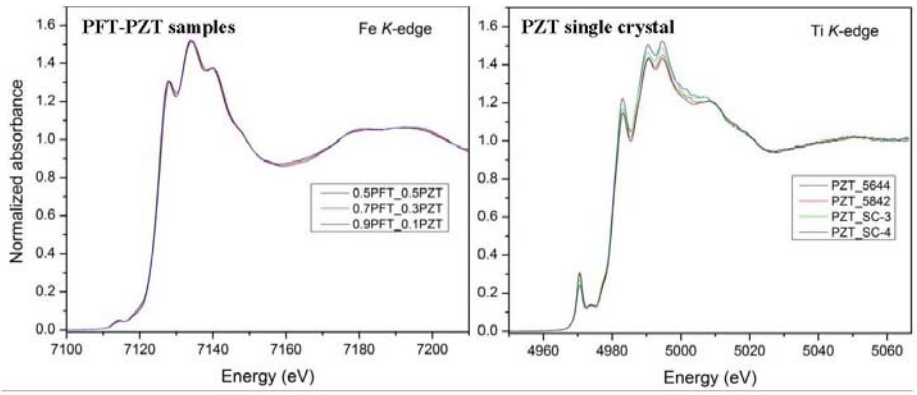


Fig. 3

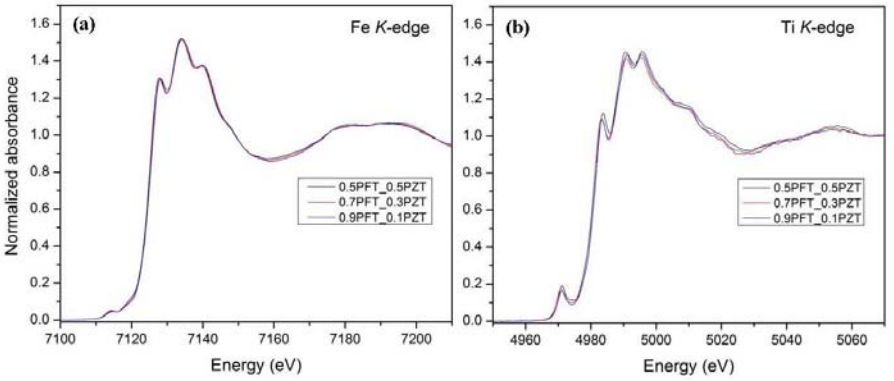


Fig. 4

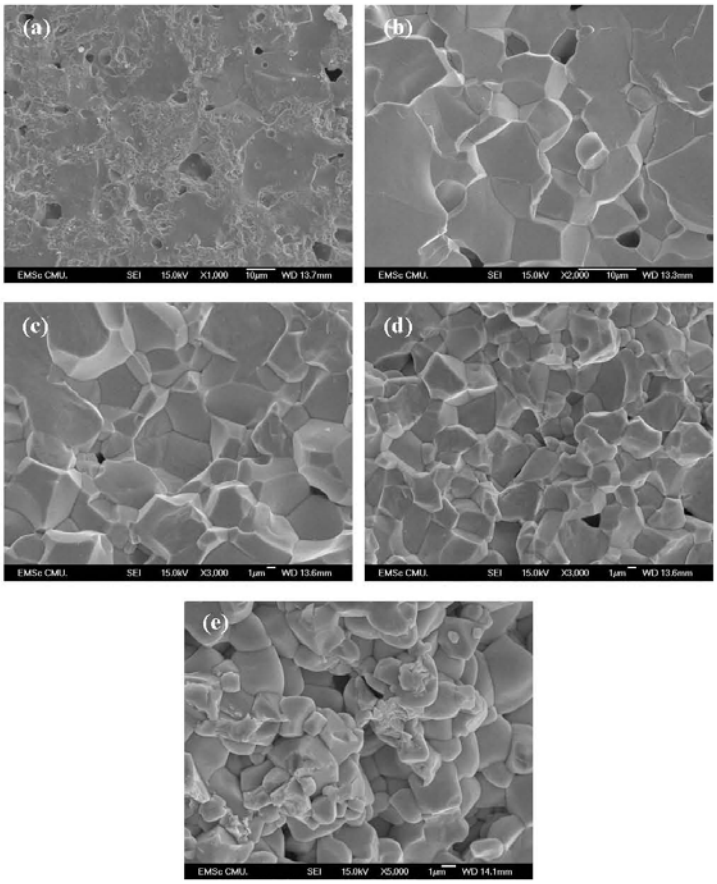
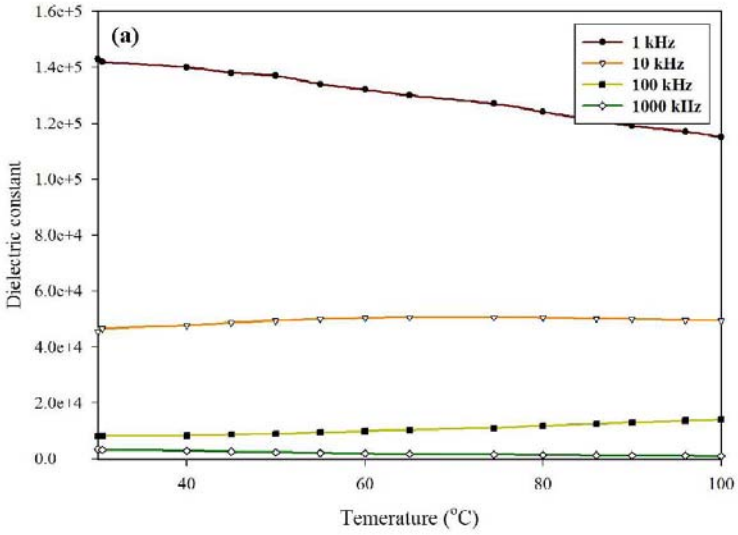

(a)
EMSc CMU. SEI 15.0kV X1,000 10μm WD 13.7mm
(b)
EMSc CMU. SEI 15.0kV X2,000 10μm WD 13.3mm
(c)
EMSc CMU. SEI 15.0kV X3,000 1μm WD 13.6mm
(d)
EMSc CMU. SEI 15.0kV X3,000 1μm WD 13.6mm
(e)
EMSc CMU. SEI 15.0kV X5,000 1μm WD 14.1mm

Fig. 5


(a)
1 kHz
10 kHz
100 kHz
1000 kIIz
Dielectric constant
1.6e+5
1.4e+5
1.2e+5
1.0e+5
8.0e+4
6.0e+4
4.0e+4
2.0e+4
0.0
40
60
80
100
Temerature (°C)

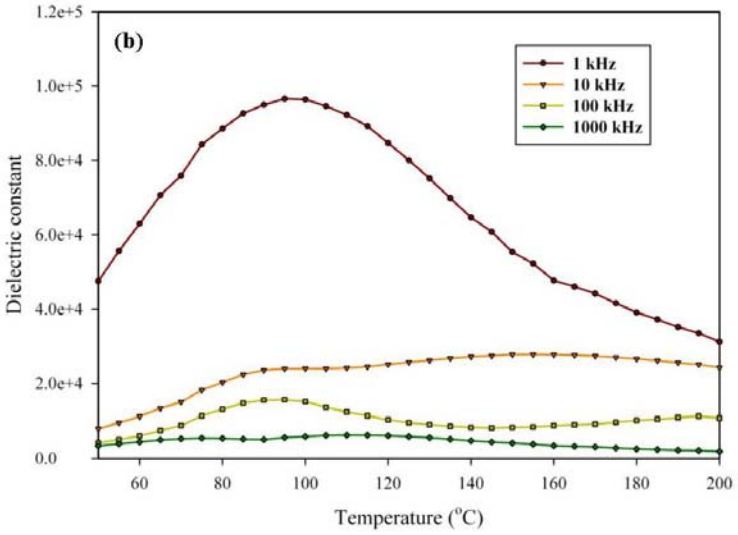

(b)
1 kHz
10 kHz
100 kHz
1000 kHz
Dielectric constant
1.2e+5
1.0e+5
8.0e+4
6.0e+4
4.0e+4
2.0e+4
0.0
60
80
100
120
140
160
180
200
Temperature (°C)

Fig. 6

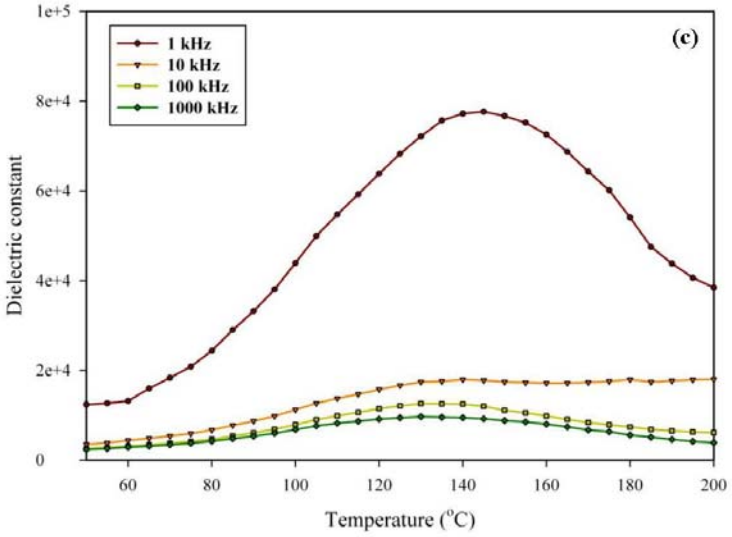


Fig. 6 (continue)

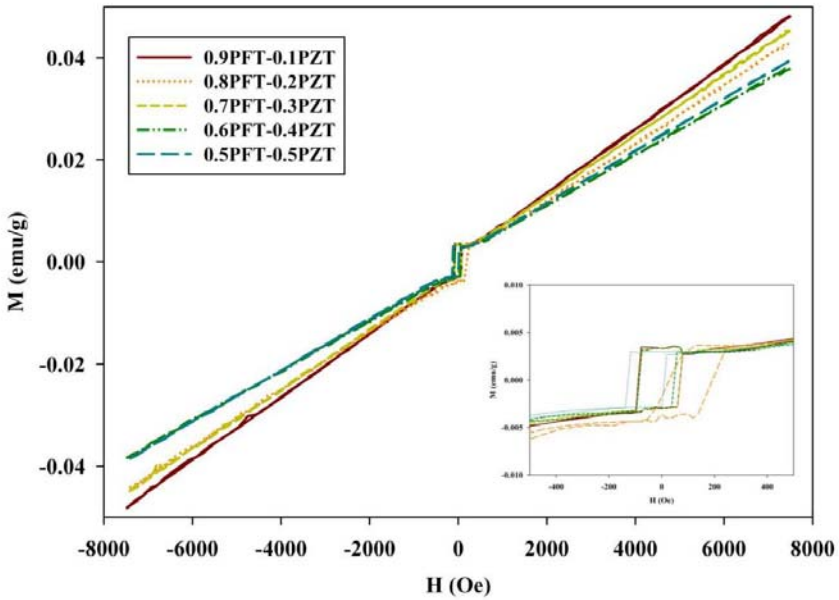

0.9PFT-0.1PZT
0.8PFT-0.2PZT
0.7PFT-0.3PZT
0.6PFT-0.4PZT
0.5PFT-0.5PZT
M (emu/g)
H (Oe)
0.04
0.02
0.00
-0.02
-0.04
-8000
-6000
-4000
-2000
0
2000
4000
6000
8000

Fig. 7

STT39-0365

Science Society of Thailand Under the Royal Patronage of His Majesty the King, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Phya Thai Rd., Bangkok 10330
Tel: 0-2218-5245 Fax. 0-2252-4516
E-mail: stt39@scisoc.or.th

Acknowledgement

Dear Rewadee Wongmaneerung ,
The secretariat committee of STT39 would like to inform you that we have received your STT39 registration information for ID: 0365 and e-mail address: re_nok@yahoo.com

The secretariat committee of STT39 have received your registration as: Participant with paper submission

We recieved the payment as -

with amount 0.00 baht (บาทถ้วน)

Your submitted paper entitiled -

was reviewed from academic subcommittee of STT with the result : No paper submission

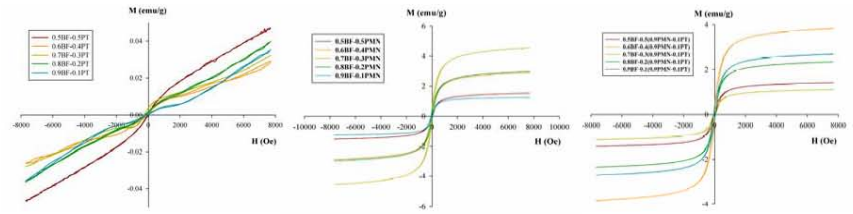
Sincerely yours,

Associate Professor Dr. Thararat Supasiri

STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF BISMUTH FERRITE-FERROELECTRIC-BASED COMPOSITES

Rewadee Wongmaneerung[1,*]
[1]Materials Science Program, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand
*e-mail: re_nok@yahoo.com

Abstract: Binary and ternary multiferroic composites (1-*x*)BF-*x*PT, (1-*x*)BF-*x*PMN and (1-*x*)BF-*x*(0.9PMN-0.1PT) were fabricated by a traditional ceramic process. The effect of ferroelectric contents on phase assemblage, microstructure and magnetic properties were examined by XRD, SEM and VSM, respectively. The results indicate that XRD spectra of BF-PT and BF-PMN systems show perovskite structure ferrite and ferroelectric with a considerable amount of $Bi_{24}(Bi_{1.04}Fe_{0.84})O_{40}$ phase. Besides BF-(0.9PMN-0.1PT) system, XRD patterns displayed mixed BF, PMN and PT phases. In addition, the presence of secondary phases ($Bi_2Fe_4O_9$ and Fe_2O_3) was observed. The magnetic properties are generally seen to reduce with an increase in the content of the ferroelectric phase. It should be mentioned that the *M-H* loops of BF-PT composites completely differs from those of BF-PMN and BF-(0.9PMN-0.1PT) composites at room temperature. They exhibit superparamagnetic behavior. On the other hand, BF-PMN and BF-(0.9PMN-0.1PT) composites exhibit weak ferromagnetism behavior, as shown in Figure 1.



(a) (b) (c)

Figure 1 *M–H* hysteresis loops of (1-*x*)BF-*x*ferroelectric composites sintered at 800 °C with (a) PT, (b) PMN and (c) 0.9PMN-0.1PT.

References:

1. Cohen RE, Nature 1992; 358: 136-138.
2. Smolenskii GA, Isupov VA, Agranovskaya AI, Krainik NN, Sov. Phys. Solid State 1961; 2; 2651-2654.
3. Mazumder R, Sujatha Devi P, Bhattacharya D, Choudhury P, Sen A, Raja M, Appl. Phys. Lett. 2007; 91: 062510-062513.

Acknowledgements: The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF) and the Faculty of Science, Maejo University for financial support.
Keywords: multiferroic, composites, bismuth ferrite, ferroelectric, magnetic properties

SSP-039

Synthesis and Characterization of Lead Iron Tantalate–Lead Zirconate Titanate Composites

Rewadee Wongmaneerung[a,*], Rattikorn Yimnirun[b] and Supon Ananta[c]

[a]*Materials Science Program, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand*
[b]*School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology, and NANOTEC-SUT Center of Excellence on Advanced Functional Nanomaterials, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand*
[c]*Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*

The relaxor ferroelectric lead iron tantalate ($Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$) and normal ferroelectric lead zirconate titanate ($PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$) were prepared by mixing 50–90% $Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ and 10–50% $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ with produces ceramic composites. Structural analysis of the synthesized powders and composites were performed by the X–ray diffraction data at room temperature. Microstructure and magnetic hysteresis were characterized by Scanning Electron Microscope (SEM) and Vibrating sample magnetometer (VSM) techniques, respectively. The results indicated that all powders and composites showed the perovskite structure and $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ phase was compatible with $Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ phase. The SEM observations revealed that the co–existed two phases affect the sintering behavior. The composites exhibit weak magnetism because of super-paramagnetic cluster phenomenon.

Keywords: multiferroic, composites, lead iron tantalate, lead zirconate titanate, magnetic properties

***Corresponding Author**: R. Wonemaneerung, e-mail address: re_nok@yahoo.com

Acceptance/ Invitation Letter

International Congress on Natural Sciences and Engineering (ICNSE 2014)

May 7-9, 2014, Kyoto, Japan

Dear **Rewade Wongmaneerung,**

We are very pleased to inform you that your manuscript, **"Structural, Dielectric and Magnetic Properties of Multiferroic (1-x)Pb(Ta0.5Fe0.5)O3-xPb(Zr0.53-Ti0.47)O3 Composites" (ICNSE-740)** has been accepted for **Poster presentation** at the International Congress on Natural Sciences and Engineering (ICNSE 2014) in Kyoto, Japan. Decisions were made based on a double-blind review process. The exact time and room of your presentation session will be specified in the ICNSE Conference Program online at http://www.icnse.org/ **in the beginning of April, 2014.**

Please make sure your manuscripts conform to the writing format which is available on the conference website. Manuscripts conform to the format guidelines are required to be included in the proceedings.

If you have any further questions, please do not hesitate to contact the secretariat of ICNSE 2014 by sending your email icnse@icnse.org with your **manuscript ID number listed above on all communications.** Again, congratulations on the acceptance of your paper. On behalf of the Program Committee, we look forward to your full participation in the ICNSE 2014 Conference.

Yours Sincerely,
The Program Committee of ICNSE 2014

Structural, Dielectric and Magnetic Properties of Multiferroic $(1-x)Pb(Ta_{0.5}Fe_{0.5})O_3$-$xPb(Zr_{0.53}$-$Ti_{0.47})O_3$ Composites

R. Wongmaneerung*

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

E-mail address: re_nok@yahoo.com

Abstract

Multiferroic composites containing lead iron tantalate (PFT) and lead zirconate titanate (PZT) phases were fabricated by solid–state reaction, with 10–50 wt% of PZT. The present study combines X–ray diffraction, synchrotron X–rays absorption near edge, microstructure, dielectric and magnetic properties at room temperature. Composite samples based on mixed relaxor and normal ferroelectric powders were sintered at 1200 °C. The XRD data show no secondary phase over all compositions. The presence of PFT–PZT phases was also confirmed by the oxidation state and the local structure surrounding the Fe and Ti absorbing atoms, as observed in the Fe K and Ti K-edge XANES spectrum. The result demonstrates that the local structure of Fe and Ti ions have the same structure. Therefore, it could be concluded that the Ti ions are replaced by Fe ions. The microstructure of the sintered composites was dense with average grain size of 0.5–3 μm. High and broad maxima of dielectric permittivity reaching 80000 and 100000 at 1 kHz for 30 and 40 wt% of PZT concentration, respectively. Measurements of the magnetization of the investigated composites as a function of magnetic field exhibited square saturated magnetic hysteresis loops with 0.03 emu/g.

Keyword: Multiferroic; composite; lead iron tantalite; lead zirconate titanate

รางวัลที่ได้รับ

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้
FACULTY OF SCIENCE, MAEJO UNIVERSITY
ขอมอบเกียรติบัตรนี้เพื่อแสดงว่า
อาจารย์ ดร.เรวดี วงศ์มณีรุ่ง
เป็นอาจารย์ตัวอย่างด้านวิจัย
ของคณะวิทยาศาสตร์ ประจำปีการศึกษา ๒๕๕๗
ขอขอบคุณและชื่นชมในความเสียสละ ทุ่มเทและตั้งใจปฏิบัติงานด้วยดีตลอดมา
ขอให้มีความสุขความเจริญด้วยคุณธรรมจริยธรรมตลอดไป
เพื่อพัฒนาประเทศสืบต่อไป
ให้ไว้ ณ วันที่ ๘ สิงหาคม ๒๕๕๗
(รองศาสตราจารย์ศิรินทร์ญา ถักดี)
คณบดีคณะวิทยาศาสตร์