

ผลของการเติมเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่มีต่อโครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคของ
เซรามิกเลดไททาเนต
ธีระชัย บงการณ* และ สายชล สุขโข

**Effect of ZrO₂ Doping on Crystal Structure and Microstructure of
Lead Titanate Ceramics**

Theerachai Bongkarn* and Saichol Sukkho

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น 40000

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

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ มุ่งศึกษาผลของการเติมเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO₂) ที่มีต่อสมบัติของเซรามิกเลดไททาเนต โดยเตรียมผงผลึกเลดไททาเนตด้วยการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อลดการแตกหักระหว่างการเย็นตัวลง เติมเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ในปริมาณต่างๆ กัน (ร้อยละ 0.00 – 2.00 โดยน้ำหนัก) ในผงผลึกเลดไททาเนต จากนั้นทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1225 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ไม่พบเฟสของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ทั้งในผงผลึกและเซรามิกเลดไททาเนตที่เติมเซอร์โคเนียมไดออกไซด์เข้าไปทุกตัวอย่าง อัตราส่วน c/a ของเซรามิกมีค่าต่ำกว่าผงผลึก ความหนาแน่นมีค่าสูงสุด เมื่อเติมปริมาณเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ร้อยละ 0.50 โดยน้ำหนัก ในขณะที่ขนาดเกรนเฉลี่ยก็มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณเซอร์โคเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้น

คำสำคัญ : เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ เฟร์โรอิเล็กทริก เลดไททาเนต

Abstract

In this work, effect of ZrO₂ doping on the properties of PbTiO₃ ceramics was investigated. PbTiO₃ powders were prepared with calcination temperature at 750 °C for 2 h. The various amount of ZrO₂ powder (0.00 – 2.00% wt) were added into the calcined powders to decreasing of c/a ratio. The mixed powders were sintered at 1225 °C for 2 hour. Structural phase was studied by X-ray

diffractometer. It was showed that the ZrO_2 phase was not detected in all of mixed the powder and sintered ceramic samples. The c/a ratio of the mixed ceramic samples was less than c/a ratio of the powder samples. The highest density of the ceramics was found in the sample with added 0.50% wt of ZrO_2 . The average grain sizes were slightly increased with the increasing of doping content.

Keywords: ZrO_2 , ferroelectric, lead titanate

บทนำ

เซรามิกเลดไททานเตต ($PbTiO_3$:PT) เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดหนึ่งที่มีความเหมาะสมในการประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้งานในอุณหภูมิและความถี่สูง เช่น ตัวขับเคลื่อน (actuator) เซนเซอร์ (sensor) และตัวแปลงสัญญาณ (transducer) (Ikegami *et al.*, 1971; Takahashi, 1990) เลดไททานเตตมีอุณหภูมิคูรีประมาณ 490 องศาเซลเซียส กล่าวคือ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 490 องศาเซลเซียสสารจะคงสภาพเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกมีโครงสร้างเทตระโกนัล โดยมีค่าอัตราส่วน $c/a = 1.064$ ($c=4.156$ Å, $a=3.902$ Å) หากได้รับอุณหภูมิมากกว่า 490 องศาเซลเซียส เลดไททานเตตจะเปลี่ยนสภาพเป็นพาราอิเล็กทริก มีโครงสร้างลูกบาศก์ ในทางกลับกัน การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากลูกบาศก์เป็นเทตระโกนัลจะเกิดขึ้นในขบวนการเตรียมเซรามิกเลดไททานเตต โดยระหว่างที่ทำให้เซรามิกเย็นตัวลงหลังจากที่เผาซินเตอร์เซรามิกที่อุณหภูมิสูง บริเวณอุณหภูมิคูรี อัตราส่วน c/a มีการเปลี่ยนแปลงสูงมาก เป็นเหตุให้เซรามิกเกิดการแตกตัวได้ง่าย (Udomporn, 2004)

การลดการแตกหักของเซรามิกเลดไททานเตตสามารถกระทำได้โดยการเติม (doping) ไอออนของธาตุแอลคาไลน์ (alkaline) และธาตุแรร์เอิร์ธ (rare earth ion) เช่น Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} หรือ Sm^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} และ La^{3+} ลงใน Pb^{2+} ทำให้แลตทิซแอนไอโอทรปีลดลง เป็นผลให้เซรามิกมีค่าความหนาแน่นมากขึ้นและสมบัติเชิงกลดีขึ้น (Jaffe. *et al.*, 1971 ; Keizer and Burggraaf, 1976 ; Takeuchi *et al.*, 1982 ; Takahashi, 1990 ; Suwannasiri and Safari 1993) อย่างไรก็ตาม การเติมสารเจือในปริมาณที่มากเกินไปก็จะทำให้สมบัติทางไฟฟ้าบางประการของเลดไททานเตตมีค่าลดลง

เซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททานเตต (PZT) เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีคุณสมบัติพิโซอิเล็กทริกดีมาก โดยที่บริเวณ MPB (morphotropic phase boundary) เซรามิก PZT มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากที่สุดประมาณ 1,300 และมีอุณหภูมิคูรีประมาณ 390 องศาเซลเซียส (Jaffe *et al.*, 1971; Moulson and Herbert, 2003) อีกทั้ง เลดเซอร์โคเนตไททานเตตยังมีความแข็งแรงและทนทานในอุณหภูมิสูงได้ดี จึงเหมาะสมนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดและตัวขับเคลื่อน (Fett *et al.*, 1999; Gerson *et al.*, 1961) ทั้งนี้ประสิทธิภาพและความสามารถทางไฟฟ้าของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททานเตตจะ

ขึ้นกับชนิด คุณภาพของสารตั้งต้นและกระบวนการผลิตเซรามิก (Liou, 2004 ; Puchmark *et al.*, 2004 ; Vittayakorn *et al.*, 2004)

เป็นที่ทราบดีว่าเลดเซอร์โคเนตไททานเนตเป็นเซรามิกที่มีเลดไททานเนตและเลดเซอร์โคเนต (PZ) เป็นองค์ประกอบพื้นฐาน ทั้งนี้เลดเซอร์โคเนตสามารถเตรียมโดยใช้เลดออกไซด์และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์เป็นสารตั้งต้น เพื่อลดอัตราส่วน c/a โดยสมบัติทางไฟฟ้าของเลดไททานเนตไม่เปลี่ยนแปลง จึงทำให้งานวิจัยนี้สนใจศึกษาผลของการเติมเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่มีปริมาณน้อยๆ (ร้อยละ 0.00 – 2.00 โดยน้ำหนัก) ที่มีต่อโครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคของผลึกและเซรามิกเลดไททานเนต

วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการ

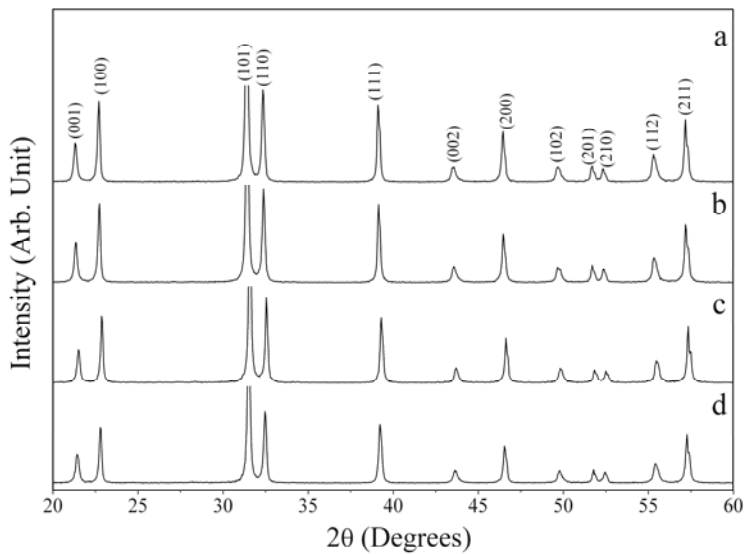
เตรียมผงผลึก PT ด้วยวิธีผสมออกไซด์ เริ่มจากซังสารตั้งต้นคือ ตะกั่วออกไซด์ (PbO) และไททานเนียมออกไซด์ (TiO) โดยใช้วิธีการทางปริมาณสารสัมพันธ์ นำสารตั้งต้นที่ซังได้มาผสมกันในกระป๋องพลาสติกใช้ลูกบดเซอร์โคเนียขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร นำสารที่ได้ทำการบดย่อยแบบลูกบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบที่ 75 – 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 10 - 12 ชั่วโมง นำสารที่ได้ไปบดหยาบ แล้วนำผงสารที่ได้มาทำการคัดขนาด (sieving) เพื่อให้ได้ขนาดที่สม่ำเสมอ เสร็จแล้วนำไปเผาแคลซินที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เติมสารเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO₂) ในปริมาณร้อยละ 0.00 – 2.00 โดยน้ำหนัก ลงในผงผลึกเลดไททานเนตแล้วทำการบดย่อยแบบลูกบดอีกครั้งหนึ่ง นำผงเลดไททานเนตที่ผสมกับ ZrO₂ ในปริมาณต่างๆ ตรวจสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จากนั้นเตรียมเซรามิกโดยนำผง PT ที่ผสมกับ ZrO₂ ในปริมาณต่างๆ มาทำการอัดขึ้นรูปให้เป็นเหรียญทรงกระบอกขนาด 15 มิลลิเมตร แล้วเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1,225 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำเซรามิกที่เตรียมได้ไปหาค่าความหนาแน่นโดยวิธีการแทนที่น้ำ และใช้สมการ (1) ในการคำนวณ ตรวจสอบโครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคโดยใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ตามลำดับ จากนั้นคำนวณหาอัตราส่วน c/a และขนาดเกรนเฉลี่ย โดยใช้กราฟที่ได้จากเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และข้อมูลที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ตามลำดับ

$$\text{ความหนาแน่น} \quad \rho = \frac{W_a}{W_a - W_{fl}} \cdot \rho_{fl} \quad (1)$$

เมื่อ ρ คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็น g/cm^3
 ρ_{fl} คือ ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็น g/cm^3
 W_a คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็น g
 W_{fl} คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็น g

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก PT ที่ได้จากการเผาเคลือบด้วยอุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสแล้วเติม ZrO_2 ในปริมาณต่างๆ แสดงในรูป 1 พบว่าโครงสร้างผลึกเป็นแบบเทตระโกนอล สังเกตได้จากการแยกกันของพีค 002 และ 200 โดยที่ผงผลึกของสารตัวอย่างทั้งหมดที่ได้สามารถยืนยันการเกิดเฟสหลักของ PT ซึ่งการเกิดพีคทั้ง 12 พีค สัมพันธ์กับแฟ้มข้อมูลของ JCPDS หมายเลข 70-0446 (Powder Diffraction File, 2000) โดยไม่พบเฟสของ ZrO_2 ในผงผลึก PT ในทุกตัวอย่าง ผลที่ได้มีลักษณะเช่นเดียวกับงานวิจัยของ Chu ซึ่งเมื่อเติม Cd^{2+} ไปในเซรามิก PT ก็ไม่พบเฟสแปรทปลอม (Chu and Chen, 2004) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากขีดจำกัดในการตรวจสอบของเครื่อง XRD



รูป 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก PT ที่เติม ZrO_2 ในปริมาณต่างๆ โดย (a) ร้อยละ 0.00 โดยน้ำหนัก, (b) ร้อยละ 0.50 โดยน้ำหนัก, (c) ร้อยละ 1.00 โดยน้ำหนัก และ (d) ร้อยละ 2.00 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 1 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c , a และอัตราส่วน c/a ของผงผลึก PT ที่เติม ZrO_2 ปริมาณต่างๆ ซึ่งหาได้จากข้อมูลที่ได้จาก XRD แล้วนำมาคำนวณโดยใช้สมการที่ (2) ซึ่งเป็นสมการที่ใช้กับโครงสร้างแบบเททรากอนอล พบว่าค่า แลตทิซพารามิเตอร์ c , a และอัตราส่วน c/a มีค่าใกล้เคียงกันในทุกตัวอย่าง

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{2}$$

เมื่อ d_{hkl} คือ ค่าดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices)
 a คือ ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a
 c คือ ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c

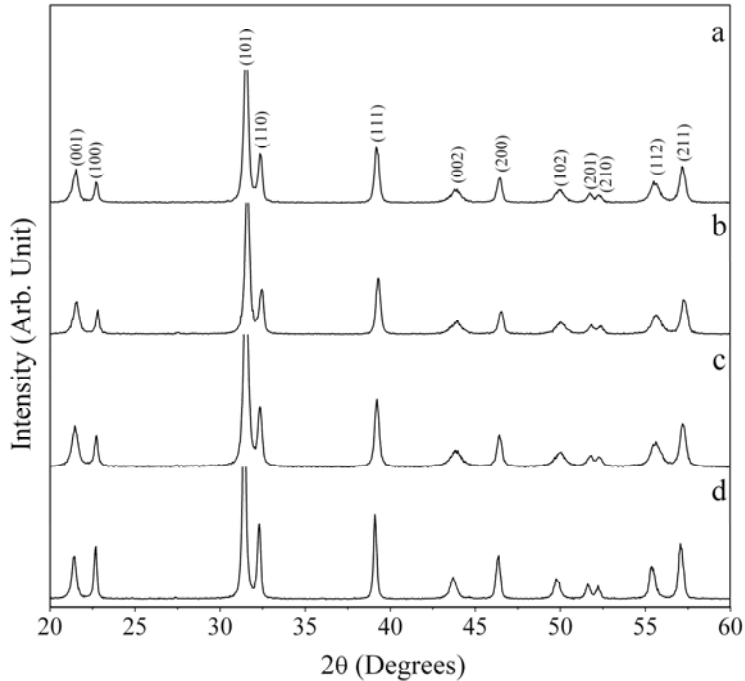
รูป 2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของเซรามิก PT ที่เติม ZrO_2 ในปริมาณต่างๆ กันพบว่าไม่มีเฟสของ ZrO_2 ในทุกตัวอย่าง เช่นเดียวกับที่เกิดขึ้นในผงผลึก ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c , a และอัตราส่วน c/a ของเซรามิก PT ที่เติม ZrO_2 ในปริมาณต่างๆ แสดงในตาราง 1 พบว่าอัตราส่วน c/a เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ ZrO_2 ที่เติมเข้าไปมีค่าเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม อัตราส่วน c/a ของเซรามิกมีค่าน้อยกว่าอัตราส่วน c/a ของผงผลึกในทุกปริมาณที่เติม ZrO_2 เข้าไป แสดงให้เห็นว่าการเติม ZrO_2 เข้าไปเป็นผลให้ค่าอัตราส่วน c/a ของเซรามิกมีค่าลดลง

ตาราง 1 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c , a อัตราส่วน c/a ค่าความหดตัว และความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ PT ที่เติม ZrO_2 ในปริมาณต่างๆ กัน

ZrO ₂ contents (%)	powder			ceramic			Shrinkage (%)	Relative density (%)
	c (Å)	a (Å)	c/a ratio	c (Å)	a (Å)	c/a ratio		
0.00	4.153	3.909	1.063	4.121	3.909	1.054	16.02	96.35
0.50	4.157	3.909	1.064	4.124	3.902	1.057	14.62	96.45
1.00	4.142	3.896	1.063	4.128	3.912	1.055	14.84	96.42
2.00	4.149	3.902	1.063	4.146	3.915	1.059	12.71	94.32

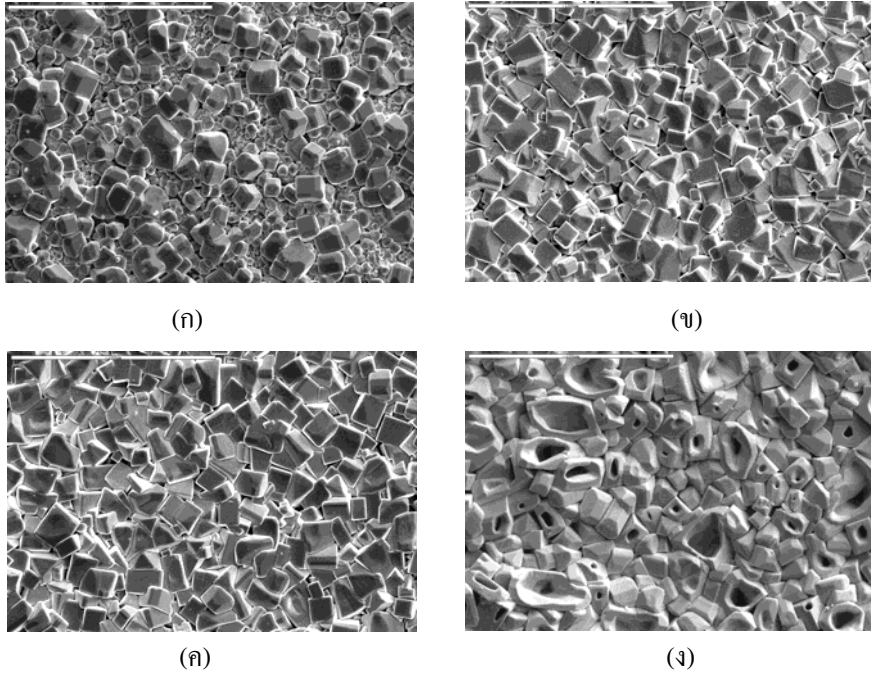
จากการวัดค่าความหดตัว (shrinkage) ของเซรามิก พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของ ZrO_2 ที่เติมไปในเซรามิก PT ให้มากขึ้น ค่าความหดตัวจะมีค่าลดลง ดังแสดงในตาราง 1 ในขณะที่ค่าความ

หนาแน่นและความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ได้จากการเปรียบเทียบค่าทางทฤษฎี เพิ่มขึ้นเมื่อเติม ZrO_2 ไปในเซรามิก PT ในปริมาณร้อยละ 0.50 โดยน้ำหนัก หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณ ZrO_2 ที่เติมไปความหนาแน่นมีแนวโน้มลดลง โดยค่าความหนาแน่นลดลงอย่างเห็นได้ชัดมากเมื่อเติม ZrO_2 ในปริมาณร้อยละ 2.00 โดยน้ำหนัก โดยลดลงจากประมาณ 7.490 g/cm^3 (ร้อยละ 94.32) กรณีที่ไม่เติม ZrO_2 เหลือประมาณ 7.652 g/cm^3 (ร้อยละ 96.35) เมื่อเติม ZrO_2 ร้อยละ 2.00 โดยน้ำหนัก ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density) ของเซรามิก PT ที่เติม ZrO_2 ในปริมาณต่างๆ กัน แสดงในตาราง 1

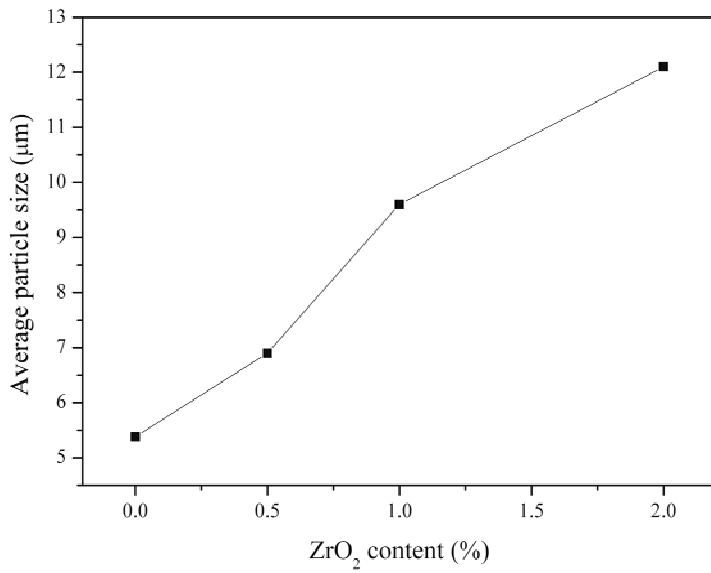


รูป 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PT ที่เติม ZrO_2 ในปริมาณต่างๆ โดย (a) ร้อยละ 0.00 โดยน้ำหนัก, (b) ร้อยละ 0.50 โดยน้ำหนัก, (c) ร้อยละ 1.00 โดยน้ำหนัก และ (d) ร้อยละ 2.00 โดยน้ำหนัก

โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PT ที่เติม ZrO_2 ที่ถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังรูป 3 พบว่าเกรนส่วนมากมีรูปทรงเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า และขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นมาก เมื่อปริมาณ ZrO_2 เพิ่มขึ้น โดยขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจากประมาณ $5.38 \mu\text{m}$ เป็นประมาณ $12.14 \mu\text{m}$ ดังแสดงในรูป 4 ความพรุนของเซรามิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณ ZrO_2 ซึ่งสามารถเห็นได้ชัดเจนจากตัวอย่างที่เติม ZrO_2 ในปริมาณร้อยละ 2.00 โดยน้ำหนัก ทั้งนี้อาจเกิดจากการเติม ZrO_2 ในปริมาณที่มากเกินไป เป็นเหตุให้เกิดการหยุดยั้งการเจริญเติบโตของเกรน ผลที่ได้สอดคล้องกับค่าความหนาแน่น



รูป 3 รูปถ่ายจากกล้อง SEM ของเซรามิก PT ที่เติม ZrO_2 ในปริมาณต่างๆ โดย (ก) ร้อยละ 0.00 โดยน้ำหนัก, (ข) ร้อยละ 0.50 โดยน้ำหนัก, (ค) ร้อยละ 1.00 โดยน้ำหนัก และ (ง) ร้อยละ 2.00 โดยน้ำหนัก



รูป 4 ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PT ที่เติม ZrO_2 ในปริมาณต่างๆ

สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองเตรียมเซรามิกเลดไททาเนตโดยวิธีผสมออกไซด์ โดยเติมเซอร์โคเนียมออกไซด์ในปริมาณต่างๆ กัน พบว่าเซรามิกเลดไททาเนตที่เตรียมได้มีค่าแอสติซพารามิเตอร์ c , a และอัตราส่วน c/a มีค่าใกล้เคียงกันในทุกผงผลึกตัวอย่าง อัตราส่วน c/a มีค่ามากขึ้น เมื่อเติมเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ในปริมาณมากขึ้น อย่างไรก็ตาม อัตราส่วน c/a ของเซรามิกมีค่าน้อยกว่าของผงผลึกในทุกตัวอย่าง แสดงว่าการเติมเซอร์โคเนียมไดออกไซด์เข้าไปทำให้อัตราส่วน c/a ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่ามากขึ้นเมื่อปริมาณเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่เติมไปในในเซรามิกเลดไททาเนตเพิ่มมากขึ้น และความหนาแน่นมีค่ามากที่สุด เมื่อเติมเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ในปริมาณร้อยละ 0.50 โดยน้ำหนัก

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และมหาวิทยาลัยนเรศวรที่สนับสนุนทุนวิจัย ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ และศูนย์ปฏิบัติการวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่สนับสนุนเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Chu, S.-Y. And Chen, T.-Y. (2004). The influence of Cd doping on the surface acoustic wave properties of Sm-modified PbTiO_3 ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 1993.
- Fett, T., Munz, D. And Thun, G. (1999). Tensile and bending strength of piezoelectric ceramics. *Journal of Materials Science Letters*, 18, 1899.
- Gerson, R., Burlage, S.R. and Berlincourt, D. (1961). Dynamic Tensile Strength of a ferroelectric ceramic. *Journal of the Acoustical Society of America*, 38, 1483.
- Ikegami, S., Udea, I. and Nagata, T. (1971). Electromechanical Properties of PbTiO_3 Ceramics Containing La and Mn. *Journal of the Acoustical Society of America*, 50, 1060.
- Jaffe, B., Cook, W., and Jaffe, H. (1971). *Piezoelectric Ceramics*, London: Academic Press.
- Keizer, K. and Burggraaf, A. J. (1976). The Ferroelectric Phase Transition of Rare Earth Oxide Substituted Lead Titanate Ceramics. *Ferroelectrics*, 14, 671.

- Liou, Y. (2004). Effect of Heating Rate on Properties Of PFN Ceramics Produced by Simplified Wolsramite Route. *Ceramics International*, 30(4) 567.
- Moulson, A.J. and Herbert J.M. (2003). *Electroceraimaics: Materials, Properties and Application* (2nd ed.) Chichester: John Willy and Sons Ltd.,
- Powder Diffraction File, Card No. 06-0452. (2000). Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) PDF-4, Internation Center for Diffraction Data (ICDD).
- Puchmark, C., Sirisomboon, S., Rujijangul, G. and Tunkasiri, T. (2004). Effect of Sintering Temperature on Phase Transition and mechanical properties of Lead Zirconate Ceramics. *Ferroelectrics Letters*, 31,1.
- Suwannasiri, T. and Safari, A. (1993). Effect of Rare-Earth Additives on Electromechanical Properties of Modified Lead Titanate ceramics. *Journal of American Ceramic Society*, 76, 3155.
- Takahashi, T. (1990). Lead Titanate Ceramics with Large Piezoelectric Anisotropy and Their Application. *Ceramics Bulletin*, 69, 691.
- Takeuchi, H., Jyomura, S., Yamamoto, E. and Ito, Y. (1982). Electromechanical Properties of (Pb,Ln)(Ti,Mn)O₃ Ceramics (Ln= rare earth). *Journal of the Acoustical Society of America*, 72, 1114.
- Udomporn. A., Pengpat K. and Ananta S. (2004). Highly dense lead titanate ceramics from refined processing. *Journal of European Ceramic Society*, 24,185 –188.
- Vittayakorn, N., Rujijangul, G., Tunkasiri, T., Tan, X. and Cam, D.P. (2004). Influence of Processing Condituions on the phase transition and Ferroelectric properties of PZN-PZT Ceramics. *Material Science and Engineering B.*, 108(3) 258.