



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกไร้ตะกั่วที่มี
BZTs เป็นองค์ประกอบหลัก

โดย ดร.นัตระชัย เกรืออินทร์

มิถุนายน 2558

สัญญาเลขที่ MRG5680137

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกไร้ตะกั่วที่มี
BZTs เป็นองค์ประกอบหลัก

ดร.ฉัตรชัย เครืออินทร์

ภาควิชาฟิสิกส์และวิทยาศาสตร์ทั่วไป คณะวิทยาศาสตร์และ
เทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
คณะกรรมการการอุดมศึกษา และมหาวิทยาลัยราชภัฏเชียงใหม่

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย
สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย คณะกรรมการการอุดมศึกษา และมหาวิทยาลัยราชภัฏเชียงใหม่ และงานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ก็ด้วยการได้รับความกรุณาและคำปรึกษาจาก ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร. ทวี ตันขมิริ ที่ได้อนุญาตให้ใช้เครื่องมือต่าง ๆ ในห้องปฏิบัติการ รวมทั้งการให้ข้อคิด ข้อเสนอแนะต่าง ๆ

ขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจินากุล ที่ให้ความอนุเคราะห์ในเรื่องการใช้เครื่องมือและสถานที่ในการทำวิจัย ผู้ซึ่งกรุณาให้ความรู้ คำแนะนำ คำปรึกษา แนวทางในการวิจัย

ดร. นัทรชัย เครืออินทร์

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5680137
 ชื่อโครงการ : โครงการการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกไรต์เทกซ์ที่มี BZTs เป็นองค์ประกอบหลัก
 ชื่อนักวิจัย : ดร.ฉัตรชัย เครืออินทร์ ภาควิชาฟิสิกส์และวิทยาศาสตร์ทั่วไป คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเชียงใหม่
 E-mail Address : chatchai.krue@gmail.com
 ระยะเวลาโครงการ : 24 เดือน

โครงการวิจัยนี้ได้แบ่งออกเป็นหกส่วนดังนี้

ส่วนที่หนึ่ง ได้ทำการศึกษาสมบัติของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})_{1-x}(Fe_{0.5}Ta_{0.5})_xO_3$ ซึ่งมี $0.00 \leq x \leq 0.07$ เซรามิกถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง ผลจากการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชี้ให้เห็นว่าทุกชิ้นงานมีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เฟส จากการวิเคราะห์ไดอิเล็กทริกแสดงให้เห็นว่า Fe และ Ta ส่งเสริมให้เกิดการเปลี่ยนเฟสในช่วงอุณหภูมิที่ค่อนข้างกว้าง อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสสองอุณหภูมิถูกพบสำหรับชิ้นงานตัวอย่างที่เป็น $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$ บริสุทธิ์ และมีการเลื่อนรวมกันของอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเมื่อปริมาณ x เพิ่มมากขึ้น การเปลี่ยนเฟสนี้ได้รับการยืนยันจากการวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และเซรามิกที่ได้รับการเจือรวมแสดงพฤติกรรมสมบัติทูนานิลิที่สัมพันธ์ที่สูง โดยเฉพาะชิ้นงานที่มีปริมาณ x มากขึ้น

ส่วนที่สอง ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของปัจจัยกระบวนการผลิตซึ่ง ได้แก่ อุณหภูมิแคลไซน์และอุณหภูมิการเผาผนึกต่อสมบัติของเซรามิก $Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ เซรามิก $Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ ได้รับการสังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง ผลจากการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชี้ให้เห็นว่าเฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ของผง SFN เกิดขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิแคลไซน์สูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามเซรามิกของ SFN ทุกชิ้นงานตัวอย่างแสดงเฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ ขนาดของเกรนเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการเผาผนึกที่สูงขึ้นและค่าความแข็งแรงมีความสัมพันธ์กับขนาดเกรน จากการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการเผาผนึกมีผลต่อการปรับปรุงของค่าไดอิเล็กทริกของเซรามิก SFN

ส่วนที่สาม ได้ทำการศึกษาเซรามิก $0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0.06BiAlO_3$ ที่เตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาของแข็งแบบดั้งเดิมและการเผาผนึกสองขั้นตอน ผลจากการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชี้ให้เห็นว่าชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมจากวิธีทั้งสองมีเฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ จากการศึกษาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่า เซรามิกที่เตรียมจากวิธีทั้งสองมีโครงสร้างทางจุลภาคคล้ายกัน การเผาผนึกสองขั้นตอนส่งผลต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก สมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกของชิ้นงาน

ตัวอย่างที่เผาผนึกสองขั้นตอนมีสมบัติที่ดีกว่าชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีดั้งเดิม ผลที่ได้นี้สอดคล้องกับความหนาแน่นและระดับความเป็นผลึกในชิ้นงานตัวอย่าง

ส่วนที่สี่ วิธีการเผาผนึกสองขั้นตอนได้นำมาใช้ในการสังเคราะห์เซรามิก $Ba(Ti_{0.82}Sn_{0.18})O_3$ เพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้า เซรามิกถูกเผาผนึกที่ T_1 (1350 องศาเซลเซียส) เป็นเวลาสั้น ๆ แล้วตามด้วยเผาที่ T_2 (1100 องศาเซลเซียส) เป็นเวลาตั้งแต่ 4 ถึง 16 ชั่วโมง จากนั้นได้ทำการศึกษาผลของเวลาการแช่ที่ T_2 ต่อสมบัติต่าง ๆ ของเซรามิก จากการตรวจสอบไดอิเล็กทริกพบว่าเซรามิกมีพฤติกรรมรีแลกเซอร์ การเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก ถูกพบเมื่อใช้เวลาในการแช่นานขึ้น พฤติกรรมไดอิเล็กทริกของชิ้นงานตัวอย่างถูกยืนยันด้วยพฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริก ผลการวิจัยที่ได้ถูกอภิปรายในแง่ของความหนาแน่นและการแปรผันสัดส่วนทางเคมีหลังจากการเผาผนึก

ส่วนที่ห้า ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ผง $0.9875(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.0125BiScO_3$ (KNN-BS) ด้วยวิธีเกลือหลอมเหลว เฟสบริสุทธิ์ของผง KNN-BS ได้ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่าวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมประมาณ 250 องศาเซลเซียส เซรามิก KNN-BS นี้ สร้างโดยเทคนิคปฏิกิริยาของแข็ง และได้ตรวจสอบผลของการเติมสารส่วนเกิน Na และ K ต่อสมบัติของเซรามิกนี้ การเติมสารส่วนเกิน Na และ K ส่งผลให้ได้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก เช่นเดียวกับเปลี่ยนอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสและพฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริกยังได้รับการปรับปรุงด้วยตัวเติมนี้

ส่วนที่หก ผงของโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต (KNN) ได้รับการสังเคราะห์โดยวิธีเกลือหลอมเหลว เฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ของ KNN เกิดขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิแคลไซต์ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่าวิธีการแบบดั้งเดิมประมาณ 400 องศาเซลเซียส เซรามิก KNN ถูกสร้างโดยวิธีเผาผนึกสองขั้นตอน ผลของเวลาในการแช่ T_2 ต่อสมบัติต่าง ๆ ของเซรามิกได้รับการตรวจสอบ ถึงแม้ว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางจุลภาคแต่ผลไดอิเล็กทริกแสดงให้เห็นว่าเวลาในการแช่ที่นานขึ้นส่งผลให้ได้พีคไดอิเล็กทริกที่มีค่าสูงขึ้นด้วย โดยที่ชิ้นงานตัวอย่างที่เวลาการแช่ 8 ชั่วโมง มีความหนาแน่นสูงสุดและแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีกว่า

คำหลัก : เซรามิกไร้สารตะกั่ว ไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก

Abstract

Project Code : MRG5680137

Project Title : Improvement Electrical Properties of Lead Free BZTs Based Ceramics

Investigator : Dr. Chatchai Kruea-In Department of Physics and General Science Faculty of Science and Technology Chiang Mai Rajabhat University

E-mail Address : chatchai.krue@gmail.com

Project Period : 24 month

The research project is divided into six main parts.

Part I, the properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ceramics with $0.00 \leq x \leq 0.07$ were investigated. The ceramics were fabricated by a solid state reaction technique. X-ray diffraction analysis indicated that all samples exhibited single phase perovskite. Examination of the dielectric spectra revealed that the Fe and Ta additives promoted a diffuse phase transition, and the two phase transition temperatures, as observed in the dielectric curve of pure $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$, merged into a single phase transition temperature for higher x concentrations. The transformation was confirmed by ferroelectric measurements. In addition, the doped ceramics exhibited high relative dielectric tunability, especially for higher x concentration samples.

Part II, Influence of processing parameters, calcination and sintering temperatures, on the properties of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ samples were investigated. The $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics were fabricated by a solid-state reaction method. X-ray diffraction analysis revealed that pure perovskite phase of SFN powders was observed for the calcination temperatures $> 1000^\circ\text{C}$. However, all SFN ceramics showed the pure perovskite phase. Average grain size increased with increasing sintering temperature, where the hardness value was related with grain size. The dielectric properties examination indicated that increase of the sintering temperature is effective in improving dielectric constant of the SFN ceramics.

Part III, the $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BiAlO}_3$ ceramics were prepared by the conventional solid-state reaction and the two steps sintering. X-ray diffraction analysis revealed that both samples showed a pure perovskite phase. Scanning electron microscopy study revealed that both ceramics had similar microstructure. The two steps sintering affect the phase transition temperature of the ceramics. Dielectric and ferroelectric properties of the two steps sintering samples are better than that of the conventional sample. The results were related to the densification and the degree of crystallinity of the samples.

Part IV, The method of two-steps sintering was applied to $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.82}\text{Sn}_{0.18})\text{O}_3$ ceramics to improve their electrical properties. The ceramics were sintered at T_1 (1350 °C) with a short time, followed by firing at T_2 (1100 °C) for 4-16h. Effects of dwell time at T_2 on the properties of the ceramics were investigated. The examination of dielectric spectra indicates that the ceramics exhibited a relaxor behavior. An improvement in density and dielectric constant at the transition temperature of the ceramics were observed for a longer dwell time. The dielectric behavior was confirmed by the ferroelectric behavior of the samples. The results were discussed in term of densification and chemical composition variation after sintering.

Part V, In the present work, molten salt method was applied to synthesize the $0.9875(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.0125\text{BiScO}_3$ (KNN-BS) powders. Pure phase of KNN-BS powder was obtained for a calcination temperature of 700 °C which lowers than a conventional mixed oxide method by 250 °C. The KNN-BS ceramics were fabricated by a solid-state reaction technique. Effects of excess Na and K on the properties of the ceramics were investigated. The excess Na and K produced an increase in dielectric constant at the ferroelectric to paraelectric transition temperature as well as change the transition temperatures. Further, the ferroelectric behavior was also improved by the additives.

Part VI, Potassium sodium niobate (KNN) powders were synthesized by a molten salt synthesis. The pure phase KNN was achieved for a calcination temperature of 500 °C which is lower than the conventional technique by 400 °C. The KNN ceramics were then fabricated by a two steps sintering technique. Effects of dwell time at T_2 on the properties of the ceramics were investigated. Although there was unchanged in microstructure, the dielectric results indicate that a longer dwell time produced a higher value of peak dielectric constant. However, the 8 h sample exhibited the densest ceramic and showed a better ferroelectric performance.

Keywords: lead-free ceramics, dielectric, ferroelectric

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	7
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	21
บทที่ 4 สมบัติทางไฟฟ้าและการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกระบบ $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})_{1-x}(Fe_{0.5}Ta_{0.5})_xO_3$	26
บทที่ 5 ผลของอุณหภูมิในการผลิตต่อสมบัติของเซรามิกที่มีค่าไดอิเล็กตริกสูงในระบบสตรอนเชียมไอรอนไนโอเบต ($Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$)	39
บทที่ 6 สมบัติของเซรามิก $0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - 0.06BiAlO_3$ ที่เตรียมโดยเทคนิคการเผาผนึกแบบสองขั้นตอน	48
บทที่ 7 สมบัติไดอิเล็กตริกและเฟอร์โรอิเล็กตริกของเซรามิก $Ba(Ti_{0.82}Sn_{0.18})O_3$ ที่เตรียมโดยการเผาผนึกสองขั้นตอน	58
บทที่ 8 สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางกายภาพของเซรามิกปรับแต่งโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่เตรียมโดยการสังเคราะห์เกลือหลอมเหลว	67
บทที่ 9 การสังเคราะห์เซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตโดยวิธีการเผาผนึกสองขั้นตอนร่วมกับการสังเคราะห์โดยวิธีเกลือหลอมเหลว	76
บทที่ 10 สรุปผลงานวิจัย	87
Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุน	90
ภาคผนวก	92

บทที่ 1

บทนำ

ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1944 เป็นต้นมา วัสดุที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ประเภทเฟอร์โรอิเล็กทริก ได้รับความสนใจอย่างมากโดยเฉพาะนักวิทยาศาสตร์ทางด้านฟิสิกส์ประยุกต์และทางด้านวัสดุศาสตร์ มีความสำเร็จมากมายที่เกี่ยวกับงานวิจัยทางด้านนี้ ดังจะเห็นได้จากผลงานที่มีการค้นพบวัสดุชนิดใหม่ มากมายโดยการสังเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ การค้นพบสมบัติใหม่ ๆ รวมไปถึงการพัฒนา เทคโนโลยีเพื่อการนำไปประยุกต์ใช้ [1] ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในชีวิตประจำวันผ่านทาง เทคโนโลยีที่ซับซ้อนในทางอุตสาหกรรม อุปกรณ์ทางการแพทย์ และการวิจัยระดับสูง ตัวอย่างของ การประยุกต์ใช้ เช่น นำมาสร้างเป็นตัวกรองทางวิทยุและการสื่อสาร, หม้อแปลงเพียร์โซอิเล็กทริก, ตัวตรวจจับ, ตัวเก็บประจุที่มีค่าสูง, โซนาร์เพียร์โซ อิเล็กทริกและอุปกรณ์อัลตราโซนิคส์, อุปกรณ์ วินิจฉัยทางการแพทย์ และอื่น ๆ [2-5] วัสดุที่นำมาประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางในงานทางด้านนี้ ได้แก่ วัสดุประเภท เลดเซอร์โคเนตไททานเนต และวัสดุที่มีเลดเซอร์โคเนตไททานเนตเป็นองค์ประกอบหลัก [6] แต่มีข้อจำกัดที่ว่าไอตะกั่วที่เกิดขึ้นในกระบวนการผลิตเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม ใน ปัจจุบันมีการตระหนักถึงผลกระทบที่เกิดขึ้นกับสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อมอย่างมาก จึงเริ่มมีแนวคิดที่ จะลดการใช้สารเคมีที่เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม จึงมีความพยายามของหลายประเทศและ ระหว่างประเทศที่จะทำการลดการใช้สารเคมีที่เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อมอย่างจริงจัง ตัวอย่างเช่น สหภาพยุโรปได้ผ่านร่างกฎหมายที่เกี่ยวกับขยะทางอิเล็กทรอนิกส์และเครื่องมือทาง อิเล็กทรอนิกส์ และลดการใช้สารเคมีที่เป็นพิษในส่วนประกอบของอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์และ เครื่องมือทางอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งกฎหมายนี้มีชื่อย่อว่า “WEEE” และ “RoHS” มีจุดประสงค์หลักเพื่อ รักษาสิ่งแวดล้อมและสุขภาพของมนุษย์โดยการลดปริมาณของสารตะกั่ว, ปรอท, แคดเมียม, โครเมียมเฮกซะวาเลนต์, โพลีโบรมิเนตเต็ดไฟนิล และโพลีโบรมิเนตเต็ดไดฟนิลอีเทอร์ ที่อยู่ใน เครื่องมือ เครื่องใช้และอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆในท้องตลาดลง ดังนั้นนักวิจัยจึงให้ความสนใจที่ศึกษาและวิจัยค้นคว้าเกี่ยวกับวัสดุไร้ตะกั่วเพื่อใช้ทดแทนวัสดุที่มีองค์ประกอบเป็นตะกั่วอยู่ [7]

โดยทั่วไปแล้ววัสดุไร้ตะกั่วที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ที่มีการทำการวิจัยในปัจจุบัน จะมีวัสดุดังต่อไปนี้ที่เป็นองค์ประกอบหลัก ได้แก่ วัสดุจำพวกแบเรียมไททานเนตและแบเรียมไททานเนตดัดแปลง [8] บิสมัท [9] โปแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต [10] และแบเรียมไนโอเบต เป็นต้น แบเรียมไททานเนตดัดแปลงจำพวกแบเรียมเซอร์โคเนียมไททานเนต ($\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$; (BZTs)) นั้นเป็นวัสดุหนึ่งที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง เนื่องจากมีค่าไดอิเล็กทริกสูง ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกต่ำ สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดี โดยมีค่าโพลาไรเซชันคงค้างสูงแต่มีสนามหักล้างที่ต่ำ สมบัติพิเศษเพียโซอิเล็กทริกสูง และมีสมบัติทอานาบิลิตี้ที่อุณหภูมิห้องสูง [11-13] วัสดุนี้นี้จึงเหมาะที่จะนำไปพัฒนาเพื่อประยุกต์ใช้ต่อไป และยังไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม จากการศึกษาเบื้องต้นเกี่ยวกับวัสดุจำพวกแบเรียมเซอร์โคเนียมไททานเนตพบว่าใช้การแทนที่ของเซอร์โคเนียมไอออนแทนไททานเนียมไอออนในโครงสร้างผลึกเพื่อปรับปรุงสมบัติของแบเรียมไททานเนต ซึ่งมีผลชัดเจนว่าทำให้มีการเปลี่ยนแปลงทั้งสมบัติทางไฟฟ้าและโครงสร้าง โดยพิจารณาจากค่าไดอิเล็กทริก, ค่าเพียโซอิเล็กทริก, การเปลี่ยนเฟส และโครงสร้างผลึก [14] แต่วัสดุจำพวกแบเรียมเซอร์โคเนียมไททานเนตบริสุทธิ์นั้น สมบัติทางไฟฟ้ายังไม่สามารถที่จะนำไปแทนวัสดุที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักได้ ดังนั้นจึงมีการค้นคว้าอย่างต่อเนื่อง โดยมีวัตถุประสงค์ที่จะพัฒนาสมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุนี้นี้ไม่ว่าจะใช้วิธีการสื่อสารต่าง ๆ ลงไปผสม การปรับปรุงกระบวนการผลิต และการทำสารละลายของแข็ง

ในการสื่อสารต่าง ๆ ลงไปด้วยตัวเจือต่าง ๆ เช่น ในโอเบียม แมงกานีส นิกเกิล และโบรอน [15-18] สามารถปรับปรุงสมบัติของวัสดุนี้นี้ได้ ในการปรับปรุงกระบวนการผลิต การปรับปรุงทำให้ได้หลากหลายวิธีการ เช่น การเตรียมผงโดยวิธีบดแบบสั้นความถี่สูงเพื่อให้ได้ผงที่มีขนาดเล็ก [19-22] การปรับปรุงวิธีการเผาผลาญ เช่น การเผาผลาญด้วยอัตราการเผาอย่างรวดเร็ว การควบคุมอัตราการเผาแบบต่าง ๆ และการเผาผลาญสองขั้นตอน [23-25] ซึ่งการปรับปรุงกระบวนการผลิตก็ส่งผลอย่างมากต่อสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุ ยังมีอีกวิธีหนึ่งที่ใช้สำหรับการปรับปรุงสมบัติของวัสดุนี้นี้คือการสร้างสารละลายของแข็งที่มีแบเรียมเซอร์โคเนียมไททานเนตเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น สารละลายของแข็งแบเรียมเซอร์โคเนียมไททานเนตกับบิสมัทโซเดียมไททานเนต [26] แบเรียมเซอร์โคเนียมไททานเนตกับโปแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต [27] แบเรียมเซอร์โคเนียมไททานเนตกับบิสมัทเฟอร์ไรท์ [28] และแบเรียมเซอร์โคเนียมไททานเนตกับแบเรียมไอออนไนโอเบต [29] เป็นต้น เพื่อให้เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้ต่อไป

อย่างไรก็ตามในส่วน of วัสดุที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูงในปัจจุบันหรือที่นิยม เรียกกันว่าวัสดุไอออนที่ไดอิเล็กทริกซึ่งมีค่าไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วง 10^4 - 10^5 นั้น [30-38] วัสดุในกลุ่มนี้ที่น่าสนใจ ได้แก่ กลุ่มของวัสดุที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น สตรอนเซียมไอรอนไนโอเบต

($\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; (SFN)) และ แบเรียมไอออนแทนทาเลต ($\text{BaFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$; (BFT)) [34,36,38] เป็นต้น และวัสดุทั้งคู่มีสมบัติเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิกว้าง เพื่อเป็นการปรับปรุงสมบัติของวัสดุชนิดนี้ มีรายงานที่ใช้วิธีสังเคราะห์สารละลายของแข็งใหม่ ตัวอย่างเช่น $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ แล้วทำให้สมบัติทางไดอิเล็กทริกดีขึ้น

ดังนั้นเมื่อวัสดุในระบบ สตรอนเซียมไอออนในโอเบต และแบเรียมไอออนแทนทาเลต แสดงพฤติกรรมที่มีค่าไดอิเล็กทริกที่สูงและแบเรียมเซอร์โคเนียมไททานเตตแสดงพฤติกรรมที่มีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่ต่ำ จึงมีแนวคิดที่ว่าเมื่อนำทั้งสองระบบมารวมกัน โดยใช้วิธีการสังเคราะห์สารละลายของแข็งน่าจะได้วัสดุที่มีสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่ดีขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นวัสดุเหล่านี้ยังไม่มีองค์ประกอบที่เป็นตะกั่ว การทำสารละลายของแข็งในระบบเหล่านี้ย่อมไม่ก่อให้เกิดไอของตะกั่วในกระบวนการสังเคราะห์สาร ทำให้การสังเคราะห์สารในระบบดังกล่าวเป็นที่น่าสนใจในทางด้านงานวิจัยเกี่ยวกับวัสดุอิเล็กทริกส์ จากการศึกษาเบื้องต้น สารละลายของแข็งในระบบ BZTs-BFT ยังไม่มีการรายงานถึงการสังเคราะห์และสมบัติต่าง ๆ ด้วยเหตุผลทางด้านสมบัติของวัสดุและด้านสิ่งแวดล้อมทำให้มีความน่าสนใจอย่างยิ่งที่ผู้วิจัยจะทำการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของสารละลายของแข็งทั้งสองระบบนี้ อย่างไรก็ตามสมบัติของเซรามิกหลายประการถูกกำหนดโดยกระบวนการสังเคราะห์เซรามิก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาปัจจัยและกระบวนการสังเคราะห์ที่มีผลต่อสมบัติของเซรามิกไร้สารตะกั่วด้วย ได้แก่ ปัจจัยการเผาผนึก วิธีการสังเคราะห์โดยวิธีเผาผนึกสองขั้นตอน วิธีการสังเคราะห์โดยวิธีเกลือหลอมเหลว

จุดประสงค์ของงานวิจัยในครั้งนี้จึงเป็นการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของสารละลายของแข็งชนิดใหม่ที่มีแบเรียมเซอร์โคเนียมไททานเตตเป็นองค์ประกอบหลักในระบบ $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3\text{-(x)BaFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3\text{;(1-x)BZTs-(x)BFT}$ สมบัติของสารละลายของแข็งใหม่ที่ได้มีการศึกษาด้วยเทคนิคที่หลากหลายด้วยความละเอียดรอบคอบ แล้วเปรียบเทียบผลที่ได้กับงานวิจัยก่อนหน้านี้และศึกษาปัจจัยและกระบวนการสังเคราะห์ที่มีผลต่อสมบัติของเซรามิกไร้สารตะกั่วชนิดอื่นดังที่ได้รายงานในวิจัยฉบับนี้

เอกสารอ้างอิง

- [1] G. M. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol 82, No. 4, pp. 797-818, 1999.
- [2] T. Rodig, A. Schonecker and G. Gerlach, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, pp.901-912, 2010.
- [3] P. Muralt, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, pp.1385-1396, 2008.
- [4] K.M. Nair, A. S. Bhalla, T. K. Gupta, S. I. Hirano, B. V. Hiremath, J. H. Jean and R. Pohanka, "Dielectric materials and devieces," The American Ceramics Society, Ohio, 2002.
- [5] T. Mitsui, I. TaTsuzaki and E. Nakamura, "An Introduction to the Physics of Ferroelectrics," Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1979.
- [6] D. Damjanovic, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, pp.2663-2676, 2005.
- [7] J. Rodel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E. M. Anton, T. Granzow and D. Damjanovic, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, pp. 1153-1177, 2009.
- [8] Z. Jing, C. Ang, Z. Yu, P. M. vilarinho and J. L. Baptista, *J. Appl. Phys.*, vol. 84, pp.983-988, 1998.
- [9] R. J. Cava, T. Siegrist, W. F. Peck, Jr., J. J. Krajewski, B. Batlogg and J. Rosamilia, *Appl. Rev.*, vol. 44, pp. 9746-9750, 1991.
- [10] M. Matsubara, T. Yamaguchi, W. Sakamoto, K. Kikuta, T. Yogo and S. Hirano, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, pp. 1190-1196, 2005.
- [11] Z. Yu, C. Ang, R. Guo and A. S. Bhalla, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 1285-1889, 2002.
- [12] T. Maiti, R. Guo and A. S. Bhalla, *Appl. Phys. Lett.*, vol.90, pp. 182901-1-182901-4.2007.
- [13] R. Liang, X. Dong, Y. Chen, F. Cao and Y. Wang, *Ceram. Int.*, vol. 33, pp.957-961, 2007.
- [14] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A. S. Bhalla, *J. Appl. Phys.*, vol. 92, pp. 1489-1494, 2002.
- [15] W. Cao, J. Xiong and J. Sun, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 106, pp. 338-342, 2007.
- [16] W. Cai, C. Fu, J Gao and X. Deng, *J. Mater. Sci.*, vol. 21, pp. 317-325, 2010.

- [17] W. Cai, J. Gao, C. Fu and L. Tang, *J. Alloys Compd.*, vol. 487, pp. 668-674, 2009.
- [18] X. Chou, J. Zhai, J. Sun and X. Yao, *Ceram. Int.*, vol.34 , pp.911-915 , 2008.
- [19] C. Kruea-In, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul, and T. Tunkasiri, *Phase Trans.*, vol. 83, pp. 942-949, 2010
- [20] X. G. Tang, J. Wang, X. X Wang and H. L. W. Chan, *Solid State Commun.*, vol. 131, pp. 163-168, 2004.
- [21] O. Khamman, T. Sarakonsri, A. Rujiwatra, Y. Laosiritaworn, R. Yimnirun and S. Ananta, *J. Mater. Sci.*, vol 42, pp. 8438-8446, 2007.
- [22] O. Khamman, A. Watcharapansorn, K. Pengpat and T. Tunkasiri, *J. Mater. Sci.*, vol. 41, pp. 5391-5394, 2006.
- [23] X. Wang, B. Li. X. Li, L Li and Z. Gui, *Integrated Ferroelectrics*, vol.61, pp. 173-178, 2004.
- [24] X. H. Wang, X. Y. Deng, H. Zhou, L. T. Li and I. W. Chen, *J. Electroceram.*, vol.21, pp.230-236, 2008.
- [25] H. T. Kim and Y. H. Han, *Ceram. Int.* vol. 30, pp.1719-1723, 2004.
- [26] C. Peng, J. F. Li and W. Gong, *Mater. Letts.*, vol. 59, pp. 1576-1580, 2005.
- [27] D. Lin, K. W. Kwok and H. L. W. Chan, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 109, pp. 455-458, 2008.
- [28] R. N. P. Choudhary, K. Perez, P. Bhattacharya and R. S. Katiyar, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 105, pp. 286-292, 2007.
- [29] C. Kruea-In, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, and G. Rujijanagul. *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, pp.2859-2862, 2012.
- [30] K. Tezuka, K. Henmi, and Y. Hinatsu. *J. Solid State Chem.*, Vol. 154, pp. 591-597, 2000
- [31] I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.*, vol. 98, pp. 4130-4136, 2003.
- [32] S. Tao, J. C. Vazquez, and T. S. Irvine, *Chem. Mater.*, vol. 16, pp. 2309-2316, 2004

- [33] N. Rama, J. B. Philipp, M. Opel, K. Chandrasekaran, and V. Sankaranarayanan, *J. Appl. Phys.*, vol. 95, pp. 7528-7530, 2004.
- [34] T. Xia, X. D. Liu, Q. Li, J. Meng, and X. Q. Cao, *J. Alloy. Comp.*, vol. 422, pp. 264-272, 2006.
- [35] S. Saha, and T. P. Sinha, *J. Appl. Phys.*, vol. 99, pp. 014109-1-014109-5, 2006.
- [36] Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, and L. Li, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, pp. 192905-1-192905-3, 2007
- [37] S. Ke, H. Fan, and H. Huang, *J. Electroceram.*, vol. 22, pp. 252-256, 2009.
- [38] Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu, and X. Q. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, pp.102905-1-102905-3, 2007.

บทที่ 2

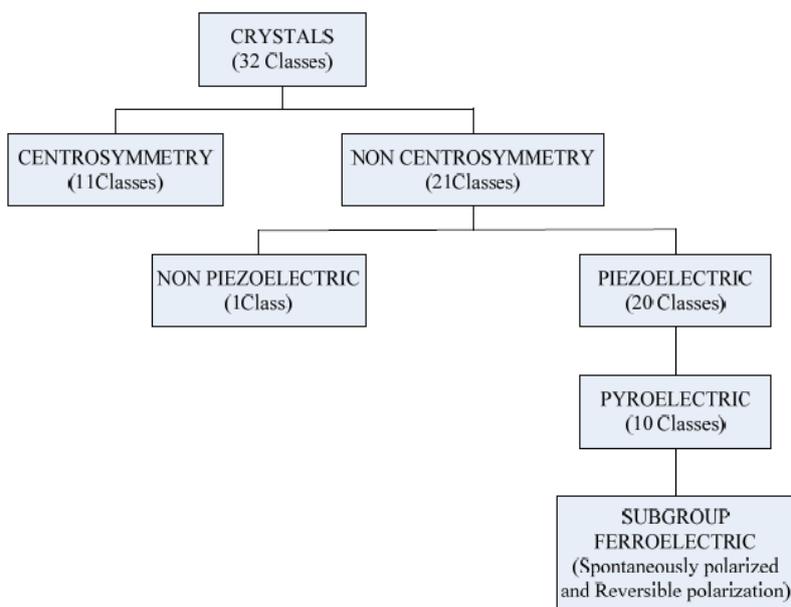
ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric)

คำว่า “เพียโซ” มาจากภาษากรีกที่แปลว่า “กด” ดังนั้นสมบัติเพียโซอิเล็กทริก คือการเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกดซึ่งเป็นแรงทางกล ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric effect) ถูกค้นพบครั้งแรกโดย ฌาคส์ และ ปีแอร์ คูรี (Jacques and Pierre Curie) ในปี ค.ศ. 1880 จากผลึกของสารประกอบเชิงเดี่ยว (single crystal compound) เช่น ควอตซ์ (quartz) ซิงค์เบลน (zinc blende) และ ทัวร์มาลีน (tourmaline) [1]

2.1.1 เพียโซอิเล็กทริกเซรามิก (piezoelectric ceramic)

เซรามิกที่มีสมบัติที่สามารถทำให้เกิดปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก จะเกิดในสารบางชนิดเท่านั้น เช่น ในผลึกเชิงเดี่ยว (single crystal) และในสารประกอบประเภทเฟอร์โรอิเล็กทริก สารเพียโซอิเล็กทริกจะมีสมบัติทำให้มีโพลาริเซชัน (polarization) นั่นคือเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลเนื่องจากการได้รับแรงกดซึ่งเป็นแรงทางกลทำให้เกิดความเครียด (strain) ในผลึกซึ่งเกิดการจัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกันเรียกว่าโพลาริเซชัน (polarization) และให้กระแสไฟฟ้าออกมา ปริมาณและเครื่องหมายของการโพลาริเซชันจะแปรผันตามความเครียดที่ได้รับความเข้าใจในโครงสร้างภายในของวัสดุนั้น เป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติ เพียโซอิเล็กทริกของของแข็ง เมื่อทำการพิจารณาวัสดุที่มีผลึกเดี่ยวพบว่า ผลึกมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่ และประกอบด้วยไอออน (อะตอมที่ที่ประจุ) เรียงตัวกันซ้ำๆ ต่อกันเป็นเครือข่าย เกิดเป็นระนาบผลึก (lattice) หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตรเรียกว่าหน่วยเซลล์ (unit cell) และเป็นตัวบอกความเป็นไปได้ของการมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกในผลึก เนื่องจากความสามารถของโครงสร้างผลึกภายในถูกสะท้อนด้วยความสมมาตรของสมบัติที่วัสดุนั้นแสดงออกมา โดยนักฟิสิกส์ศาสตร์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม ดังรูปที่ 2.1

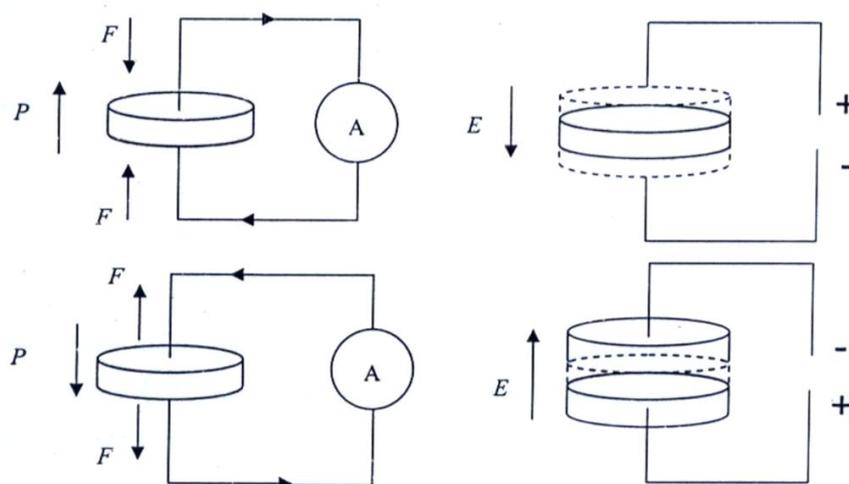


รูปที่ 2.1 แสดงการแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม [2]

จากผลึก 32 กลุ่มดังกล่าว มี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (non-centrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ เพียโซอิเล็กทริกซึ่งพบถึง 20 กลุ่ม อีกกลุ่มหนึ่งที่เหลือไม่มีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริกแม้จะอยู่ในกลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเพราะเกิดปรากฏการณ์พิเศษบางอย่าง การไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะที่สำคัญที่ทำให้เกิดสภาพเพียโซอิเล็กทริกเนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่สมมาตรของศูนย์กลาง และไม่สามารถทำให้เกิด โพลาริเซชัน เช่น การเกิดโพลาริเซชันแบบเวกเตอร์ (vector-quality-like polarization) นอกจากนี้ว่าวัสดุนั้นจะมีลักษณะไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางอยู่เอง ซึ่งจะทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างไดโพลไฟฟ้าขึ้นมาหรือที่เรียกว่า การเกิดโพลาริเซชัน ความแตกต่างของวัสดุที่เป็นเพียโซอิเล็กทริกกับเฟอร์โรอิเล็กทริก คือวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาริเซชันด้วยตัวเอง แต่จะเกิดเมื่อให้แรงทางกลต่อผลึกเท่านั้น

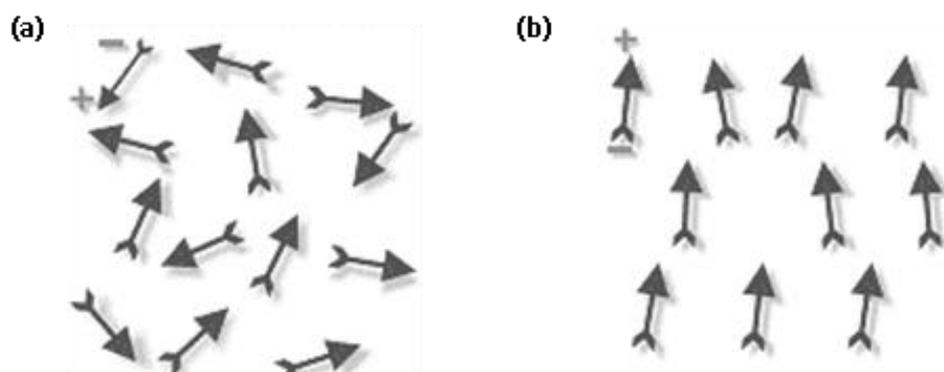
สภาพเพียโซอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้สองแบบคือ แบบที่เป็นทางตรง (direct effect) และแบบผกผัน (converse effect) ซึ่งก็คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันเมื่อสารถูกแรงกลกระทำ หรือเกิดความเค้น (stress) เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกแบบทางตรง และการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกลจะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนขนาดและปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงไป หรือเกิดความเครียดในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป

เรียกว่า ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกแบบผันกลับ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 และระดับการเกิดโพลาริเซชันจะขึ้นกับระดับความเครียดจากแรงที่ได้รับ และเครื่องหมายของประจุที่เกิด ขึ้นอยู่กับว่าแรงที่ให้ เป็นแรงดึงหรือแรงกด สมบัติดังกล่าวอาจพบได้ในเพียโซอิเล็กทริกเซรามิก ซึ่งเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ผ่านการโพลิงนั่นเอง ในระหว่างกระบวนการโพลวัตจะเกิดการขยายตัวตามแนวแกนการโพลเล็กน้อย และเกิดการหดตัวในทิศทางที่ตั้งฉากทั้งสองทิศทางเล็กน้อยเช่นกัน ระดับความแรงของสนามการโพลและอุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดการจัดทิศทางและสมบัติที่ได้ของวัสดุ การจัดเรียงตัวไม่มีทางเสร็จสมบูรณ์และโครงสร้างผลึกของวัสดุก็เป็นสิ่งที่บอกระดับการการโพลได้ด้วย เช่น เฟสเตตระโกนอล ทำได้ถึงร้อยละ 83 เฟสโรมโบฮีดรอลทำได้ถึงร้อยละ 86 และมากถึงร้อยละ 91 สำหรับเฟสออร์โธโรมบิก ซึ่งเป็นค่าที่สูงเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากผลึกเดี่ยวหรือโดเมนเดี่ยว กล่าวได้ว่า เซรามิกทุกชนิดที่ผ่านการเผาผนึกแล้วจะมีสภาพโดยรวมมีสมบัติเหมือนกันทุกทิศทาง (isotropic) และจะต้องผ่านการโพลเพื่อทำให้เป็นเพียโซอิเล็กทริก โดยวัสดุนั้นเป็นทั้งสารเฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกด้วย



รูปที่ 2.2 แสดงปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในสารเพียโซอิเล็กทริก [3]

กระบวนการโพล เป็นกระบวนการหนึ่งที่สำคัญที่จะทำให้เกิดสภาพเพียโซอิเล็กทริกในเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก หากไม่มีการโพลเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็นเพียโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม เซรามิกที่ผ่านการโพลมีประโยชน์มากเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกินอุณหภูมิคูรี (curie temperature : T_c) เพราะเซรามิกจะเสียสภาพโพลาริเซชันที่เกิดจากการโพลที่อุณหภูมิสูงกว่า T_c

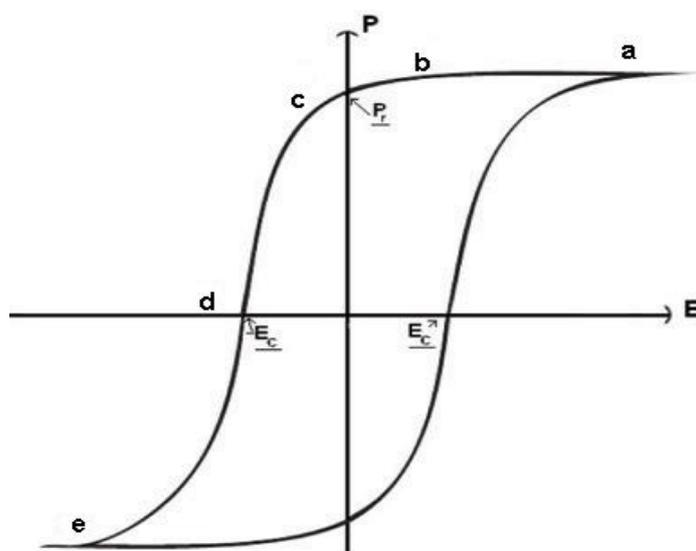


รูปที่ 2.3 แสดงไดโพลภายในเนื้อสาร (a) ก่อนทำการ poling และ (b) หลังทำ poling [3]

2.2 เฟร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

สารเฟร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) [2-4] จัดอยู่ในผลึกประเภทพวกที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentro-symmetric) โดยมี 21 กลุ่ม พบว่ามี 20 กลุ่มเป็นพวกเพียโซอิเล็กทริกดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า วัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกจะเป็นสารเพียโซอิเล็กทริก แต่วัสดุเพียโซอิเล็กทริกจะไม่เป็นสารเฟร์โรอิเล็กทริก สามารถเกิดโพลาริเซชันขึ้นเองได้ (spontaneous polarization) ในวัสดุนั้นคือ ขั้วไฟฟ้าที่มีการจัดเรียงไปในทิศทางเดียวกันถึงแม้จะไม่มีสนามมากระทำก็ตาม ทั้งนี้เนื่องจากขั้วไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในวัสดุสามารถส่งแรงที่มีขนาดสูงมากพอ ที่จะทำให้ขั้วไฟฟ้าที่อยู่ใกล้เคียงจัดเรียงในทิศทางเดียวกันและวัสดุสามารถกลับทิศ (reverse) โดยการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปได้ โดยที่สนามไฟฟ้านั้นต้องไม่มีค่าสูงกว่าค่า dielectric breakdown ซึ่งเป็นค่าสนามไฟฟ้าสูงสุดก่อนที่วัสดุนั้นจะกลายเป็นตัวนำไฟฟ้า (electric conductor)

วัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของสนามไฟฟ้าและอุณหภูมิด้วย ถือว่าเป็นวัสดุไดอิเล็กทริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากกว่า 1000 เป็นวัสดุที่มีสมบัติพิเศษที่ถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวาง ในที่นี้จะกล่าวถึงการนำวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกมาใช้ประโยชน์เฉพาะในมุมมองของการเป็นวัสดุไดอิเล็กทริก



รูปที่ 2.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้ากับโพลาริเซชันของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก

เมื่อมีการนำสารไดอิเล็กทริกมาวางในสนามไฟฟ้าจะเกิดการโพลาริเซชันขึ้นภายในสารนั้น และเมื่อลดสนามไฟฟ้าที่ให้อาจกลายเป็นศูนย์ โพลาริเซชันในสารไดอิเล็กทริกก็จะกลายเป็นศูนย์ทันที แต่มีสารบางอย่างเมื่อเราให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไป ทำให้เกิดการโพลาริเซชันและเมื่อลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ โพลาริเซชันจะไม่เป็นศูนย์ในสารไดอิเล็กทริก แต่มักจะเป็นศูนย์เมื่อ $E_c = -E_c'$ (เมื่อ $-E_c =$ ค่าสนามลบด้านโพลาริเซชัน) ทำให้เกิดวงวนของฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ซึ่งเป็นลักษณะของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ดังรูปที่ 2.4 แสดงว่าในสารนั้นมีโมเมนต์คู่ขั้วถาวรอยู่ แม้ไม่มีการให้สนามไฟฟ้าทำให้มีการลดอุณหภูมิแทน โดยปกติสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกไม่ปรากฏที่อุณหภูมิสูงกว่าที่แน่นอนค่าหนึ่งที่เราเรียกว่า อุณหภูมิคูรี (T_c) ณ อุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิคูรีนั้นผลึกจะอยู่สถานะพาราอิเล็กทริก (paraelectric)

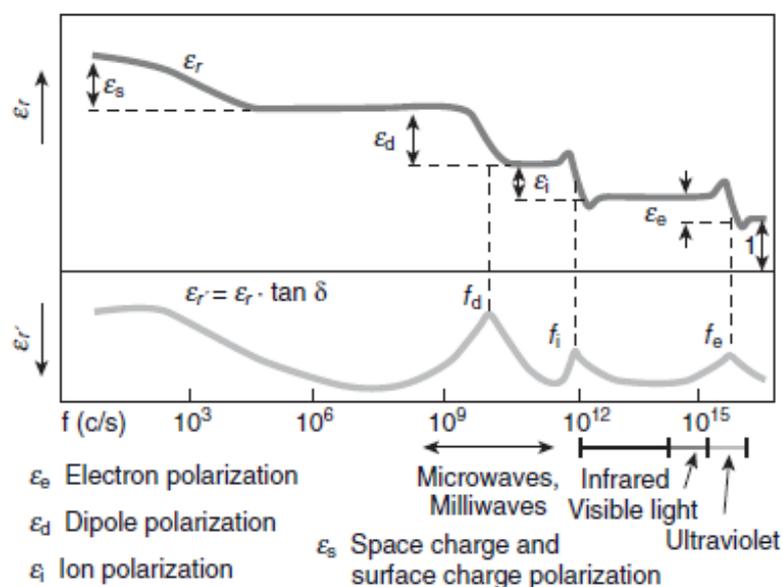
2.2.1 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส (Curie temperature and phase transition) [5]

การเปลี่ยนแปลงของเฟสในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก จะสอดคล้องกับการเกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและการโพลาริเซชันทางไฟฟ้าของวัสดุ อุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_c) เป็นอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเฟสจากพาราอิเล็กทริก (paraelectric phase) ที่อุณหภูมิ $T > T_c$ ซึ่งวัสดุจะไม่แสดงสมบัติการโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองได้ (spontaneous polarization) ไปยังเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric phase) ที่อุณหภูมิ T

$< T_c$ วัสดุนี้จะแสดงสมบัติโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเอง นอกจากนี้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) ของวัสดุจะมีการเปลี่ยนแปลงและมีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิคูรีด้วย ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี โครงสร้างเฟสจะมีโครงสร้างเป็นพาราอเล็กทริกและจะไม่มี การแสดงสมบัติความเป็นเฟอร์โรอเล็กทริกใด ๆ ออกมา ซึ่งโครงสร้างเฟอร์โรอเล็กทริกจะเกิดขึ้นจากการบิดเบี้ยวหรือเสียรูปร่างไปของโครงสร้างพาราอเล็กทริก โดยที่โครงสร้างเฟอร์โรอเล็กทริกจะมีสมมาตรของโครงสร้างที่น้อยกว่าโครงสร้างพาราอเล็กทริก ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี ไอออนจะมีการเคลื่อนในตำแหน่งสมมูล ซึ่งจะทำให้เกิดโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเองเกิดขึ้น

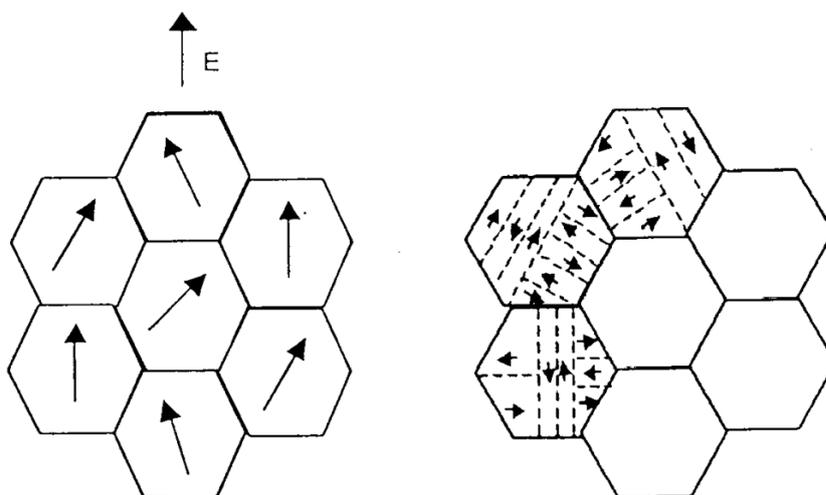
2.2.2 โพลาไรเซชัน (polarization) [3, 6]

เมื่อให้สนามไฟฟ้ากับวัสดุเซรามิก ประจุไฟฟ้าภายในวัสดุจะเกิดการเลื่อนและการโพลาไรเซชันจะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดขึ้นเป็นสัดส่วนกับสนามไฟฟ้า ขึ้นอยู่กับขนาดของบริเวณที่ได้รับผลกระทบ นั้น โดยประกอบไปด้วยโหมดที่ต่างกัน 4 โหมดของการเกิดโพลาไรเซชันสามารถอธิบายได้คือ การเกิดโพลาไรเซชันระดับอิเล็กตรอน (electronic polarization, ϵ_e) การโพลาไรเซชันระดับไอออน (ionic polarization, ϵ_i) การโพลาไรเซชันแบบขั้วคู่ (dipole polarization, ϵ_d) การโพลาไรเซชันของประจุอากาศ และแบบประจุพื้นผิว (space and surface charge polarization, ϵ_s) การโพลาไรเซชันจะเกิดที่อุณหภูมิไม่มีการเปลี่ยนแปลง การโพลาไรเซชันของวัสดุสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงตามสนามไฟฟ้าทั้งหมดในช่วงของความถี่ต่ำมาก และเมื่อความถี่สูงขึ้นการโพลาไรเซชันจะไม่เป็นแบบช่วงยาวตามการเปลี่ยนแปลงของสนามไฟฟ้า และในทางตรงกันข้ามการกระจายค่าของสภาพยอมไดอิเล็กทริกจะเกิดขึ้นเมื่อความถี่มีค่าเพิ่มขึ้น (แสดงในรูปที่ 2.5)



รูปที่ 2.5 การกระจายในโพลาริเซชันของวัสดุไดอิเล็กทริก [6]

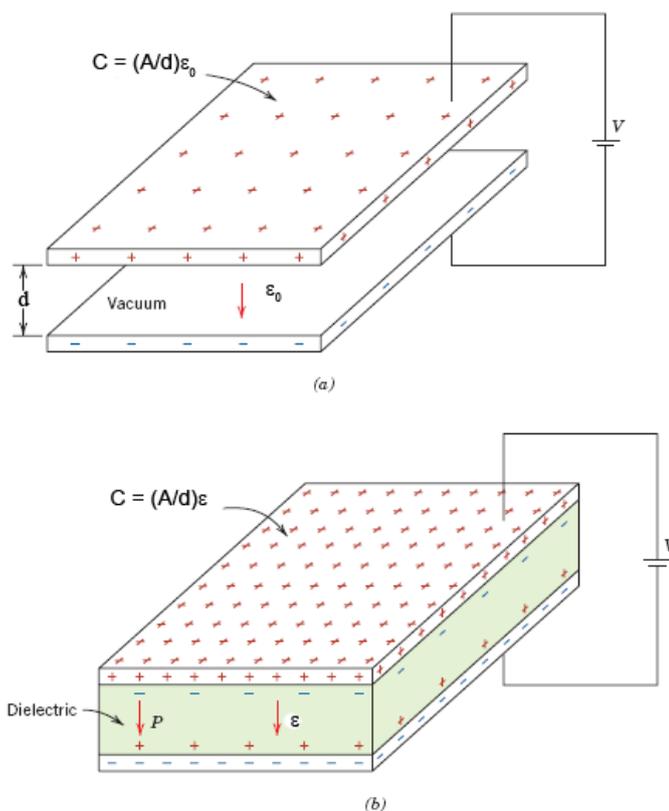
หากพิจารณาสารเซรามิก ที่ประกอบด้วยผลึกขนาดเล็กที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ มีผลทำให้เซรามิกไม่สามารถแสดงสมบัติ และวัดค่าเพียโซอิเล็กทริกได้ แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไป จะเป็นการสร้างขั้วให้แก่สาร ซึ่งจะทำให้เกิดโพลาริเซชัน หรือไดโพลภายในเนื้อสารให้อยู่ในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ดังรูปที่ 2.6 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นเพียโซอิเล็กทริก และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย



รูปที่ 2.6 แสดงการจัดเรียงไดโพลภายในเนื้อสารภายหลังและก่อนการให้สนามไฟฟ้า [3]

2.3 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties)

สารทุกชนิดประกอบด้วยส่วนย่อยคือ โมเลกุลโดยปกติประกอบด้วยกลุ่มโปรตอนและอิเล็กตรอนมีจุดศูนย์กลางมวลร่วมกัน และอยู่ภายใต้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลและแรงยึดเหนี่ยวของอะตอม [7] เมื่อมีแรงจากสนามไฟฟ้ามากระทำกับโมเลกุล จะทำให้กลุ่มประจุบวกถูกผลักไปในทิศทางของสนาม และกลุ่มประจุลบจะเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงกันข้าม



รูปที่ 2.7 แสดงลักษณะตัวเก็บประจุแผ่นคู่ขนานเมื่อให้ประจุเข้าไป (a) ระหว่างแผ่นคู่ขนานเป็นสุญญากาศ และ (b) ระหว่างแผ่นคู่ขนานเป็นสารไดอิเล็กทริก [7]

ดังนั้น โมเลกุลทุกโมเลกุลของสารต่างก็ถือเป็น โมเลกุลขั้วคู่ (dipole moment) โดยมีขั้วเล็กๆ เรียงต่อกันในทิศเดียวกันตามทิศของสนามไฟฟ้า อย่างไรก็ตามสารไดอิเล็กทริกประเภทนี้เป็นสารประเภทโมเลกุลไม่มีขั้ว (non-polar molecule) สารไดอิเล็กทริกบางชนิดที่มีโมเลกุลก่อตัวเป็นขั้วคู่ไฟฟ้า (dielectric dipole) ซึ่งในทิศทางไม่เป็นระเบียบ และเมื่อมีแรงจากสนามไฟฟ้าภายนอกมากกระทำต่อมันจะทำให้ขั้วคู่เล็กๆ เหล่านี้เรียงตัวในทิศทางเดียวกันอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งเรียกโมเลกุลประเภทนี้ว่า ขั้วคู่ถาวร (permanent dipole) มีสารบางอย่างที่มีโมเลกุลเรียงตัวกันได้เองโดยไม่ต้องใช้

สนามไฟฟ้าจากภายนอก เรียกสารชนิดนี้ว่า สารเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยทั่วไปวัสดุไดอิเล็กทริกจะเป็นวัสดุที่มีค่าสภาพความต้านทานสูง ในการพิจารณาวัสดุไดอิเล็กทริกมักจะกล่าวถึงพจน์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริก โดยในกรณีแผ่นโลหะคู่ขนานที่มีสารไดอิเล็กทริกอยู่ระหว่างแผ่นโลหะคู่ขนาน พบว่ามีความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุไฟฟ้าและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกดังนี้

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (2.1)$$

เมื่อ ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก C คือ ค่าความจุไฟฟ้า d คือ ความหนาของชั้นงาน A คือ พื้นที่ของชั้นงาน ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าของสุญญากาศ

ถ้าป้อนสัญญาณไฟฟ้ากระแสสลับให้กับตัวเก็บประจุ กระแสที่ไหลผ่านตัวเก็บประจุมิเฟส นำหน้าความต่างศักย์เป็นมุม 90 องศา แต่ในทางปฏิบัติจะมีการสูญเสียเนื่องจากการที่ไดอิเล็กทริกมีความต้านทานไม่ถึงอนันต์ ทำให้เกิดเฟสของกระแสไฟฟ้านำหน้าความต่างศักย์น้อยกว่า 90 องศา เรียกว่า แฟกเตอร์การสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (dielectric loss tangent)

2.3.1 ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss; $\tan \delta$)

ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกสำหรับเซรามิกนั้นเป็นค่าความสูญเสียที่เกิดขึ้นจากการให้พลังงานไฟฟ้าแล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานไปเป็นรูปแบบอื่นๆ เช่น เปลี่ยนแปลงเป็นพลังงานความร้อน เป็นต้น ซึ่งสามารถประมาณได้จากสัดส่วนของความได้เปรียบทางพลังงานของวงจรแผ่นตัวนำคู่ขนาน และสามารถวัดได้จากวงจรอิมพีแดนซ์ ซึ่งปริมาณของค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกนั้นสามารถประมาณได้ในช่วงความถี่ 1 kHz

2.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก

2.4.1 กระบวนการลดขนาดอนุภาค

กระบวนการลดขนาดอนุภาคจะประกอบไปด้วยกระบวนการบดหยาบ (crushing) ซึ่งหมายถึง การลดขนาดของอนุภาคที่เดิมมีขนาดใหญ่ในเรือนของเมตร ให้มีขนาดเล็กลงเหลือเพียงไม่กี่มิลลิเมตร จากนั้นจึงนำไปผ่านกระบวนการบดย่อย (milling) ซึ่งจะทำให้อนุภาคมีขนาดดังกล่าวแตกออกเป็นผงละเอียดที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับไมโครเมตร กระบวนการลดขนาดอนุภาคนั้นจะสามารถช่วยปรับปรุงลักษณะเฉพาะต่าง ๆ ของอนุภาคให้ดีขึ้น เช่น การลดขนาดเฉลี่ยและทำให้รูปร่างของอนุภาคเปลี่ยนไป ทำให้อัตราการอัดตัวและอัตราการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีเกิดได้มากขึ้น

รวมทั้งยังสามารถกำจัดสิ่งเจือปน ลดปริมาณของรูพรุน และตำหนิต่าง ๆ ภายในอนุภาคตั้งต้น ช่วยให้กลุ่มอนุภาคมีลักษณะการกระจายตัวดีขึ้น และนอกจากนี้การบดย่อยบางวิธียังสามารถช่วยให้สารเกิดการผสมเข้ากันได้ดียิ่งขึ้นอีกด้วย

อุปกรณ์ที่ใช้ในการลดขนาดของอนุภาคนั้นมีอยู่หลายประเภท ซึ่งแต่ละประเภทจะมีหลักการทำงานและความสามารถในการลดขนาดของอนุภาคที่แตกต่างกันไป โดยสามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ ๆ คือ

1. กลุ่มเครื่องบดหยาบ เช่น เครื่องบดแบบฟันฉลาม (jaw crusher) และเครื่องบดแบบลูกกลิ้ง (crushing roller)
2. กลุ่มเครื่องบดย่อย เช่น การบดย่อยแบบค้อน (hammer mill) การบดย่อยด้วยเม็ดบอล (ball mill) การบดย่อยแบบสั่นกระแทก (vibration mill) การบดย่อยแบบสับสึก (attrition mill) และการบดย่อยแบบพวยลม (jet mill) เป็นต้น

ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกวิธีการลดขนาดอนุภาคที่สามารถทำได้ง่าย และมีค่าใช้จ่ายน้อยโดยใช้เครื่องบดย่อยสารแบบเม็ดบอล (ball milling) โดยใช้ลูกบดทำจากเซอโรโคเนียโดยทำการบดในของเหลวซึ่งเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่น สำหรับความหนืดของสเลอรี (slurry) จะต้องมากพอที่จะทำให้อนุภาคที่เกาะอยู่ที่ผิวของลูกบดอย่างสม่ำเสมอโดยไม่เคลื่อนหนีไปเมื่อลูกบดกระทบกัน ซึ่งถ้าหากไม่เป็นเช่นนั้นก็จะทำให้การบดย่อยมีประสิทธิภาพลดลง

โดยทั่วไปกระบวนการย่อยจะทำให้อนุภาคเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ เช่น ขนาดอนุภาคและรูปร่างเปลี่ยนแปลงไป แต่อย่างไรก็ตามในบางครั้งการบดย่อยก็สามารถทำให้อนุภาคเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีได้เช่นกัน โดยเฉพาะการบดที่ใช้เวลานาน ๆ ทั้งนี้เนื่องจากขนาดพื้นที่ผิวของอนุภาคที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจะทำให้ความไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างอนุภาคเพิ่มขึ้น ประกอบกับการมีความร้อนและความดันที่เกิดขึ้นในระหว่างการบดย่อยมาช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ง่ายขึ้นอีกด้วย ส่วนประกอบสำคัญของเครื่องบดย่อย คือ หม้อบด และลูกบด โดยการบดย่อยของอนุภาคจะเกิดขึ้นภายในหม้อบด อาศัยการเคลื่อนที่ของลูกบดมากระทบกันเพื่อให้อนุภาคที่ติดอยู่ระหว่างผิวลูกบดได้รับแรงกระแทกและแตกออก การบดย่อยแบบใช้ลูกบอลที่คืนนั้นจะต้องให้หม้อบดหมุนไปรอบแกนหมุน

2.4.2 กระบวนการที่อุณหภูมิสูง

(1) กระบวนการก่อนการเผาผนึก

โดยปกติแล้วการเผาผนึกจะไม่เกิดขึ้นจนกว่าอุณหภูมิในผลิตภัณฑ์จะสูงเกินครึ่งหนึ่ง หรือประมาณสองในสามของค่าอุณหภูมิหลอมเหลวของชิ้นงาน ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่เพียงพอต่อการทำให้ชิ้นงานเกิดการผนึกแบบสถานะของแข็งที่แต่ละอะตอมสามารถเกิดการแพร่กระจายไปได้โดยมีนัยสำคัญ และถ้ามีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นในระหว่างการเผาก็จะเกิดพฤติกรรมการไหลหนืดของเฟสดังกล่าว การเปลี่ยนแปลงของชิ้นงานที่เกิดก่อนกระบวนการเผาผนึกนั้น อาจรวมไปถึงการทำแห้ง การแยกสลายขององค์ประกอบของพวกสารอินทรีย์ การระเหยของพวกสารอินทรีย์ที่ใส่เข้าไป การระเหยเป็นไอของน้ำที่เกาะหรือรวมตัวกันอยู่กับ โครงสร้างภายในพื้นที่ผิวของอนุภาค การสลายตัวทางความร้อนของพวกสารอินทรีย์ที่ปนมากับวัตถุดิบที่ใช้ หรือเกิดจากการปนเปื้อนของสารในขั้นตอนการผลิต การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นจากการเกิดออกซิเดชันของพวกโลหะทรานซิชัน และพวกไอออนแร่หายาก (rare-earth) สิ่งสำคัญคือ จะต้องคอยควบคุมขั้นตอนเหล่านี้ไม่ให้วัสดุเกิดความเค้นจนมีรอยร้าว หรือมีการแตกหักของชิ้นงานเกิดขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเผาชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นชั้น ๆ หรือมีการเคลือบผิวจะต้องมีการระบายแก๊สที่เกิดขึ้น หรือตกค้างอยู่ในชิ้นงานให้ออกไปได้

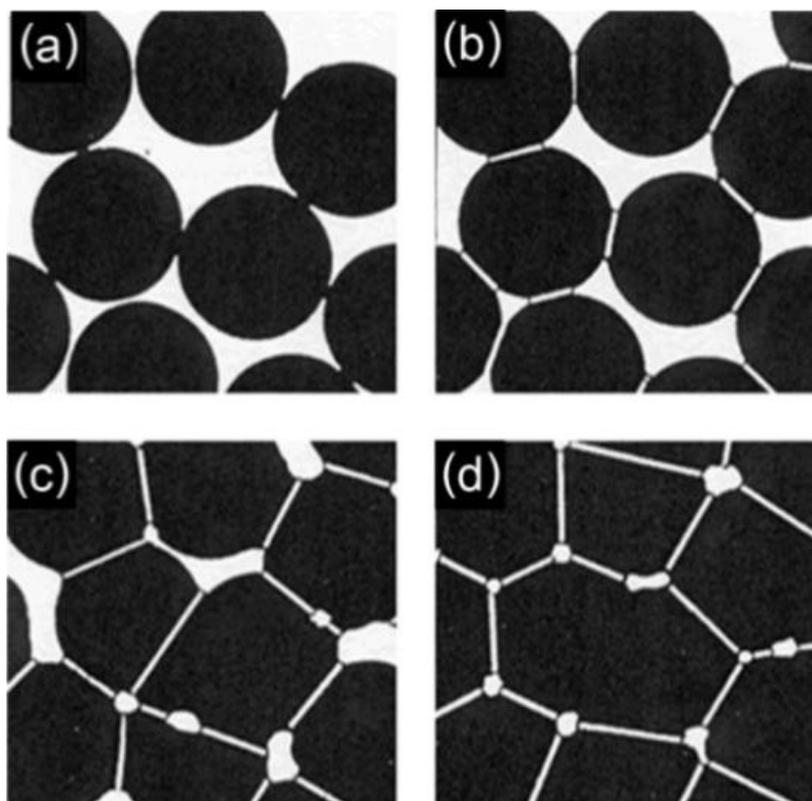
(2) กระบวนการเผาผนึก

การเผาผนึก(sintering) เป็นกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้ผงสารตัวอย่างที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแล้วเกิดกระบวนการแน่นตัว แล้วกลายเป็นเซรามิกที่มีความแข็งแรงพอที่จะคงรูปร่างที่ได้ทำการขึ้นรูปไว้ได้ ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีการใช้อุณหภูมิสูง เพื่อให้อะตอมของสารเกิดการแพร่เข้าไปยึดเกาะกันแน่นมากยิ่งขึ้น ที่เรียกว่า คอ (neck) ซึ่งจะมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ โดยในกระบวนการเผาผนึกที่เป็นแบบสถานะของแข็ง (solid state sintering) จะสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ระยะด้วยกัน คือ การเผาผนึกช่วงเริ่มต้น ช่วงกลาง และช่วงสุดท้าย ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

ก) การเผาผนึกช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายใต้ชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ ส่วนใหญ่เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแตกตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง

ข) การเผาผนึกช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดมีการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบของเกรนเกิดขึ้น พร้อมกับ

มีการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดมีการเติบโตของบางเกรนขึ้นพร้อมกับมีการเคลื่อนที่ ชั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (รูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการเผาผนึกช่วงกลางนี้ และอาจทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึงประมาณ 0.9 ได้



รูปที่ 2.9 กลไกการรวมตัวกันของอนุภาค ในระหว่างกระบวนการเผาผนึกแบบสถานะของแข็ง (a) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆหลังการอัดขึ้นรูป (b) การเผาผนึกช่วงเริ่มต้น (c) การเผาผนึกช่วงกลาง และ (d) การเผาผนึกช่วงสุดท้าย

ค) การเผาผนึกช่วงสุดท้าย (final sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเอง และถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการเผาผนึกช่วงสุดท้าย

สำหรับอุณหภูมิในการเผาผนึกนั้น ถ้าผงสาร ไม่บริสุทธิ์เท่าที่ควรอาจจะมี การหลอมเหลวที่ อุณหภูมิจำกัด ในขณะที่ผงสารชนิดเดียวกันแต่มีความบริสุทธิ์มากกว่าจะไม่หลอมเหลว และเวลาที่ ใช้ในกระบวนการเผาผนึกก็เป็นปัจจัยที่สำคัญมาก มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิในการเผาผนึกโดยตรง กล่าวคือ ที่อุณหภูมิสูง ๆ อะตอมของสารจะเกิดการแพร่อย่างรวดเร็ว จึงใช้เวลาในการเผาผนึกสั้น แต่ ถ้าใช้ที่อุณหภูมิต่ำ การแพร่จะเป็นไปได้อย่างช้า ๆ จึงต้องใช้เวลาในการเผาเพิ่มขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] Moulson, A.J. and Herbert, J.M., *Electroceramics : Materials, Properties and Application*. 2nd ed. John Wiley & Sons, West Sussex, 2003.
- [2] Hartling, G.H., "Ferroelectric Ceramics: History and Technology", *J. A. Ceram. Soc.*, 82, (1999), 797-818.
- [3] Moulson, A. J. and Herbert, J.M. *Electroceramics; Material, Properties and application* 2nd ed. John Willy & Sons, West Sussex., 2003.
- [4] Smolenskii GA., Isupo V A., Agranovskaya AI., Krainik NN. *New Ferroelectrics of Complex Composition. Sov. Phys. Solid State*. 1961; 2: 2651-2654.
- [5] Jullian C. "Investigation of Polarization Switching Over Broad Time and Field Domain in Various Ferroelectrics". Master's thesis, University of Compiègne, 2003.
- [6] Heimann, R. B., *Classic and Advanced Ceramics: from Fundamental to Application*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010; 259-270.
- [7] I.R. Henderson. *Piezoelectric Ceramics : Principle and Application*. USA ; APC international, Ltd, 2002.

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

โครงการวิจัยนี้ได้สังเคราะห์สารละลายของแข็งที่มี BZTs เป็นองค์ประกอบหลักซึ่งได้แก่ เซรามิกระบบ $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})_{1-x}(Fe_{0.5}Ta_{0.5})_xO_3$ และศึกษาสมบัติของสารละลายของแข็งชนิดใหม่ด้วยเทคนิคที่หลากหลายด้วยความละเอียดรอบคอบ แล้วเปรียบเทียบผลที่ได้กับงานวิจัยก่อนหน้านี้และยังได้ศึกษาปัจจัยและกระบวนการสังเคราะห์ที่มีผลต่อสมบัติของเซรามิกไร้สารตะกั่วชนิดอื่น ได้แก่ อุณหภูมิการเผาผนึก วิธีการเผาผนึกสองขั้นตอน วิธีสังเคราะห์สารโดยใช้วิธีเกลือหลอมเหลว โดยแบ่งออกเป็น 6 ส่วนด้วยกัน แต่ละส่วนจะมีขั้นตอนการเตรียมเซรามิกของแต่ละระบบที่ต่างกันดังนั้นผู้วิจัยจึงได้นำส่วนของการเตรียมเซรามิกของแต่ละระบบแทรกไว้ตามบทที่ต่างๆ ในบทนี้จะกล่าวเกี่ยวกับการวิเคราะห์เซรามิกด้วยวิธีการต่าง ๆ

3.1 การวิเคราะห์โดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

เพื่อให้ทราบถึงลักษณะของเฟสของชิ้นงานตัวอย่าง XRD ได้ถูกนำมาใช้ในการหาเฟสโครงสร้างผลึกของทั้งผงและเม็ดเซรามิก การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะบ่งบอกถึงลักษณะโครงสร้างผลึก [1] โดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะเป็นไปตาม Bragg's Law ซึ่งมีสมการดังนี้

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

เมื่อ n คือ ลำดับของการเลี้ยวเบน λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก θ คือ มุม ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวัด XRD ที่อุณหภูมิห้อง โดยรังสีเอกซ์ที่ใช้มีความยาวคลื่น 1.541 Å ใช้ step-size ในการวิเคราะห์ 0.02° ต่อวินาที จากนั้นนำเฟสที่ได้จาก XRD ไปเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS และ ICDD

3.2 การวิเคราะห์ความหนาแน่น

ในงานวิจัยนี้ค่าความหนาแน่นรวมของชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกแล้วถูกวัดโดยวิธีการของอาร์คิมิดีส โดยใช้ น้ำกลั่น เป็นตัวกลางของเหลว ก่อนการวัดชิ้นงานตัวอย่างจะถูกนำไปต้มให้เดือดด้วยน้ำกลั่นเป็นเวลา 5 h แล้วแช่ไว้ 24 h ทั้งนี้เพื่อกำจัดครุพูนภายนอกของเซรามิก แล้วจึงนำมาชั่งในน้ำ (W_3) ชั่งในอากาศ (W_2) หลังจากนั้นนำชิ้นเซรามิกไปอบในตู้อบอุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 h เพื่อเป็นการทำให้แห้งก่อนนำมาชั่งในอากาศอีกครั้งหนึ่ง (W_1) [2] แล้วจึงทำการคำนวณหาความหนาแน่นของชิ้นงานจากสมการ

$$\rho_s = \frac{W_1}{W_2 - W_3} \times \rho_{st} \quad (3.2)$$

เมื่อ ρ_s และ ρ_{st} คือ ความหนาแน่นของเซรามิกและน้ำตามลำดับ W_1 คือ น้ำหนักของเซรามิกหลังจากการอบแห้ง W_2 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศ W_3 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ

3.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลทรรศน์ด้วย SEM

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (electron microscope) [3] เกิดจากการคิดค้นเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพในการมองเห็นวัสดุของกล้องจุลทรรศน์ ให้สามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพได้มากขึ้นกว่าเดิม โดยการประยุกต์นำอิเล็กตรอนที่มีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นแสงมาใช้แทนคลื่นแสงและใช้เลนส์สนามแม่เหล็กไฟฟ้ามาแทนเลนส์กระจก และมีตัวตรวจวัดที่มาจับสัญญาณอิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนไปกระทบผิวตัวอย่าง จากนั้นก็จะมีอุปกรณ์ในการแปลงสัญญาณที่ได้ให้เป็นสัญญาณมาปรากฏบนจอรับภาพต่อไป ผลที่ได้คือภาพของวัสดุหรือตัวอย่างที่กำลังขยายมากกว่า 3,000 เท่าถึงระดับมากกว่า 100,000 เท่า (กล้องจุลทรรศน์แบบธรรมดาสามารถทำกำลังขยายได้เต็มที่ไม่เกิน 3,000 เท่า) และสามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพซึ่งขึ้นกับลักษณะตัวอย่างได้ตั้งแต่ 3 ถึง 100 nm ในขณะที่กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงสว่างธรรมดามีกำลังแยกแยะใช้วัสดุเล็กสุดเพียง 0.2 μm เท่านั้น

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้า (1,000 – 3,000 อิเล็กตรอนโวลต์หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดสู่เบื้องล่างโดยแผ่นแอโนด (anode plate) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำ

อิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่อง 5 ถึง 200 nm โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราดของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนพื้นผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยการผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมในวัสดุหรือเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ ออกมาซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่าง

ในด้านของการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค ซึ่งในงานทดลองนี้ได้ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ในการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกหลังการผาผนึกโดยเริ่มจากการนำเซรามิกมาทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคเป็นเวลา 15 นาที ทำให้แห้งแล้วนำไปติดบนแท่งทองเหลือง (Stub) ด้วยเทปคาร์บอน และทำการเคลือบผิวของชิ้นงานด้วยทองโดยใช้เทคนิค Sputtering ก่อนนำไปตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

3.4 การวิเคราะห์ความแข็ง

งานวิจัยนี้ได้ทำการหาค่าความแข็งของเซรามิกแบบวิกเกอร์ส[4] โดยการนำเม็ดเซรามิกที่เตรียมได้มาขัดด้วยกระดาษทรายขนาด 600, 800, 1200 และผงอลูมินาจนกว่าเม็ดเซรามิกจะเรียบได้ระนาบจนเกิดเงา จากนั้นนำไปวัดความแข็งโดยหั่วกดแบบวิกเกอร์ส โดยให้แรงกด 200 กรัมกดแช่นาน 10 วินาที จะได้ความยาวของเส้นทแยงมุมบนรอยกด นำค่าที่ได้ไปคำนวณหาความแข็งแบบวิกเกอร์ส ได้ดังสมการ

$$HV = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad (3.3)$$

เมื่อ HV คือ ความแข็งในหน่วยของวิกเกอร์ส P คือ น้ำหนักที่ใส่ของหั่วกด D คือ ความยาวเฉลี่ยของเส้นทแยงมุม

3.5 การวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริก

ในการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก [5] สามารถหาค่าได้โดยใช้เครื่อง LCR มิเตอร์ Agilent รุ่น E4980A ซึ่งสามารถหาค่าความจุไฟฟ้าและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ในช่วงความถี่ 20 Hz ถึง 2 MHz เทียบกับอุณหภูมิห้อง โดยการนำชิ้นงานที่ทราบค่าความหนาและเส้นผ่านศูนย์กลางไปทำขั้วไฟฟ้าโดยการเคลือบเงินทั้งสองด้านของชิ้นงาน ทำการบันทึกค่าความจุไฟฟ้าและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก จากนั้นนำค่าความจุที่ได้มาคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจากสมการ

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (3.4)$$

เมื่อ ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก C คือ ค่าความจุไฟฟ้า d คือ ความหนาของชิ้นงาน A คือ พื้นที่ของชิ้นงาน ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าของสุญญากาศ

งานวิจัยนี้ได้ตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิซึ่งสามารถทราบถึงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก เมื่อเซรามิกเกิดการเปลี่ยนเฟสขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วและชัดเจนในช่วงอุณหภูมินั้น ในการทดลองนี้ได้ทำการตรวจสอบในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 30 °C ถึง 500 °C ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 300 °C/h โดยการใช้เครื่อง LCR มิเตอร์ Agilent รุ่น E4980A ต่อเข้ากับเตาเผาที่ควบคุมอุณหภูมิได้

3.6 การวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

งานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการทำขั้วด้วยการเคลือบด้วยเงิน มาทำการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยการวิเคราะห์ วงฮิสเทอรีซิสเพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้าและโพลาริเซชัน อีกทั้งการศึกษาสภาพโพลาริเซชันคงค้าง (remnant polarization ; P_r) รวมไปถึงค่าสนามไฟฟ้าหักล้าง (coercive electric ; E_c) ซึ่งการวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะสามารถประมาณสนามไฟฟ้าสูงสุดที่ชิ้นงานนั้นรับได้ เพื่อไม่ให้เกิดการลัดวงจรของกระแสไฟฟ้า (breakdown) ซึ่งเป็นผลทำให้เกิดความเสียหายได้ เริ่มจากการนำชิ้นงานจุ่มลงในชุดทดสอบที่บรรจุซิลิโคนอยู่ภายใน จากนั้นค่อย ๆ เพิ่มสนามไฟฟ้าเข้าไปพร้อมทำการบันทึกข้อมูล

เอกสารอ้างอิง

- [1] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, 2d ed., Wiley, New York, 1974.
- [2] ASTM Standard C326-82, in: Standard test method of drying and firing shrinkages of ceramic whiteware clays, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1997.
- [3] F.C. Kartawidjaja, Heterolayered $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Thin Films, in: Materials Science and Engineering, National University of Singapore, Singapore, 2009.
- [4] ASTM E384-11, in: Standard test method for Knoop and Vickers hardness of materials.
- [5] D.W. Richerson, Modern ceramic engineering : properties, processing, and use in design, 2nd ed., M. Dekker, New York, 1992.

บทที่ 4

สมบัติทางไฟฟ้าและการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกระบบ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$

4.1 บทนำ

ปัจจุบันมีการงานวิจัยที่มุ่งศึกษาสมบัติของเซรามิกที่มีแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนต ($\text{Ba}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$, BZTs) เป็นองค์ประกอบหลักเนื่องด้วยมีสมบัติที่น่าสนใจหลายประการตัวอย่างเช่น มีสมบัติไดอิเล็กทริก, เฟอร์โรอิเล็กทริก และเพียโซอิเล็กทริกที่สูง [1-15] วัสดุชนิดนี้ยังแสดงค่าไดอิเล็กทริกทวนาบีลิตีที่สูงในบางสัดส่วนเช่น ที่ $y = 0.35$ [4] เซรามิก BZTs สามารถสังเคราะห์ขึ้นได้โดยการแทนที่ของไอออน Ti^{+4} ด้วย Zr^{+4} ในตำแหน่ง บีไซต์ (B-site) ของแบเรียมไททานเนตแลตทิซ เซรามิก BZTs ที่ $y = 0.05-0.08$ แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง ($\epsilon_r > 13,000$) โดยมีค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่ต่ำ ($\tan \delta < 0.05$) สำหรับองค์ประกอบที่ $0 \leq y < 0.15$ มีอุณหภูมิในการเปลี่ยนสามช่วงอุณหภูมิด้วยกัน คืออุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสอโรโทโรมิกไปเป็นอโรโทโรมิก (T_1) อโรโทโรมิกไปเป็นเทเทระโกนอล (T_2) และจากเทเทระโกนอลไปเป็นคิวบิก (T_C) การเปลี่ยนเฟสถูกกำหนดโดยปริมาณสัดส่วนของเซอร์โคเนียมในเซรามิก BZTs เมื่อปริมาณสัดส่วนของเซอร์โคเนียม ~ 15 at.% การเปลี่ยนเฟสของช่วงอุณหภูมิทั้งสามจะรวมกันเป็นการเปลี่ยนเฟสช่วงอุณหภูมิเดียว [7] ถึงแม้ว่าเซรามิก BZTs แสดงสมบัติที่ดีหลายประการ แต่กระบวนการที่พัฒนาสมบัติทางไฟฟ้าก็ยังเป็นจุดประสงค์หลัก นักวิจัยหลายท่านได้รายงานว่าการละลายของแข็งระหว่าง BZTs กับวัสดุอื่นๆ ได้แสดงสมบัติที่น่าสนใจ ยกตัวอย่างเช่น Jha et al. รายงานว่าเซรามิกระบบ $\text{BaZr}_{0.025}\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3-\text{BiFeO}_3$ แสดงพฤติกรรมรีแล็กเซอร์มัลติเฟอร์โรอิก [8] และ Liu และ Rin พบว่าเซรามิกระบบ $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3-(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ให้ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่สูงมากสำหรับเพียโซอิเล็กทริกเซรามิกที่ไร้ตะกั่ว [9] ผลของการเจือและการเติมต่อสมบัติของ BZTs เช่น การเจือไนโอเบียม [10] อิตเทอร์เบียม [11] การเติมซิงค์ออกไซด์ [12] คอปเปอร์ออกไซด์ [13] และโบรอนออกไซด์ [14] ได้ถูกศึกษาค้นคว้า สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาค้นคว้าผลการเจือร่วมไอรอนและแทนทาลัมต่อสมบัติของเซรามิกระบบ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ เซรามิกระบบ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ในสัดส่วน

$0.00 \leq x \leq 0.07$ ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นเป็นครั้งแรก พบว่ามีสมบัติที่น่าสนใจหลายประการที่เกิดจากการเชื่อมนี้

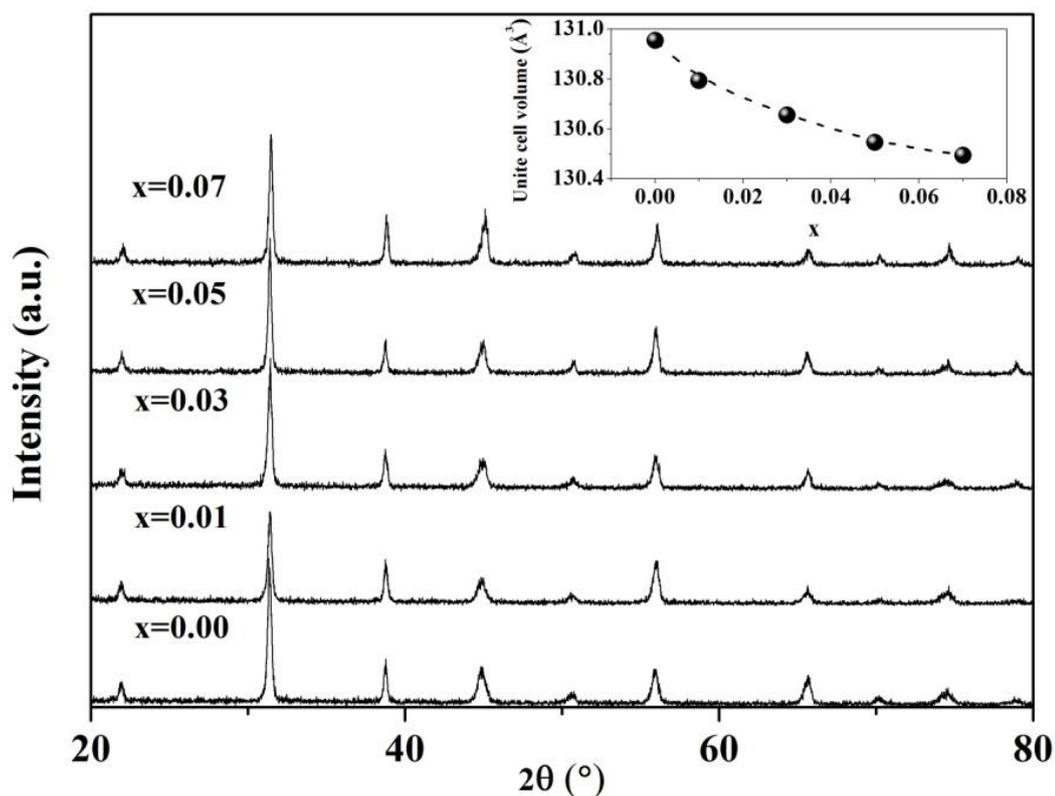
4.2 การทดลอง

เซรามิกระบบ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ได้ถูกสังเคราะห์โดยเทคนิคปฏิกิริยาของแข็งแบบดั้งเดิมโดยที่ x อยู่ในช่วง $0.00 \leq x \leq 0.07$ เริ่มจากนำผงโลหะออกไซด์ได้แก่ BaCO_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 และ Ta_2O_5 นำมาชั่งตามสูตรสัดส่วนทางเคมีที่กำหนด จากนั้นนำไปบดผสมเป็นเวลา 24 h นำผงที่ได้ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 4 h จากนั้นนำผงที่ผ่านการแคลไซน์ไปขึ้นรูปและเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 4 h ความหนาแน่นของชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกถูกวัดโดยใช้วิธีของอาร์คิมิดีส ลักษณะเฟสได้รับตรวจสอบโดยเทคนิค XRD โครงสร้างทางจุลภาคตรวจสอบโดย SEM สำหรับการวัดค่าทางไฟฟ้า โลหะเงินได้ถูกนำมาใช้ทำเป็นขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองด้านของชิ้นงานตัวอย่าง สมบัติทางไดอิเล็กทริกถูกวัดโดยเครื่อง LCR มิเตอร์ สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกถูกวัดโดยเครื่องวัดเฟอร์โรอิเล็กทริก

4.3 ผลการวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างทางจุลภาค

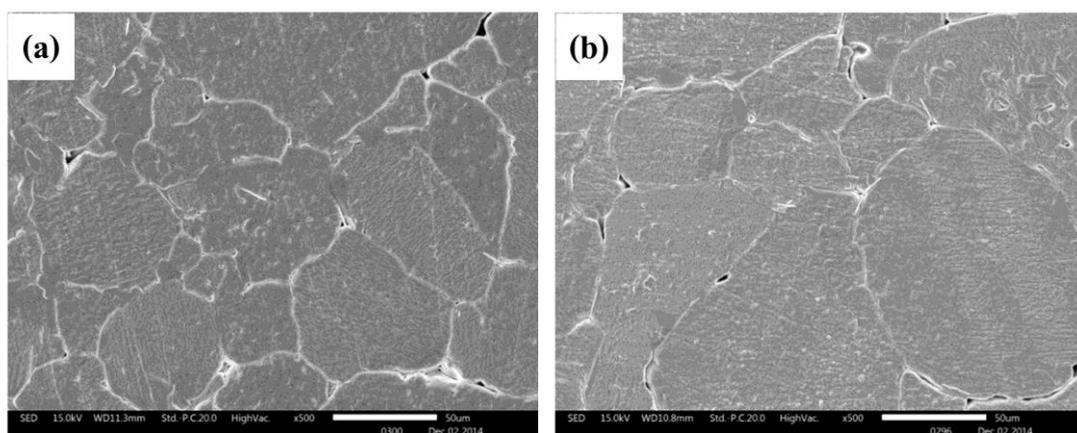
รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ แสดงในรูปที่ 4.1 ทุกชิ้นงานตัวอย่างแสดงเฟสเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ โดยไม่มีเฟสแปลกปลอมภายใต้ขอบเขตความสามารถของเครื่องมือวัด ผลที่ได้บ่งชี้ได้ว่าวัสดุชนิดนี้มีความเสถียรกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีที่ง่ายโดยเทคนิคแบบดั้งเดิม สำหรับชิ้นงานที่ไม่ได้เจือผลของ XRD มีลักษณะเช่นเดียวกับผลของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ที่เตรียมโดย Jarupoom et al. [15] และข้อมูลจากอินเทอร์เน็ตเซนทรัลเตอร์ออฟดิฟแฟรคชัน (The International Centre of Diffraction Data; ICDD) ข้อมูลเลขที่ 01-081-2198 ถึงแม้ว่ามีการรายงานที่สับสนเกี่ยวกับเฟสของเซรามิก BZTs [16-18] การวิเคราะห์ XRD จากงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าชิ้นงานมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิก ปริมาตรหน่วยเซลล์ของชิ้นงานโดยการคำนวณโดยใช้โครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกและโปรแกรม X-pert high score plus สำหรับการกำหนดพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์ พบว่าปริมาตรของหน่วยเซลล์มีขนาดลดลงจาก 130.95 \AA^3 สำหรับชิ้นงานที่ไม่มีการเจือ จนกระทั่งมีขนาด 130.49 \AA^3 สำหรับชิ้นงานที่ $x = 0.07$ (ตามรูปแทรก

ในที่รูป4.1) การเปลี่ยนแปลงของปริมาณของหน่วยเซลล์บ่งชี้ว่าโครงสร้างผลึกของสารละลายของแข็งบิดเบี้ยวไปจากผลึกบริสุทธิ์ของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$



รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ (รูปแทรก: ปริมาตรกับสัดส่วน x)

ข้อมูลความหนาแน่นรวมของชิ้นงานตัวอย่างแสดงในตารางที่ 4.1 ค่าความหนาแน่นรวมมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยโดยเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือร่วมซึ่งอยู่ในช่วง $5.80\text{-}5.87 \text{ g/cm}^3$ ภาพผิวหน้าของชิ้นงานตัวอย่างแสดงในรูปที่ 4.2 ทุกชิ้นงานตัวอย่างแสดงขนาดเกรนที่ใหญ่ โดยขนาดของเกรนอยู่ในช่วง $78.1\text{-}83.1 \mu\text{m}$ ขนาดเกรนโดยเฉลี่ยแสดงในตารางที่ 4.1 การเพิ่มขึ้นเล็กน้อยของขนาดเกรนเฉลี่ยเกิดขึ้นเมื่อมีการเจือร่วมไปเล็กน้อย การเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยของความหนาแน่นและขนาดเกรนอาจจะเกิดขึ้นเนื่องมาจากสารเจือมีปริมาณน้อย อย่างไรก็ตามปริมาณที่เจือไปน้อยๆนี้สามารถทำให้เกิดผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กทริก, เฟอร์โรอิเล็กทริก และไดอิเล็กทริกทูนาบิลิตีที่ซึ่งจะได้นำการอธิบายในหัวข้อต่อไป



รูปที่ 4.2 รูปถ่าย SEM ผิวหน้าของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ (a) ที่ $x = 0.00$ และ (b) ที่ $x = 0.07$

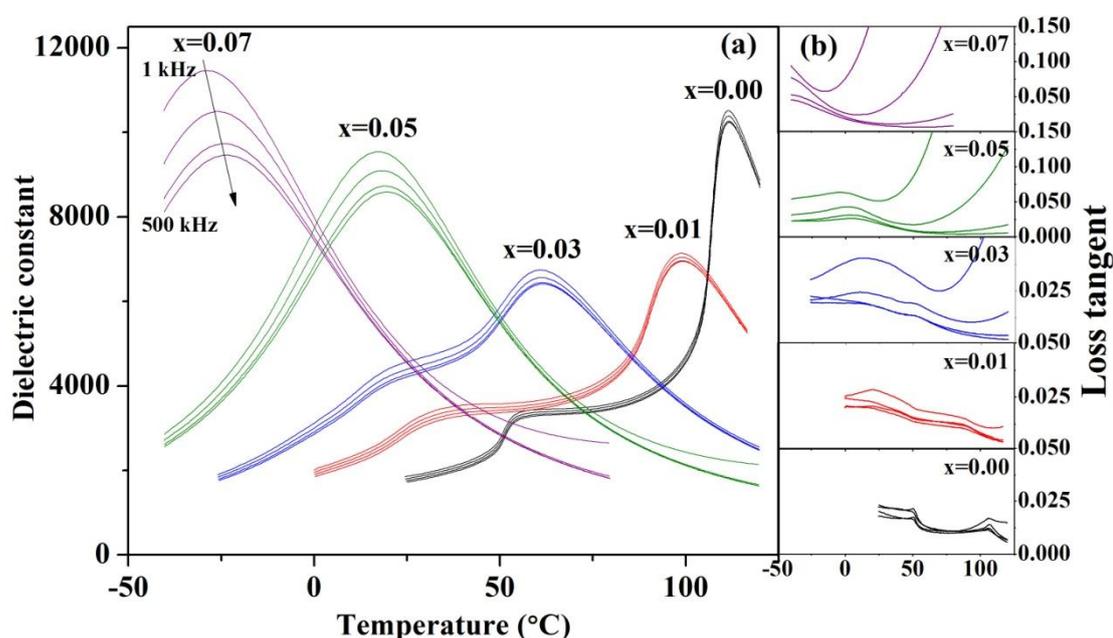
ตาราง 4.1 ค่าความหนาแน่นรวมและขนาดเกรนโดยเฉลี่ยของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$

x concentration	Bulk density (g/cm^3)	Average grain size (μm)
x=0.00	5.80	78.7
x=0.01	5.83	79.4
x=0.03	5.84	81.5
x=0.05	5.85	81.9
x=0.07	5.87	83.1

4.4 ผลการวิเคราะห์ไดอิเล็กตริกเทียบอุณหภูมิและพฤติกรรมเปลี่ยนเฟส

รูปที่ 4.3(a) แสดงลักษณะเฉพาะของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิและความถี่ต่างๆ ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ที่ไดอิเล็กตริกที่แคบ ณ T_m สำหรับชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ได้เจือรวมเปลี่ยนเป็นการเปลี่ยนเฟสในช่วงอุณหภูมิที่ค่อนข้างกว้าง (diffuse phase transition) สำหรับชิ้นงานตัวอย่างที่มีสัดส่วนของ x มากขึ้น มีข้อสังเกตว่าที่ชิ้นงานตัวอย่าง $x \geq 0.03$ แสดงให้เห็นชัดเจนว่าค่าไดอิเล็กตริกเปลี่ยนแปลงตามความถี่ ในขณะที่ชิ้นงานตัวอย่าง $x \leq 0.03$ มีการ

เปลี่ยนแปลงเทียบกับความถี่ไม่มากเท่าไรนัก ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ต่างๆ และสัดส่วน x ต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.3(b) ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกสำหรับเซรามิกที่ไม่ได้เจือรวมมีลักษณะเช่นเดียวกับในงานของ Yu et al. [7] สำหรับเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกแสดงพฤติกรรมมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อความถี่เปลี่ยนไป ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้พบว่ามีปริมาณการเจือรวมเพิ่มขึ้นความถี่มีผลอย่างมากกับค่าการสูญเสีย ผลนี้สอดคล้องกับผลของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก โดยมีข้อสังเกตว่าค่าความสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่วัดได้มีค่าต่ำกว่า 0.028 สำหรับที่ชิ้นงานตัวอย่าง $x \leq 0.01$



รูปที่ 4.3 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิสำหรับเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ (b) ค่าความสูญเสียทางไดอิเล็กทริก

เพื่อเป็นการตรวจสอบระดับความกว้างของค่าไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิตัวแปรที่มีชื่อว่า diffusiveness สำหรับการศึกษการเปลี่ยนเฟสได้ถูกนำมาศึกษาโดยกำหนดตามสมการ [19]

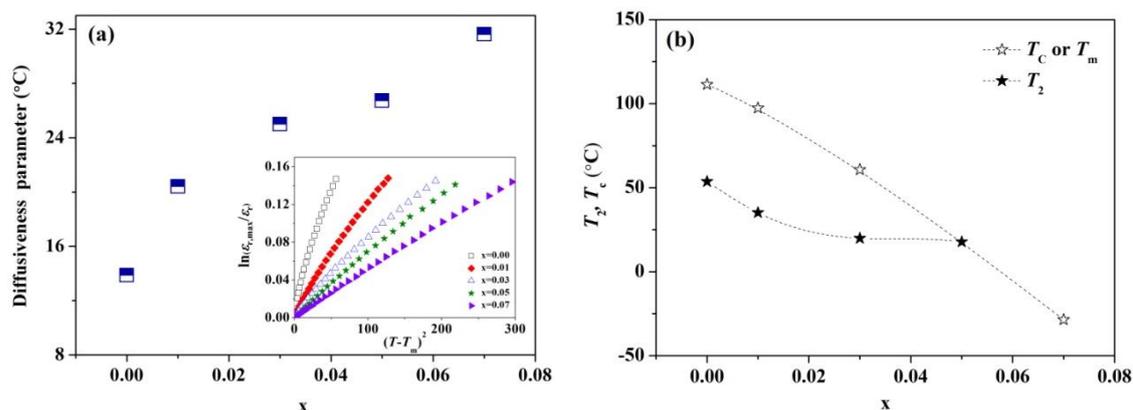
$$\frac{\varepsilon_{r,\max}}{\varepsilon_r} = \exp\left[\frac{(T - T_m)^2}{2\delta_\gamma^2}\right] \quad (4.1)$$

เมื่อ $\varepsilon_{r,\max}$ คือ ค่าสูงสุดของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ที่ $T = T_m$

ε_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์

δ คือ ตัวแปร diffusiveness สำหรับการเปลี่ยนเฟส

ค่าของ δ สามารถหาได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\varepsilon_m / \varepsilon_r)$ กับ $(T - T_m)^2$ โดยค่าที่นำมาพิจารณาต้องมี $\varepsilon_m / \varepsilon_r \leq 1.5$ ซึ่งได้อธิบายไว้ในงานของ Pilgrim et al. [19] ค่า δ เซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ แสดงในรูปที่ 4.4 (a) โดยทั่วไปแล้วค่า δ จะขึ้นกับหลายปัจจัยเช่น สัดส่วนผสมและ โครงสร้างของวัสดุ ในงานวิจัยนี้ค่า δ มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณสัดส่วนของ x ที่เพิ่มขึ้น ค่า δ ที่ต่ำกว่าของชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ได้เจือสามารถบอกลักษณะธรรมชาติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ เมื่อมีการเจือร่วมมากขึ้น มีการเปลี่ยนเฟสในช่วงอุณหภูมิที่ค่อนข้างกว้างมากขึ้น เช่นเดียวกันนี้อาจเนื่องมาจากการแทนที่ของ $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})^{4+}$ ใน $(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})^{4+}$ ซึ่งทำให้มีขนาดของโดเมนขั้วเฉพาะที่ (local polar domains) นอกจากนี้การผันแปรของสัดส่วนอาจเกิดขึ้นหลังจากการเจือร่วมซึ่งอาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสเฉพาะที่ ณ อุณหภูมิที่ต่างกันในงานตัวอย่างแต่ละสัดส่วน เป็นเหตุให้เกิดการเปลี่ยนเฟสในช่วงอุณหภูมิที่ค่อนข้างกว้าง สำหรับชิ้นงานตัวอย่างที่มีการเจือร่วม [20,21] โดยทั่วไปแล้วขนาดของเกรนเป็นปัจจัยที่สำคัญต่อพฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่มี BaTiO_3 เป็นองค์ประกอบหลัก [22-24] Cai et al [23] ได้เสนอว่าสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ขึ้นกับขนาดของเกรน Tang et al [24] รายงานว่ากราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิสำหรับเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ที่มีเกรนใหญ่ได้แสดงพีคการเปลี่ยนแปลงเฟสที่แคบ (จากเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟสไปเป็นพาราอิเล็กทริกเฟส) ในขณะที่กราฟไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่มีเกรนขนาดปานกลางและเล็กแสดงลักษณะเฉพาะการเปลี่ยนเฟสในช่วงอุณหภูมิที่ค่อนข้างกว้าง สำหรับงานวิจัยนี้พบว่าเกรนจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเมื่อมีสัดส่วนการเจือร่วมมากขึ้น อย่างไรก็ตามขนาดเกรนอาจจะมีผลไม่มากนักสำหรับพฤติกรรมเปลี่ยนเฟสในงานวิจัยนี้



รูปที่ 4.4 (a) แสดงความสัมพันธ์ของ δ กับ x ของเซรามิก (รูปแทรกแสดง $\ln(\epsilon_m/\epsilon_r)$ vs. $(T-T_m)^2$) และ (b) แสดงเฟสไดอะแกรมของเซรามิกที่ศึกษา

อย่างไรก็ตามมีข้อสังเกตว่าฟิสิกการเปลี่ยนเฟสสองฟิสิกสำหรับชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ได้เจือรวมสามารถสังเกตเห็นอย่างชัดเจนอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่สังเกตเห็นสำหรับชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ได้เจือรวมนี้ใกล้เคียงกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [25,26] ทั้งสองฟิสิกนี้มีความเกี่ยวข้องเนื่องกับการเปลี่ยนเฟสจากออร์โทโรมบิกไปเป็นเทเทระโกนอล ($T_2 \sim 20-54$ °C) และจากเทเทระโกนอลไปเป็นคิวบิก ($T_m \sim 60-110$ °C) นอกจากนี้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ T_m มีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนสถานะจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก อย่างไรก็ตามอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสทั้งสองรวมกันเป็นอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเดียวสำหรับชิ้นงานตัวอย่างที่ $x \geq 0.05$ (ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง)

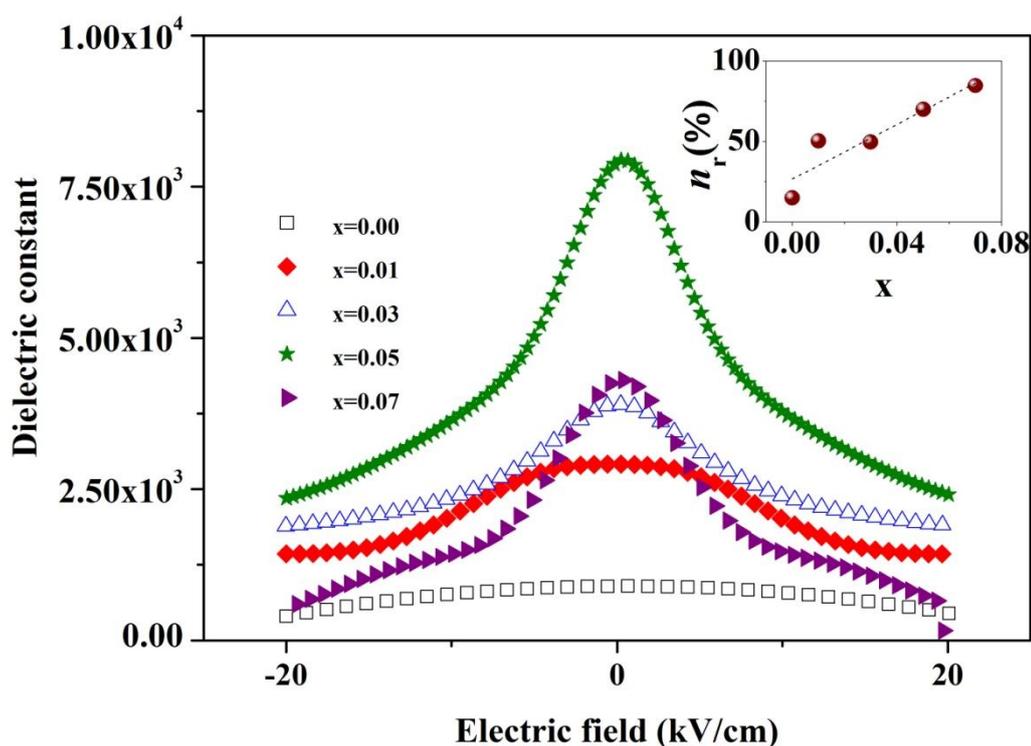
จากผลของข้อมูลที่ได้จาก XRD และไดอิเล็กทริกสามารถนำมาแสดงในรูปเฟสไดอะแกรมของเซรามิก $(Zr_{0.05}Ti_{0.95})_{1-x}(Fe_{0.5}Ta_{0.5})_xO_3$ ตามรูปที่ 4.4(b) อุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสสำหรับสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นสถานะพาราอิเล็กทริก (T_c และ T_m) ลดลงอย่างมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับสัดส่วน x จาก 110 °C สำหรับชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ได้เจือรวมจนถึงที่ -29 °C สำหรับชิ้นงานตัวอย่างที่มีสัดส่วน $x = 0.07$ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ T_2 ได้แสดงแนวโน้มในลักษณะเดียวกันแต่มีการรวมกันของอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ $x = 0.05$ นี้แสดงให้เห็นว่ามีการเปลี่ยนแปลงอย่างมากสำหรับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสหลังจากการเจือซึ่งบอกได้ว่าปริมาณเพียงเล็กน้อยของการเติมมีผลอย่างมากต่อสมบัติการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกที่ศึกษา

4.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกทูลานาบีลิตี

จากการทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าบางสัดส่วนของ BZTs แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกทูลานาบีลิตีที่สูง [4] ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของการแทนที่ $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})^{4+}$ ใน $(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})^{4+}$ ต่อสมบัติทูลานาบีลิตี กราฟความสัมพันธ์ของค่าไดอิเล็กทริกกับสนามไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องแสดงในรูปที่ 4.5 โดยทั่วไปแล้วค่าทูลานาบีลิตีสัมพันธ์ (n_r) เป็นอัตราส่วนของการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ให้สนามไฟฟ้า ($\epsilon_r(E)$) กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ไม่ได้ให้สนามไฟฟ้า ($\epsilon_r(0)$) ตามสมการ

$$n_r = \left(\frac{\epsilon_r(0) - \epsilon_r(E)}{\epsilon_r(0)} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

ในงานวิจัยนี้ค่า $\epsilon_r(E)$ วัดที่สนามไฟฟ้าเท่ากับ 20 kV/cm กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง n_r กับสัดส่วนเจือรวม x แสดงในรูปแทรกรูปที่ 4.5 ค่า n_r สำหรับชิ้นงานที่ไม่ได้เจือรวม $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ มีค่าที่ 15% ซึ่งมีค่าต่ำกว่างานวิจัยก่อนหน้านี้ สำหรับเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$ (44%) [4] เนื่องจากสัดส่วนผสมของเซรามิกในงานวิจัยนี้มีความแตกต่างจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ อย่างไรก็ตามค่า n_r มีค่าเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของ x ที่มากขึ้นมีข้อสังเกตที่ว่าค่า n_r ของชิ้นงานตัวอย่างที่ $x = 0.07$ มีค่าเท่ากับ 85% ซึ่งมีค่าค่อนข้างสูงสำหรับวัสดุไดอิเล็กทริกทูลานาบีลิตี Maiti et al. [4] ได้เสนอว่าอัตราส่วนของ Zr และ Ti ในเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ มีผลอย่างมากต่อสมบัติไดอิเล็กทริกทูลานาบีลิตีในการวิจัยนี้ จากข้อมูลที่ได้ทำการศึกษาชี้ให้เห็นว่าไดอิเล็กทริกทูลานาบีลิตีได้รับผลกระทบจากปริมาณของ Zr/Ti เช่น ค่า n_r มีค่าเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของ Zr/Ti ที่ลดลง (โดยสัดส่วน x เพิ่มขึ้น) ผลนี้อาจเนื่องมาจากสารที่เติมเข้าไปทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงจากโดเมนเชิงขั้วไปเป็นโดเมนนาโนเชิงขั้วในชิ้นงานตัวอย่าง โดเมนนาโนเชิงขั้วเป็นสาเหตุให้มีการเพิ่มขึ้นของไดอิเล็กทริกทูลานาบีลิตีเนื่องจากโดเมนนี้สามารถมีการจัดเรียงใหม่ (re-oriented) และเปลี่ยนรูปไปเป็นสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกภายใต้การให้สนามไฟฟ้า Tang et al. [28] ได้เสนอว่าขนาดเกรนเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญที่มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกทูลานาบีลิตีของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ เช่น ขนาดเกรนที่ใหญ่แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกทูลานาบีลิตีที่สูง อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นเล็กน้อยของขนาดเกรนเมื่อทำการเจือรวมในงานวิจัยนี้ แสดงให้เห็นว่าขนาดเกรนอาจมีผลเล็กน้อยต่อการเพิ่มขึ้นของไดอิเล็กทริกทูลานาบีลิตีสัมพันธ์สำหรับชิ้นงานที่มีการเจือรวมมากขึ้น

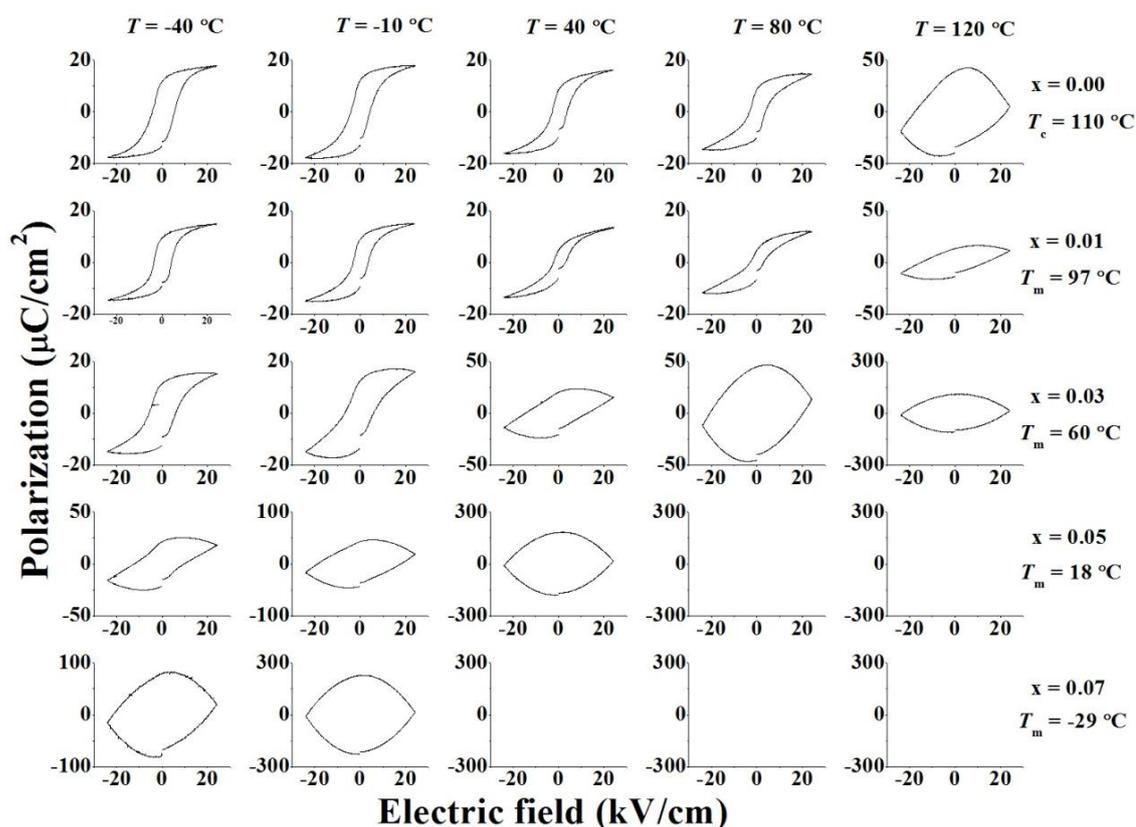


รูปที่ 4.5 กราฟความสัมพันธ์ของค่าไดอิเล็กทริกกับสนามไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องรูปแทรกรูปที่ 4.5 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง n_r กับสัดส่วนเจือรวม x

4.6 ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

ได้มีการวัดโพลาไรเซชันฮิสเทอรีซิสของชิ้นงานตัวอย่างที่มีสัดส่วนของ x ตั้งแต่ 0.00-0.07 โดยทำการวัดในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ -40 °C ถึง 120 °C ข้ามช่วงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของแต่ละชิ้นงานตัวอย่าง อย่างไรก็ตามมีวงวนฮิสเทอรีซิสบางเงื่อนไขที่ไม่สามารถวัดได้เนื่องจากเกิดการเบรกดาวน์ (breakdown) สาเหตุอาจเกิดขึ้นเนื่องจากการมีอยู่ของมล็ดิวาเลนซ์ของไอออนของเหล็กและช่องว่างของออกซิเจน (oxygen vacancies) ซึ่งเกิดขึ้นเสมอในสารประกอบที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบ [29] วงวนฮิสเทอรีซิส (P-E loops) สำหรับชิ้นงานตัวอย่างได้แสดงในรูปที่ 4.6 ผลของฮิสเทอรีซิสมีความสอดคล้องกับผลของไดอิเล็กทริกสำหรับการเปลี่ยนสถานะจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริกที่ T_C หรือ T_m สำหรับชิ้นงานตัวอย่างที่ $x < 0.05$ วงวนฮิสเทอรีซิสแสดงวงวนที่เป็นรูปสี่เหลี่ยมตามลักษณะของวงวนของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_C สำหรับเซรามิกที่ $x = 0.01$ และ $x = 0.03$ พบวงวนแบบ lossy capacitor (วงวนที่มีรูปเหมือนกล้วยหรือลูกรักบี้) ที่

อุณหภูมิสูงกว่า T_c สำหรับเซรามิกที่ $x \geq 0.05$ วงวนฮิสเทอรีซิสมีการเปลี่ยนรูปจากวงวนที่เป็นรูปสี่เหลี่ยมตามลักษณะของวงวนของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเช่นมีวงวนฮิสเทอรีซิสที่เอียงและบิดเบี้ยว ผลนี้อาจจะเป็นลักษณะเฉพาะของชิ้นงานตัวอย่างที่ $x \geq 0.05$ ซึ่งมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกหรือค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานตัวอย่างที่ไม่ได้เจือรวม (รูปที่ 4.3(b)) ซึ่งอาจจะเป็นผลจากสารที่เติมสร้างกลไกการกระโดดของโพลารอน (polaron hopping mechanism)



รูปที่ 4.6 P-E วงวนฮิสเทอรีซิสที่อุณหภูมิที่ต่างกันของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$

4.7 บทสรุป

จากที่ได้มีการศึกษาผลของ $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})^{4+}$ ต่อสมบัติของเซรามิก $(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ในงานวิจัยนี้ เซรามิกที่สังเคราะห์ขึ้นทั้งหมดมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ โดยมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก การเติม $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})^{4+}$ เพียงเล็กน้อย ($x = 0.05$) สร้างการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน

ต่อพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟสสารที่เดิมยังสนับสนุนการเปลี่ยนเฟสในช่วงอุณหภูมิที่ค่อนข้างกว้างและมีการแพร่กระจายของไดอิเล็กทริกเทียบความถี่ (dielectric frequency dispersion) สมบัติไดอิเล็กทริกทึบนาบิลิตี้ได้ถูกปรับปรุงให้สูงขึ้น โดยการเติมสารเจือร่วม และในส่วนของ การตรวจสอบเพื่อยืนยันการเปลี่ยนเฟสในช่วงอุณหภูมิที่ค่อนข้างกว้างโดยสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกหลังจากการเจือร่วม

เอกสารอ้างอิง

- [1] Q. Xu, D. Zhan, D.P. Huang, H.X. Liu, W. Chen, F. Zang, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 1674.
- [2] P. Ren, H. Fan, X. Wang, X. Tan, Mater. Res. Bull. 46 (2011) 2308.
- [3] C. Kruea-In, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 2859.
- [4] T. Maiti, R. Guo, A.S. Bhalla, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 182901.
- [5] Z. Yu, R. Guo, A.S. Bhalla, J. Appl. Phys. 88 (2000) 410.
- [6] S.J. Kuang, X.G. Tang, L.Y. Li, Y.P. Jiang, O.X. Liu, Scripta Mater. 61 (2009) 68.
- [7] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, Mater. Lett. 61 (2007) 326.
- [8] P.A. Jha, P.K. Jha, A.K. Jha, R.K. Dwivedi, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 101.
- [9] W. Liu, X. Ren, Phys. Rev. Lett. 103 (2009) 257602.
- [10] W. Cao, J. Xiong, J. Sun, Mater. Chem. Phys. 106 (2007) 338.
- [11] Y. Wang, L. Li, J. Qi, Z. Gui, Ceram. Int. 28 (2002) 657.
- [12] Y. Wang, L. Li, J. Qi, Z. Gui, Mater. Chem. Phys. 76 (2002) 250.
- [13] P. Zheng, J.L. Zhang, S.F. Shao, Y.Q. Tan, C.L. Wang, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 032902.
- [14] P. Jarupoom, K. Pengpat, G. Rujijanagul, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 557.
- [15] P. Jarupoom, G. Rujijanagul, J. Appl. Phys. 114 (2013) 027018.

- [16] P.S. Dobal, A. Dixit, R.S. Katiyara, Z. Yu, R. Guo, A.S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 8005.
- [17] S. Sen, R.N.P. Choudhary, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 15 (2004) 671.
- [18] S.J. Kuang, X.G. Tang, J.B. Wu, Y.P. Jiang, Q.X. Liu, *Mater. Sci. Forum* 687 (2011) 354.
- [19] S.M. Pilgrim, A.E. Sutherland, S.R. Winzer, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 3122.
- [20] P.V. Divya, V. Kumar, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 472.
- [21] N. Tawichai, U. Intatha, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, *Phase Transitions* 83 (2010) 55.
- [22] N. Phungjitt, P. Panya, T. Bongkarn, N. Vittayakorn, *Funct. Mater. Lett.* 2 (2009) 169.
- [23] W. Cai, C. Fu, J. Gao, H. Chen, *J. Alloy. Compd.* 480 (2009) 870.
- [24] X.G. Tang, J. Wang, X.X. Wang, H.L.W. Chan, *Solid State Commun.* 131 (2004) 163.
- [25] N. Nanakorn, P. Jalupoom, N. Vaneesorn, A. Thanaboonsombut, *Ceram. Int.* 34 (2008) 779.
- [26] S. Mahajan, D. Haridas, K. Sreenivas, O.P. Thakur, C. Prakash, *Mater. Lett.* 97 (2013) 40.
- [27] J. Venkatesh, V. Sherman, N. Setter, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 3397.
- [28] B. Peng, H. Fan, Q. Li, Q. Zhang, *J. Alloy. Compd.* 549 (2013) 283.
- [29] Z. Dai, Y. Akishige, *Funct. Mater. Lett.* 7 (2014) 1350074.

บทที่ 5

ผลของอุณหภูมิในการผลิตต่อสมบัติของเซรามิกที่มีค่าไดอิเล็กตริกสูงใน ระบบสตรอนเชียมไอรอนไนโอเบต ($\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$)

5.1 บทนำ

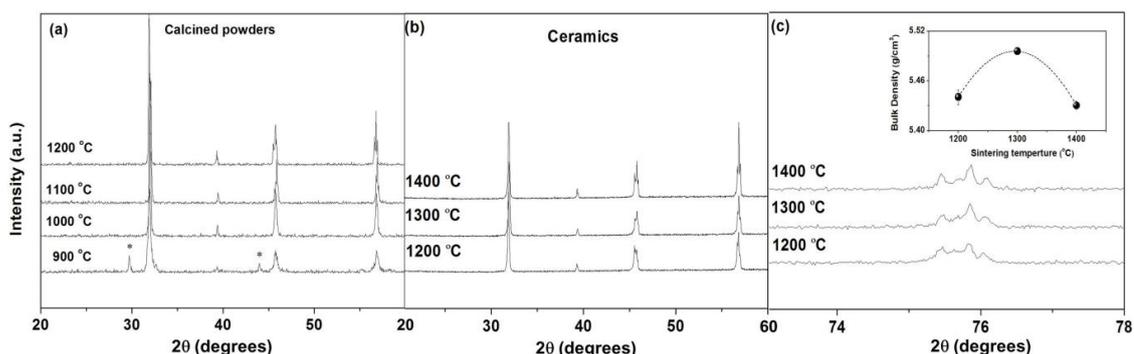
เมื่อไม่นานมานี้มีการวิจัยอย่างจริงจังเพื่อพัฒนาวัสดุไดอิเล็กตริกที่ไร้ตะกั่วเป็นส่วนผสม เนื่องจากความกังวลด้านสิ่งแวดล้อมและความสามารถที่จะสามารถใช้ได้ในส่วนประกอบของวงจรรีเล็กทรอนิกส์ เพื่อการประยุกต์ใช้งานของตัวเก็บประจุที่มีค่าไดอิเล็กตริกสูง (high-k capacitance) วัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงหรือที่เรียกกันว่าไอออนที่ไดอิเล็กตริก ได้แก่ สารจำพวก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ วัสดุโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีส่วนผสมของสารประกอบของเหล็กได้รับความสนใจอย่างมากจากนักวิจัยทั่วโลก [1,2] การสังเคราะห์วัสดุไอออนที่ไดอิเล็กตริก เช่น แบเรียมไอรอนไนโอเบต (BFN) แบเรียมไอออนแทนทาเลต (BFT) และ สตรอนเชียมไอรอนไนโอเบต (SFN) [3-5] ได้ถูกศึกษาอย่างกว้างขวาง เนื่องจากสมบัติของวัสดุเหล่านี้เหมาะสมในทางเทคนิคในการประยุกต์ใช้งานในกลุ่มของวัสดุเหล่านี้ สตรอนเชียมไอรอนไนโอเบตมีความน่าสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูง (10^3 - 10^4) ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างและความตอบสนองต่อการรีแลกเซชันของสมบัติไดอิเล็กตริก [6] อย่างไรก็ตามเป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าสมบัติของเซรามิกหลายชนิดส่วนหนึ่งเกิดจากการได้รับผลกระทบจากตัวแปรในกระบวนการผลิต เช่น เงื่อนไขในการให้ความร้อน ดังนั้นเทคนิคการผลิตเซรามิกที่หลากหลายและตัวแปรในการผลิตจึงได้รับการศึกษา เช่น การเผาผนึกด้วยอัตราการให้ความร้อนอย่างรวดเร็ว การควบคุมอัตราการเผาผนึก และการหาช่วงเวลาที่เหมาะสมในการให้ความร้อนของการเผาผนึก เป็นต้น อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาผนึกก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญในตัวแปรของกระบวนการผลิตซึ่งจะทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นที่สูงและมีการเจริญเติบโตของเกรนที่สม่ำเสมอมีผลทำให้ได้สมบัติที่ดีทั้งทางไฟฟ้าและทางเชิงกล ในการวิจัยนี้จึงได้ศึกษาผลของอุณหภูมิในการผลิต เช่น อุณหภูมิในการแคลไซน์และการเผาผนึกต่อสมบัติของเซรามิกที่มีค่าไดอิเล็กตริกสูงในระบบสตรอนเชียมไอรอนไนโอเบต ($\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$)

5.2 การทดลอง

เซรามิก SFN ถูกเตรียมโดยวิธีผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม เริ่มจากนำ Sr_2CO_3 , Fe_2O_3 และ Nb_2O_5 ที่มีความบริสุทธิ์สูงมากซึ่งตามปริมาณสารสัมพันธ์สูตรทางเคมีเป็น $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ นำผงที่ผ่านการชั่งไปผสมกันแล้วนำไปบดมิลเป็นเวลา 24 h จากนั้นนำผงที่ผสมแล้วไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900-1200 °C 3 h นำผงที่ผ่านการแคลไซน์ผสมกับตัวประสานแล้วนำไปบดมิลอีก 24 h จากนั้นขึ้นรูปแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 1200 °C ถึง 1400 °C เป็นเวลา 3 h ความหนาแน่นของชิ้นงานตัวอย่างถูกวัดโดยวิธีการของอาร์คิมิดีส ลักษณะเฟสถูกวิเคราะห์โดย XRD สันฐานวิทยาถูกตรวจสอบโดย SEM และสำหรับการวัดค่าทางไฟฟ้า โลหะเงินได้ถูกนำมาใช้ทำเป็นขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองด้านของชิ้นงานตัวอย่าง สมบัติทางไดอิเล็กทริกถูกวัดโดยเครื่อง LCR มิเตอร์ ความแข็งวัดโดยเครื่องวัดความแข็งทางจุลภาค

5.3 ผลการวิเคราะห์เฟส

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงที่ผ่านการแคลไซน์แสดงในรูปที่ 5.1 ทุกชิ้นงานตัวอย่างมีเฟสเพอร์อฟสไกต์ ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ต่ำเช่นที่ 900 °C พบว่ามีเฟสที่สองดังที่ได้ทำสัญลักษณ์ (*) ในรูปที่ 5.1 (a) เฟสที่สองที่พบคือเฟสของ $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ตามการเทียบกับ JCPDF เลขที่ 01-083-0132 ในงานวิจัยนี้เลือกผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C ไปทำการเผาขึ้นรูปแบบ XRD ของเซรามิก SFN ที่เผาที่อุณหภูมิต่างกันแสดงในรูปที่ 5.1 (b) ทุกชิ้นงานตัวอย่างมีเฟสเพอร์อฟสไกต์บริสุทธิ์ การแยกกันของพีค XRD ที่ระนาบ (332) (240) และ (116) ที่มุมประมาณ 75-77° สามารถเห็นได้อย่างชัดเจนตามรูปที่ 5.1 (c) ผลนี้แสดงให้เห็นว่าชิ้นงานตัวอย่างมีสมมาตรออร์โทโรมบิก การวิเคราะห์ XRD นี้ได้เทียบกับฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 01-070-5965 โดยสมมาตรออร์โทโรมบิกของ SFN นี้ได้ถูกรายงานโดย Liu et al. [6] เช่นกัน



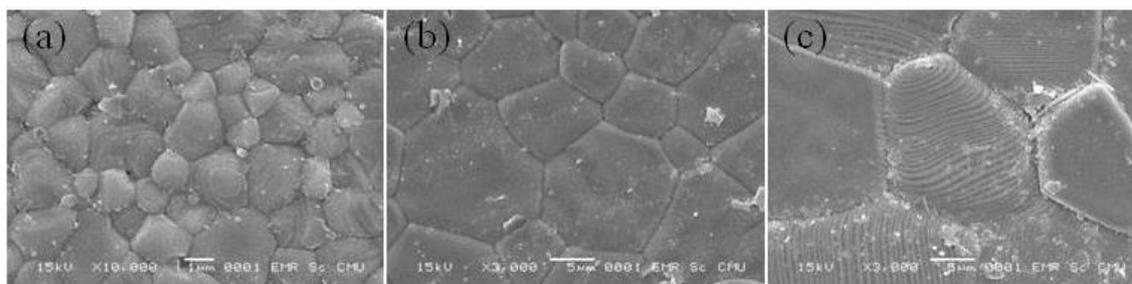
รูปที่ 5.1 (a,b) รูปแบบ XRD ของผงและเซรามิก SFN (c) รูปแบบ XRD ของ SFN ที่มุม 72-78° และรูปแทรกเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและอุณหภูมิในการเผาผลาญ

5.4 ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่น

ความหนาแน่นซึ่งเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิในการเผาผลาญแสดงในรูปแทรกในรูปที่ 5.1 (c) ความหนาแน่นเพิ่มตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการเผาผลาญจนถึงที่ 1300 °C แล้วลดลงสำหรับการเผาผลาญที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ การลดลงของความหนาแน่นของชิ้นงานตัวอย่างที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 1400 °C อาจเป็นผลเนื่องมาจากการก่อตัวของรูพรุนปิดในชิ้นงานตัวอย่างหลังจากที่เผาผลาญที่อุณหภูมิสูงและการที่เผาอุณหภูมิสูงอาจทำให้เกิดความบกพร่องหลายประการในเซรามิก รูปที่ 5.2 แสดงผิวหน้าของเซรามิก SFN ที่เผาผลาญที่อุณหภูมิต่าง ๆ ทุกชิ้นงานตัวอย่างมีความหนาแน่นดี การเผาผลาญที่อุณหภูมิสูงกว่ามีผลทำให้ขนาดของเกรนเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน แสดงในรูปที่ 5.2 และ 5.5 ขนาดเกรนเฉลี่ยที่หาจากวิธีการอินเทอร์เซปต์ (intercept method) พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการเผาผลาญที่สูงขึ้น การเพิ่มขึ้นนี้สามารถอธิบายได้โดยสมการการเจริญเติบโตของเกรนตามสมการที่ 5.1

$$\log G = \frac{1}{n} \log t + \frac{1}{n} \left[\log K_0 - 0.434 \frac{Q}{RT} \right] \quad (5.1)$$

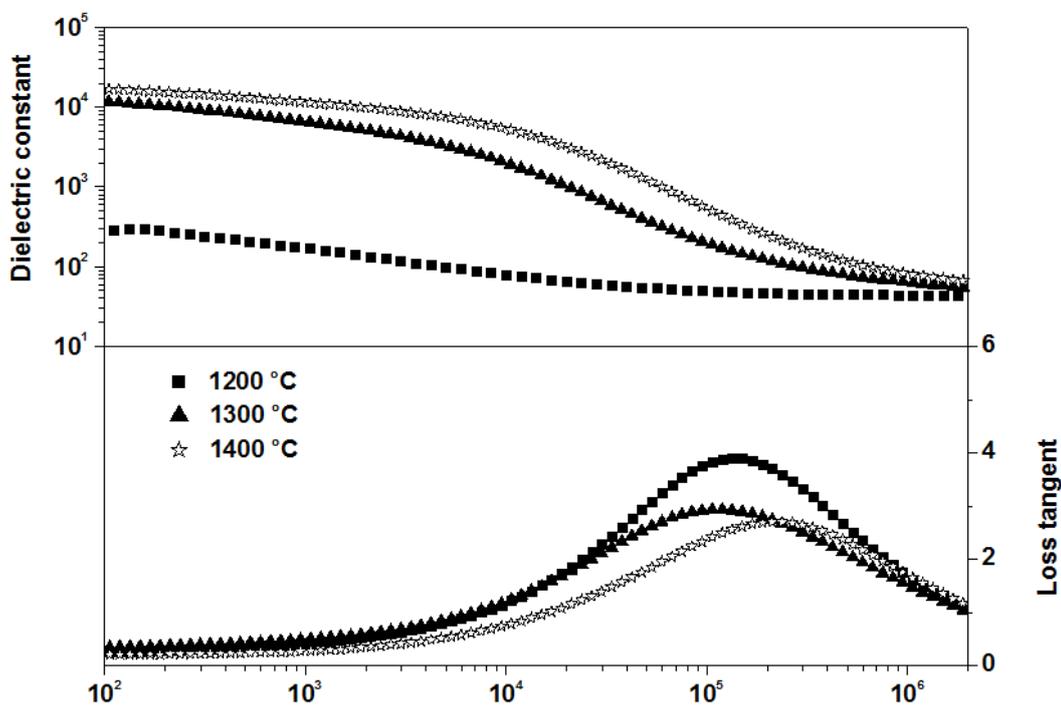
เมื่อ G คือ ขนาดเกรนเฉลี่ยที่เวลาใด ๆ n คือค่าคงที่การเจริญเติบโตของเกรน K_0 คือค่าคงที่ Q คือพลังงานกระตุ้น R คือค่าคงที่ของแก๊ส และ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ ในการวิจัยนี้พบว่าการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของเกรนที่อุณหภูมิการเผาผลาญสูงกว่า 1200 °C



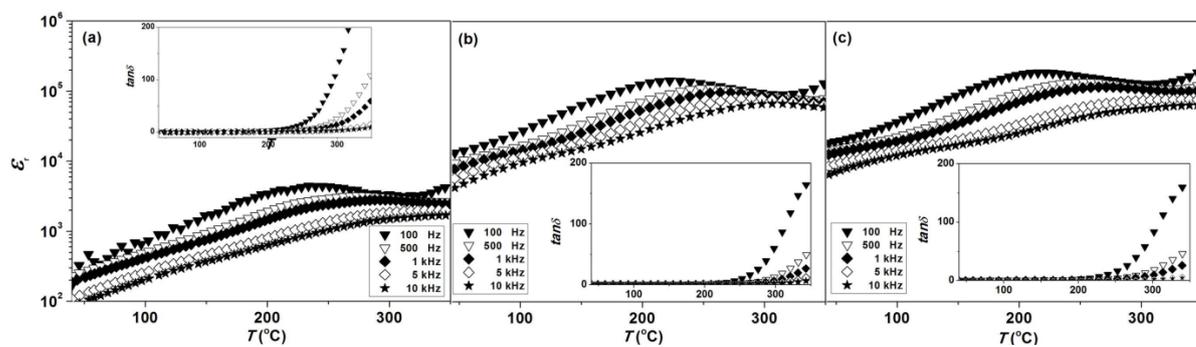
รูปที่ 5.2 รูปถ่าย SEM ของ เซรามิก SFN ที่เผาที่ (a) 1200 °C (b) 1300 °C และ (c) 1400 °C

5.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริก

รูปที่ 5.3 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเป็นฟังก์ชันของความถี่สำหรับชิ้นงานตัวอย่างเซรามิก SFN ทุกชิ้นงานตัวอย่างแสดงพฤติกรรมไดอิเล็กทริกขึ้นกับความถี่ และทุกชิ้นงานตัวอย่างแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงกว่าที่ความถี่ต่ำกว่าเนื่องมาจากการเสนอพฤติกรรมของการโพลาไรเซชันแต่ละชนิดในวัสดุได้แก่ ระหว่างผิว (interfacial), ไดโพลาร์ (dipolar), อะตอมมิก (atomic), ไอออนิก (ionic) และอิเล็กโทรนิกคอนทริบิวชัน (electronic contribution) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของชิ้นงานตัวอย่างลดลงเมื่อความถี่เพิ่มมากขึ้น อาจเป็นผลเนื่องมาจากบางโพลาไรเซชันที่กล่าวมาแล้วส่งผลน้อย รูปที่ 5.3 ยังแสดงค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่เป็นฟังก์ชันของความถี่ ผลของค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกแสดงพฤติกรรมการขึ้นกับความถี่ ผลนี้อาจสัมพันธ์กับความหนาแน่นของประจุพาหะซึ่งตอบสนองต่อเหตุการณ์นี้ไม่คงที่ [9] การขึ้นกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสำหรับทุกชิ้นงานตัวอย่างแสดงในรูปที่ 5.4 ถึงแม้ว่าความหนาแน่นของเซรามิกจะลดลงสำหรับชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิสูง แต่ค่าไดอิเล็กทริกได้ถูกทำให้ดีขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาไหม้ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงสำหรับการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงของเซรามิก SFN อาจเป็นผลเนื่องมาจากการมีอยู่ของ Fe^{2+} ไอออนในเซรามิกดังที่เสนอในงานของ Ananta และ Thomas [10] การมีอยู่ของ Fe^{2+} และ Fe^{3+} ในโครงสร้างผลึกเป็นเหตุให้มีกลไกการนำแบบการกระโดดของอิเล็กตรอน (electron-hopping) และ Fe^{2+} ไอออนมีความไวต่ออุณหภูมิและเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการเผาไหม้ [11]



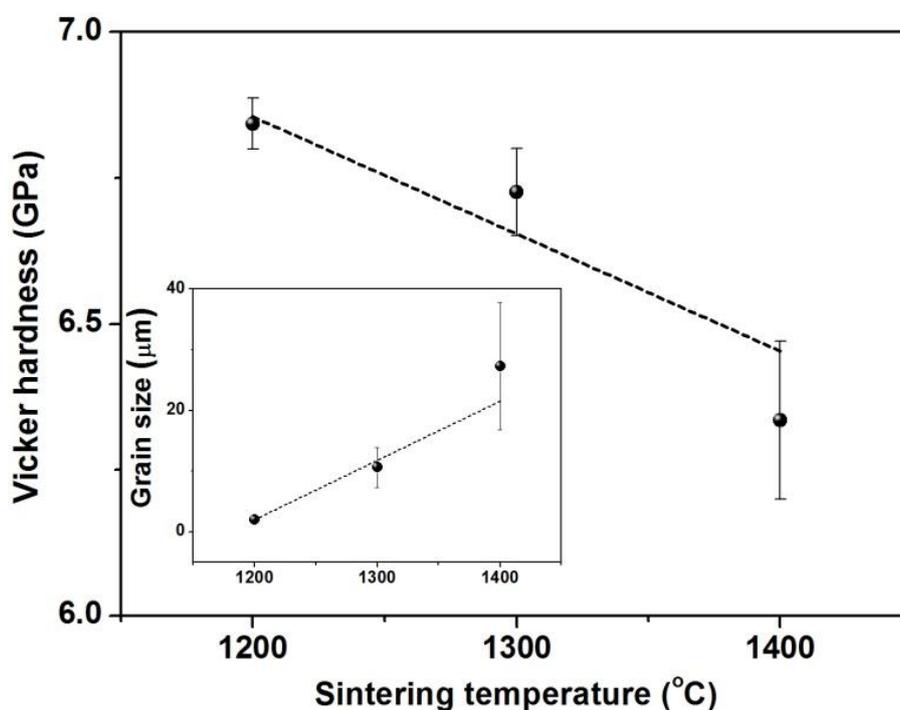
รูปที่ 5.3 การขึ้นกับความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก SFN วัดที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 5.4 ความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิก SFN ที่อุณหภูมิการเผาผนึกต่าง ๆ

5.6 ผลการวิเคราะห์สมบัติความแข็ง

รูปที่ 5.5 แสดงความแข็งแบบวิกเกอร์ส เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิการเผาผนึก ค่าความแข็งของเซรามิก SFN ลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเผาผนึกสูงขึ้น โดยทั่วไปแล้วสำหรับวัสดุที่เป็นเซรามิก ขนาดของเกรนที่เล็กกว่าจะส่งผลให้ได้ค่าความแข็งที่สูงกว่า ดังนั้นงานนี้จึงสอดคล้องกับกฎนี้และการที่ชิ้นงานตัวอย่างที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400 °C มีค่าความแข็งต่ำกว่ามีความสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่ได้ต่ำเช่นเดียวกัน



รูปที่ 5.5 ความสัมพันธ์ของค่าความแข็งแบบวิกเกอร์สกับอุณหภูมิในการเผาผนึกของเซรามิก SFN รูปแทรกแสดงความสัมพันธ์ของขนาดเกรนกับอุณหภูมิในการเผาผนึก

5.7 บทสรุป

งานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจสอบสมบัติของผงและเซรามิก SFN ที่เตรียมด้วยเทคนิคแบบดั้งเดิมที่เผาด้วยอุณหภูมิแคลไซน์และเผาผนึกต่าง ๆ การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการเผาผนึกทำให้ได้ขนาดเกรนที่ใหญ่ขึ้นและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงขึ้น โดยที่ขึ้นงานตัวอย่างที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300 °C ให้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุด อุณหภูมิการเผาผนึกยังส่งผลต่อสมบัติความแข็งโดยที่ค่าความแข็งเชื่อมโยงกับขนาดเกรน

เอกสารอ้างอิง

- [1] Onodera A. and Takesada M.: Anomalous dielectric behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ at high temperatures. *Ferroelectrics* 2009; 379:15-21.
- [2] Raevski I. P., Prosandeev S. A, Bogatin A. S, Malitskaya M. A., and Jastrabik L.: High dielectric permittivity in $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ nonferroelectric perovskite ceramics (A=Ba, Sr, Ca; B=Nb, Ta, Sb). *J. Appl. Phys.* 2003; 93: 4131-4136
- [3] Wang Z., Chen X. M., Ni L., and Liu X. Q.: Dielectric abnormalities of complex perovskite $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics over broad temperature and frequency range. *Appl. Phys. Lett.* 2007; 90: 022904.
- [4] Wang Z., Chen X. M., Ni L., Liu Y. Y., and Liu X. Q.: Dielectric relaxation on $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ giant dielectric constant ceramics. *Appl. Phys. Lett.* 2007; 90: 102905
- [5] Saha S., and Sinha T. P.: Dielectric relaxation in $\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$. *J. Appl. Phys.* 2006; 99: 014109
- [6] Liu Y. Y., Chen X. M., Liu X. Q. and Li L.: Giant dielectric response and relaxor behaviors induced by charge and defect ordering in $\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* 2007; 90: 192905.
- [7] Eugene A. Olevsky: Theory of sintering: from discrete to continuum. *Mater. Sci. Eng.* 1998; R23: 41-100
- [8] Liang W., Xiao D., Wu W., Li X., Sun Y., and Zhu J.: Effect of sintering temperature on phase transitions, properties and temperature stability of $(\text{K}_{0.465}\text{Na}_{0.465}\text{Li}_{0.07})(\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Curr. Appl. Phys.* 2011; 11: S138-S142.
- [9] Intatha U., Eitssayeam S., Wang J., and Tunkasiri T.: Impedance study of giant dielectric permittivity in $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite ceramic. *Curr. Appl. Phys.* 2010; 10: 21-25.

- [10] Ananta S., and Thomas N. W.: A modified two-stage mixed oxide synthetic route to lead magnesium niobate and lead iron niobate. *J. Euro. Ceramic. Soc.* 1999; 19: 155-163.
- [11] Singh K., Band S. A., and Kinge W. K.: Effect of sintering temperature on dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ perovskite material ferroelectrics. *Ferroelectrics* 2004; 306: 179-185.

บทที่ 6

สมบัติของเซรามิก $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BiAlO}_3$ ที่เตรียมโดยเทคนิคการเผาผนึกแบบสองขั้นตอน

6.1 บทนำ

ตั้งแต่มีความต้องการเพิ่มขึ้นสำหรับความกังวลเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อมโดยลดการใช้วัสดุทางอิเล็กทรอนิกส์ที่มีส่วนประกอบของสารตะกั่ว วัสดุไร้สารตะกั่วหลายชนิดได้ถูกสังเคราะห์และตรวจสอบสมบัติ บิสมัทโซเดียมไททาเนต ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_3$;BNT) เป็นวัสดุไร้สารตะกั่วที่น่าสนใจเนื่องจากมีประสิทธิภาพทางไฟฟ้าที่น่าสนใจ เซรามิก BNT มีการศึกษาอย่างกว้างขวางเพื่อให้ได้สมบัติทางไฟฟ้าที่สูงและสามารถนำมาใช้แทนที่วัสดุที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบ วัสดุชนิดนี้มีอุณหภูมิคูรีที่สูง ($T_c \sim 320^\circ\text{C}$) มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกสูงและโพลาไรเซชันที่มากเช่นเดียวกัน อนุกรมนี้ [1-2] อย่างไรก็ตามเซรามิก BNTบริสุทธิ์แสดงพฤติกรรมที่มีค่าสนามไฟฟ้าหักล้างที่มากและมีความนำไฟฟ้าที่สูง [3] ซึ่งเป็นผลทำให้ยากต่อการทำให้เกิดขั้วเพื่อเป็นการแก้ปัญหานี้ สารละลายของแข็งหลายระบบระหว่าง BNT กับวัสดุอื่น ๆ ได้ถูกสังเคราะห์และศึกษา เช่น $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ [4], $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-(K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ [5], $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-BiFeO}_3$ [6] และ $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BiScO}_3$ [7] และเมื่อเร็วๆ นี้ Yu และ Yi [3] ได้สังเคราะห์เซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BiAlO}_3$ (BNT-BA) และได้รายงานว่ามีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยมเมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิก BNT บริสุทธิ์ [3]

เป็นที่ทราบกันว่ากระบวนการสังเคราะห์เซรามิกมีผลต่อสมบัติต่าง ๆ ของอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก [8-10] สำหรับเซรามิกที่มีบิสมัทเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งบิสมัทมีการสูญเสียระหว่างกระบวนการเผาผนึกซึ่งอาจจะทำให้ได้เซรามิกที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ต่ำ ดังนั้นการสังเกตการสูญเสียบิสมัทที่การเผาด้วยอุณหภูมิสูงเป็นสิ่งสำคัญเพื่อให้ได้เซรามิกที่มีบิสมัทเป็นองค์ประกอบหลัก มีสมบัติทางไฟฟ้าที่สูง เมื่อไม่นานมานี้มีการรายงานว่าเทคนิคการเผาผนึกสองขั้นตอนเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพ ทำให้ได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูง ขนาดเกรนของเซรามิกยังสามารถควบคุมได้ด้วยเทคนิคนี้เช่นกัน

ยิ่งไปกว่านั้นเทคนิคนี้ไม่ต้องอาศัยเครื่องมือที่พิเศษและซับซ้อน การเผาผนึกสองขั้นตอน ประกอบด้วยการเผาหลักสองขั้น ได้แก่ เผาที่อุณหภูมิสูง T_1 (ขั้นที่หนึ่ง) ตามด้วยการเผาด้วยอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิในขั้นแรกประมาณ 100-200 °C (T_2) ที่เวลาการแช่ที่เหมาะสม (ขั้นที่สอง) เทคนิคนี้ได้ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกบางชนิดซึ่งสามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าได้ [11-13]

สำหรับการทบทวนงานวิจัยก่อนหน้านี้สมบัติของ BNT-BA ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเผาผนึกสองขั้นตอนยังไม่ได้รับการศึกษา ดังนั้นงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์เซรามิก BNT-BA ที่มีองค์ประกอบเป็น 0.94BNT-0.06BA โดยเทคนิคการเผาผนึกสองขั้นตอนและเซรามิกยังถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีปฏิกิริยาของแข็งแบบดั้งเดิม (conventional solid-state reaction method) การศึกษาเปรียบเทียบสมบัติของเซรามิก 0.94BNT-0.06BA ที่เตรียมด้วยทั้งสองวิธีได้ถูกตรวจสอบ

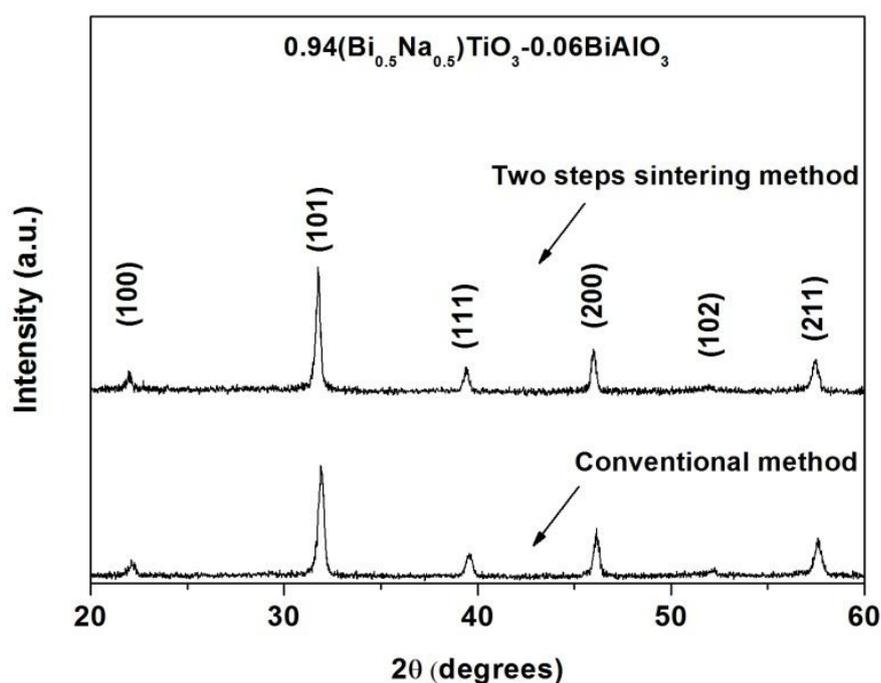
6.2 การทดลอง

สำหรับขั้นตอนการแคลไซต์ โลหะออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงของ Na_2CO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 และ Al_2O_3 ได้ถูกชั่งตามสูตรเคมี $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.06BiAlO_3 (BNT-BA) และผสมกันโดยวิธีการบดผสม ผงที่ได้นำไปแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 h ด้วยอัตราการให้ความร้อน 100 °C/h จากนั้นนำผงที่ได้ไปขึ้นรูป และนำไปเผาผนึกด้วยวิธีการแบบดั้งเดิมและสองขั้นตอน สำหรับวิธีการแบบดั้งเดิมชิ้นงานจะถูกเผาที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 2 h สำหรับวิธีการเผาผนึกแบบสองขั้นตอน ชิ้นงานจะถูกเผาที่อุณหภูมิ $T_1 = 1100$ °C ไม่นานแล้วลดอุณหภูมิเป็น $T_2 = 1000$ °C แช่ไว้นาน 4 h ความหนาแน่นของชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกถูกวัดโดยใช้วิธีของอาร์คิมิดีส ลักษณะเฟสได้รับการตรวจสอบโดยเทคนิค XRD โครงสร้างทางจุลภาคตรวจสอบโดย SEM สำหรับการวัดค่าทางไฟฟ้า โลหะเงินได้ถูกนำมาใช้ทำเป็นขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองด้านของชิ้นงานตัวอย่าง สมบัติทางไดอิเล็กทริกถูกวัดโดยเครื่อง LCR มิเตอร์ สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกถูกวัดโดยเครื่องวัดเฟอร์โรอิเล็กทริก

6.3 ผลการวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างทางจุลภาค

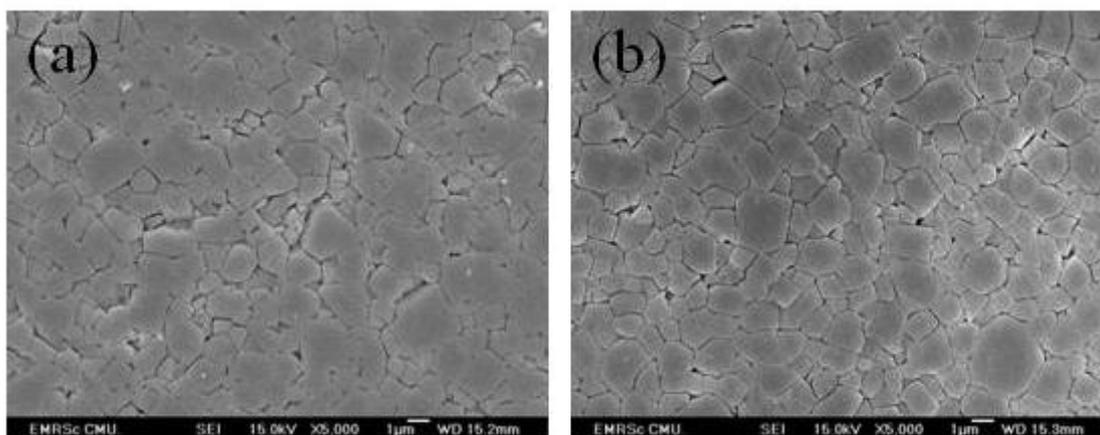
รูปแบบ XRD ของเซรามิก BNT-BA ที่เผาผนึกโดยวิธีการแบบดั้งเดิมและแบบสองขั้นตอนแสดงในรูปที่ 6.1 ทุกชิ้นงานตัวอย่างแสดงเพอโรฟสไกต์เฟสที่บริสุทธิ์ไม่มีเฟสอื่นเจือปนเช่นเฟส

ของ $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ [3] เป็นต้น ชิ้นงานตัวอย่างยังแสดงโครงสร้างผลึกเป็นแบบรอมบออีทรอล จากการคำนวณค่าความกว้างเต็มทีครึ่งหนึ่งของค่าสูงสุด (Full Width at Half Maximum; FWHM) ของพีค XRD (111) ของชิ้นงานตัวอย่าง พบว่าค่า FWHM มีค่าเท่ากับ 0.354 และ 0.295° สำหรับชิ้นงานที่ใช้วิธีการเผาผลึกโดยวิธีการแบบดั้งเดิมและแบบสองขั้นตอนตามลำดับ โดยทั่วไปแล้วค่า FWHM มีความสัมพันธ์กับระดับความเป็นผลึก (degree of crystallinity) ขนาดเกรน และความเครียดของชิ้นงานตัวอย่าง และความเค้นคงค้าง (residue stress) ในโลหะ [14] อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้จะศึกษาเฉพาะระดับความเป็นผลึกในเซรามิก ซึ่งการที่มีค่า FWHM ต่ำกว่าจะหมายถึงการที่มีระดับความเป็นผลึกที่สูงกว่า ดังนั้นจากผลการวิจัยพบว่าชิ้นงานตัวอย่างที่เผาผลึกด้วยวิธีการสองขั้นตอนแสดงระดับความเป็นผลึกที่สูงกว่า และมีข้อสังเกตว่าความหนาแน่นรวมของชิ้นงานตัวอย่างที่เผาผลึกด้วยวิธีการสองขั้นตอน (5.854 g/cm^3) มีค่าสูงกว่าชิ้นงานตัวอย่างที่เผาผลึกด้วยวิธีการแบบดั้งเดิม (5.790 g/cm^3)



รูปที่ 6.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก BNT-BA ที่สังเคราะห์โดยวิธีแบบดั้งเดิมและวิธีการเผาผลึกสองขั้นตอน

รูปที่ 6.2 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานตัวอย่าง ขนาดเกรนเฉลี่ยสำหรับชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้วิธีการเผาผนึกโดยวิธีการแบบดั้งเดิมและแบบสองขั้นตอนมีค่าเท่ากับ 1.5 และ 1.4 μm ตามลำดับ นอกจากนี้รูปร่างของเกรนและการกระจายของขนาดของชิ้นงานตัวอย่างที่เผาผนึกด้วยวิธีทั้งสองยังมีลักษณะคล้ายกัน ความคล้ายกันของโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานตัวอย่างทั้งสองวิธีแสดงให้เห็นว่าวิธีการเผาผนึกสองขั้นตอนนี้ไม่มีผลต่อโครงสร้างทางจุลภาค



รูปที่ 6.2 รูปถ่าย SEM ผิวหน้าของเซรามิก BNT-BA ที่สังเคราะห์โดย (a) วิธีการแบบดั้งเดิม และ (b) วิธีการเผาผนึกสองขั้นตอน

6.4 ผลการวิเคราะห์ทางไดอิเล็กทริก

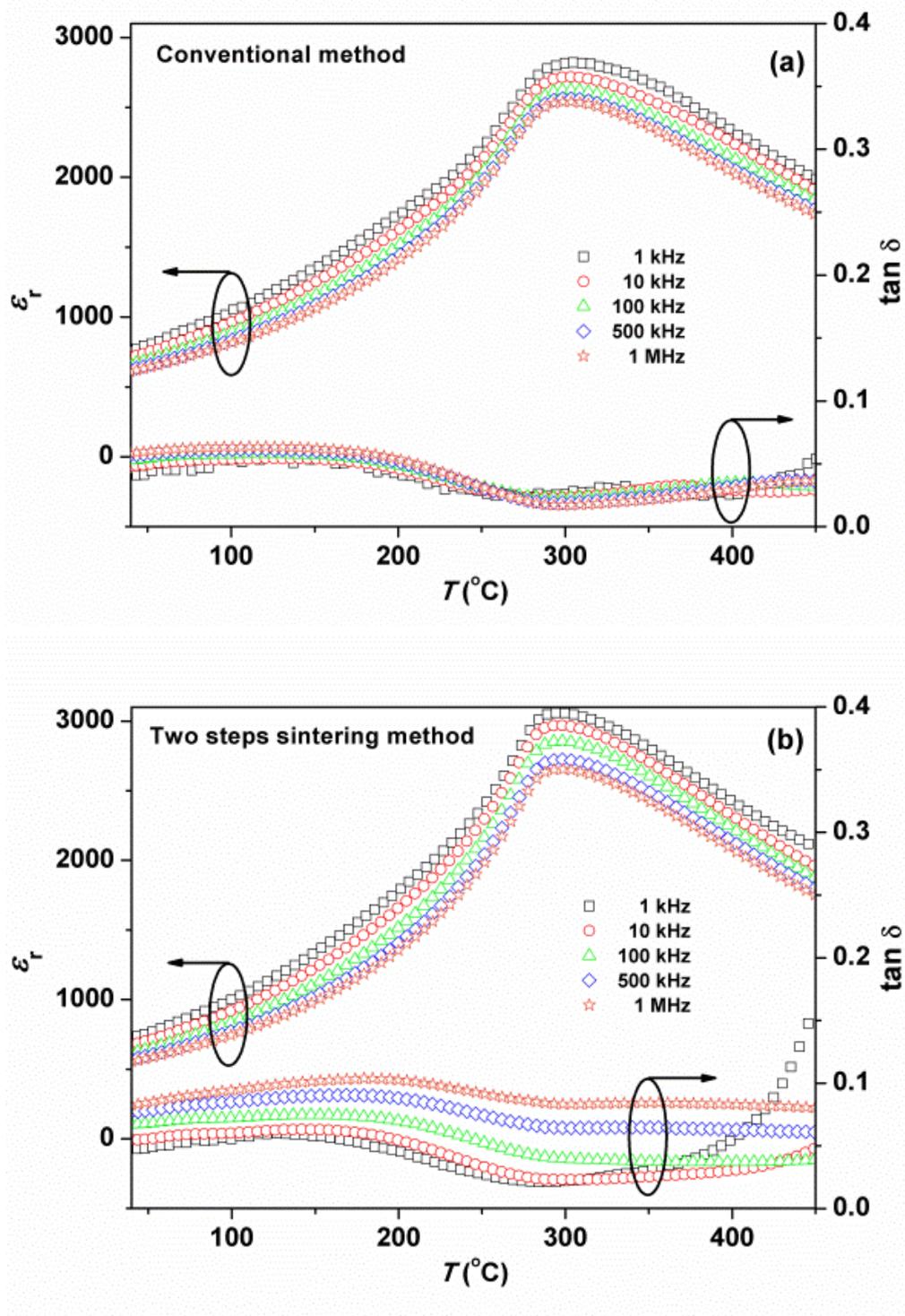
การเปรียบเทียบผลทางไดอิเล็กทริกระหว่างชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้วิธีการเผาผนึกโดยวิธีการแบบดั้งเดิมและแบบสองขั้นตอนแสดงในรูปที่ 6.3 การแปรตามอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีการเปลี่ยนแปลงเทียบกับความถี่ที่น้อยสำหรับชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมจากทั้งสองวิธีเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุรีแลกเซอร์อื่นๆ เช่น เซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$ [15] อย่างไรก็ตามชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้วิธีการเผาผนึกสองขั้นตอนมีพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงกับความถี่ที่สูงกว่าชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้วิธีการเผาผนึกแบบดั้งเดิมและมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสสูงกว่าอีกด้วย ที่ $T_m \sim 300^\circ\text{C}$ มีค่าไดอิเล็กทริกประมาณ 3,100 ที่ความถี่ 1 kHz ขณะที่ชิ้นงานที่ใช้วิธีการเผาผนึกแบบดั้งเดิมได้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ต่ำกว่ามีค่าประมาณ 2,800 ที่ $T_m \sim 290^\circ\text{C}$ การปรับปรุงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดอาจเป็นผลเนื่องมาจากความหนาแน่นรวมที่สูงกว่าและระดับความเป็นผลึกที่สูงกว่าของชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้วิธีการเผาผนึกสองขั้นตอน ผลที่ได้นี้มีลักษณะเช่นเดียวกับงานวิจัยที่ทำโดย Khamman

et al. สำหรับเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ [16] ยิ่งไปกว่านั้นการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสแสดงให้เห็นว่าตัวแปรในกระบวนการผลิตส่งผลต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของสารละลายของแข็งชนิดนี้ กราฟไดอิเล็กทริกของชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้วิธีการเผาผนึกแบบดั้งเดิมแสดงการเปลี่ยนเฟสที่กว้างเมื่อเทียบกับชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้วิธีการเผาผนึกสองขั้นตอน รูปที่ 6.3 ยังแสดงค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกซึ่งเป็นฟังก์ชันของความถี่ค่าของการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่ T_m สำหรับความถี่ 1 kHz มีค่าเท่ากับ 0.021 และ 0.025 สำหรับชิ้นงานที่มีการเผาผนึกโดยวิธีสองขั้นตอนและวิธีดั้งเดิมตามลำดับ และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกสำหรับชิ้นงานตัวอย่างที่มีการเผาผนึกโดยวิธีสองขั้นตอนมีการเปลี่ยนแปลงตามความถี่มากกว่าชิ้นงานตัวอย่างที่มีการเผาผนึกโดยวิธีแบบดั้งเดิมตามข้อมูลค่าไดอิเล็กทริกที่วัดได้ ผลวัดไดอิเล็กทริกแสดงให้เห็นว่าวิธีการเตรียมมีผลต่อพฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก

เพื่อไปเป็นหาระดับการแพร่ (diffuseness) สำหรับกราฟไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิตัวแปรการแพร่ (δ_γ) สามารถคำนวณได้จากสมการ[17]

$$\frac{\varepsilon_{r,\max}}{\varepsilon_r} = \exp\left[\frac{(T - T_m)^2}{2\delta_\gamma^2}\right] \quad (6.1)$$

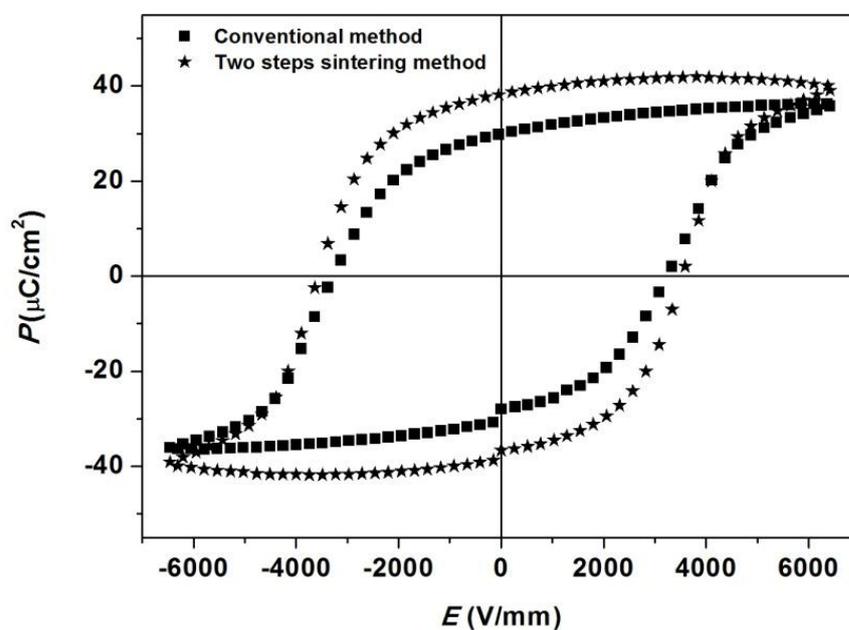
ค่า δ_γ สามารถคำนวณจากการกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\varepsilon_m / \varepsilon_r)$ กับ $(T - T_m)^2$ ค่าของตัวแปร δ_γ มีค่าเท่ากับ 197.64 และ 191.74 K สำหรับสำหรับชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้วิธีการเผาผนึกโดยวิธีการแบบดั้งเดิมและแบบสองขั้นตอนตามลำดับ ค่า δ_γ ที่สูงกว่าของชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้วิธีการเผาผนึกโดยวิธีการแบบดั้งเดิมยืนยันการเปลี่ยนเฟสในช่วงอุณหภูมิที่ค่อนข้างกว้างมากขึ้น



รูปที่ 6.3 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BA ที่สังเคราะห์โดย (a) วิธีการแบบดั้งเดิม และ (b) วิธีการเผาผนึกสองขั้นตอน

6.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

สมบัติโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้า (P-E) สำหรับเซรามิกที่เตรียมจากทั้งสองวิธีแสดงในรูปที่ 6.4 วงวนโพลาริเซชันของทั้งสองเซรามิกที่เตรียมจากทั้งสองวิธีการแสดงโพลาริเซชันคงเหลือที่มากที่สุดที่สนามไฟฟ้าเป็นศูนย์ วงวนฮิสเทอรีซิสมีลักษณะเฉพาะเป็นสี่เหลี่ยมซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ค่าโพลาริเซชันคงเหลือและสนามไฟฟ้าหักล้างสำหรับชิ้นงานที่เตรียมด้วยวิธีแบบดั้งเดิมมีค่าเท่ากับ $29.27 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $3.2 \text{ kV}/\text{cm}$ ตามลำดับ ในขณะที่ค่าโพลาริเซชันคงเหลือและสนามไฟฟ้าหักล้างสำหรับชิ้นงานที่เตรียมด้วยวิธีเผาผนึกสองขั้นตอนมีค่าเท่ากับ $38.49 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $3.6 \text{ kV}/\text{cm}$ ตามลำดับ อย่างไรก็ตามไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญสำหรับขนาดเกรน การมีค่าโพลาริเซชันคงเหลือที่สูงของชิ้นงานตัวอย่างอาจเป็นผลเนื่องจากสมบัติความหนาแน่นซึ่งชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูงจะมีค่าโพลาริเซชันคงเหลือที่สูงด้วยเช่นกัน ยิ่งไปกว่านั้นระดับความเป็นผลึกที่สูงกว่าของชิ้นงานตัวอย่างที่เผาผนึกด้วยสองขั้นตอนอาจจะเป็นเหตุผลหนึ่งที่ทำให้มีค่าโพลาริเซชันคงเหลือที่สูง



รูปที่ 6.4 วงวนฮิสเทอรีซิส P-E ของเซรามิก BNT-BA ของวิธีการเผาผนึกแบบดั้งเดิมและแบบสองขั้นตอน

6.6 บทสรุป

สมบัติของเซรามิก BNT-BA ที่เตรียมโดยวิธีการเผาผนึกแบบดั้งเดิมและแบบสองขั้นตอนได้ถูกศึกษาถึงแม้ว่าชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีทั้งสองมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์เฟสที่บริสุทธิ์และโครงสร้างทางจุลภาคที่เหมือนกัน แต่ชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนแสดงความหนาแน่นรวมที่สูงกว่าเช่นเดียวกับระดับความเป็นผลึกที่สูงกว่า พฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสจากสมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกถูกพบว่าขึ้นกับวิธีการเตรียมเซรามิก ในงานวิจัยนี้ชิ้นงานที่เตรียมโดยวิธีการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีกว่า

เอกสารอ้างอิง

- [1] Hiruma Y., Nagata H., and Takenaka T.: Phase diagrams and electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{\text{TiO}_3}$ -based solid solutions. *J. Appl. Phys.* 2008; 104: 124106.
- [2] Panda P. K.: Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. *J Mater Sci* 2009; 44: 5049-5062.
- [3] Yu H., and Ye Z.-G.: Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of the lead-free $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BiAlO}_3$ solid solution. *Appl. Phys. Lett.* 2008; 93: 112602.
- [4] Luo Z., Glaum J., Granzow T., Jo W., Dittmer R., Hoffman M., and Rödel J.: Bipolar and unipolar fatigue of ferroelectric BNT-based lead-free piezoceramics. *J. Am. Ceram.* 2011; 94: 529-535.
- [5] Yu T., Kwok K. W., and Chan H. L. W.: The synthesis of lead-free ferroelectric $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films by sol-gel method. *Mater. Lett.* 2007; 61: 2117-2120.
- [6] Chen X. M., Gong X. X., Li T. N., He Y., and Liu P.: Microstructure, dielectric and ferroelectric properties of $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)$ - $x\text{BiFeO}_3$ lead-free ceramics synthesized via a high energy ball milling method. *J. Alloy. Compd.* 2010; 507: 535-541.
- [7] Marchet P., Boucher E., Dorcet V., and Mercurio J. P.: Dielectric properties of some low-lead or lead-free perovskite-derived materials: $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - PbZrO_3 , $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BiScO_3 and $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BiFeO_3 ceramics. *J. Euro. Ceram.* 2006; 26: 3037-3041.
- [8] Rout S K., Badapada T., Sinha E., Panigrahi S., Barhai P. K., Sinha T. P.: Dielectric and phase transition of $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ ceramics prepared by a soft chemical route. *Appl. Phys. A* 2008; 91: 101-106.

- [9] Hussain A., Ahn C. W., Lee H. J., Kim I. W., Lee J. S., Jeong S. J., and Rout S. K.: Anisotropic electrical properties of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.25})_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics fabricated by reactive templated grain growth (RTGG). *Curr. Appl. Phys.* 2010; 10: 305-310.
- [10] Tang X. G., Wang J., Wang X. X., and Chan H. L. W.: Effects of grain size on the dielectric properties and tunabilities of sol-gel derived $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ceramics. *Solid State Commun.* 2004; 131: 163–168.
- [11] Kim H. T., and Han Y. H.: Sintering of nanocrystalline BaTiO_3 . *Ceram. Inter.* 2004, 30:1719-1723.
- [12] Chaisan W., Yimnirun R., and Ananta S: Two-stage sintering of barium titanate ceramic and resulting characteristics. *Ferroelectrics* 2007, 346; 84-92.
- [13] Kruea-In C., Eitssayaem S., Pengpat K., Tunkasiri T., and Rujijanagul G: Dielectric characteristics and tenability of barium zirconium titanate ceramics prepared by two-step sintering method. *Ferroelectrics* 2011, 415: 127-134.
- [14] Cullity B.D.: *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd ed. Addison–Wesley Company Inc : Reading, MA; 1978.
- [15] Yu Z., Ang C., Guo R., and Bhalla A. S.: Piezoelectric and strain properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics. *J. Appl. Phys.* 2002; 92: 1489-1493
- [16] Khamman O., Watcharapansorn A., Pengpat K., and Tunkasiri T.: Fine grained bismuth sodium titanate ceramics prepared via vibro-milling method. *J. Mater. Sci.* 2006; 41: 5391–5394.
- [17] Pilgrim S. M., Sutherland A. E., and Winzer S. R.: Diffuseness as a useful parameter for relaxor ceramics. *J. Am. Ceram.* 1990; 73:3122-3125.

บทที่ 7

สมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.82}\text{Sn}_{0.18})\text{O}_3$ ที่เตรียมโดยการเผาผนึกสองขั้นตอน

7.1 บทนำ

ในไม่กี่ปีที่ผ่านมาเซรามิกไร้สารตะกั่วเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (ABO_3) เช่น เซรามิกที่มี BaTiO_3 เป็นองค์ประกอบหลัก เซรามิกที่มี $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ เป็นองค์ประกอบหลัก และเซรามิกที่มี $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ เป็นองค์ประกอบหลัก ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากจากนักวิจัยเนื่องจากสมบัติทางไฟฟ้าที่สูงเช่นเดียวกับการเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่จะนำไปแทนที่เซรามิกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบ [1-4] ในกลุ่มของเซรามิกที่มี BaTiO_3 เป็นองค์ประกอบหลัก แบเรียมสแทนเนตไททานेट $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ (BTS) เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่น่าสนใจชนิดหนึ่ง [5] อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกของ $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ แปรตามสัดส่วนของปริมาณสแทนเนียม อิเล็กโตรเซรามิกระบบนี้แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงเมื่อสัดส่วน $0.10 \leq x \leq 0.20$ [5,7] สำหรับ BTS ในบางสัดส่วนจะแสดงพฤติกรรมเป็นรีเล็กเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก [8] การเปลี่ยนเฟสในช่วงอุณหภูมิที่ค่อนข้างกว้างสามารถพบได้ โดยขึ้นอยู่กับปริมาณของการแทนที่ Ti^{+4} โดย Sn^{+4} [9] นักวิจัยหลายกลุ่มได้รายงานว่สมบัติของเซรามิก BTS สามารถปรับปรุงได้โดยการเจือโลหะออกไซด์บางชนิด [10] ยิ่งไปกว่านั้นขนาดของเกรนที่เล็กและความหนาแน่นสูงสุดของเซรามิก BTS ยังแสดงค่าไดอิเล็กทริกที่สูงกว่าสำหรับสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริก [11,12] โดยทั่วไปแล้วขนาดเกรนที่เล็กและความหนาแน่นสูงสุดของเซรามิกสามารถทำให้เกิดได้โดยกำหนดตัวแปรที่เหมาะสมในการเผาผนึก ซึ่งมีการรายงานว่สมบัติของเซรามิกหลายชนิดเป็นผลมาจากเทคนิคการเผาผนึก ดังนั้นเทคนิคการเผาผนึกหลายวิธีการได้ถูกนำมาใช้ เช่น การเผาอย่างรวดเร็ว (fast firing) การเผาผนึกเฟสของเหลว (liquid phase sintering) และการเผาผนึกความดันต่ำ (pressure-less sintering) [13-15] เทคนิคการเผาผนึกอย่างหนึ่งซึ่งทำได้เซรามิกที่มีขนาดเกรนเล็กและมีความหนาแน่นสูงคือการเผาผนึกสองขั้นตอน สำหรับเทคนิคนี้ชิ้นงานตัวอย่างถูกให้ความร้อนจนไปถึงขั้นแรกที่อุณหภูมิสูงกว่า (T_1) จากนั้นลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็วแล้วครั้งที่ ๒ อุณหภูมินี้เป็น

ชั้นที่สองซึ่งมีอุณหภูมิที่ต่ำกว่า (T_2) ด้วยเวลาการแช่ที่เหมาะสม จนกระทั่งได้ความหนาแน่นที่สมบูรณ์ เมื่อไม่นานมานี้มีการรายงานว่า การเผาผนึกสองชั้นตอนสามารถทำให้ได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นที่ดีกว่าเป็นผลให้สมบัติของเซรามิกไร้สารตะกั่วที่มีอัลคาไลน์ในโอเบตเป็นองค์ประกอบหลักดีขึ้น[16]

สำหรับงานวิจัยนี้วิธีการเผาผนึกสองชั้นตอนได้นำมาใช้ในการสังเคราะห์เซรามิก BTS สมบัติหลายประการของเซรามิก เช่น สมบัติทางไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ถูกศึกษาและรายงาน

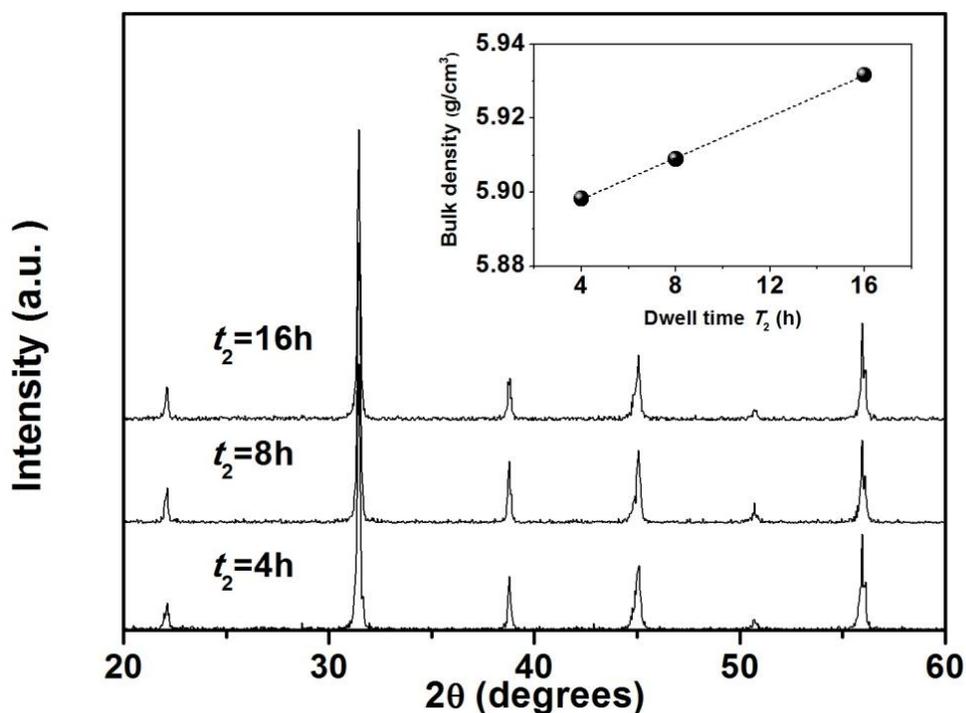
7.2 การทดลอง

โลหะออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้แก่ BaCO_3 , TiO_2 และ SnO_2 ได้ถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้น ผงเหล่านี้ถูกชั่งตามสูตรทางเคมี $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.82}\text{Sn}_{0.18})\text{O}_3$ และนำไปผสมกันด้วยวิธีบอลมิลเป็นเวลา 24 h ผงที่ได้นำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ระยะเวลา 4 h ผงที่ได้จากการแคลไซน์นำไปผสมกับตัวประสานและนำไปขึ้นรูป นำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปไปเผาผนึกแบบสองชั้นตอน ชิ้นงานจะถูกเผาที่อุณหภูมิ $T_1 = 1350\text{ }^\circ\text{C}$ ไม่นานแล้วลดอุณหภูมิเป็น $T_2 = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ แช่ไว้นาน 4-16 h ความหนาแน่นของชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกถูกวัดโดยใช้วิธีของอาคิมิดิส ลักษณะเฟสได้รับการตรวจสอบโดยเทคนิค XRD โครงสร้างทางจุลภาคตรวจสอบโดย SEM สำหรับการวัดค่าทางไฟฟ้า โลหะเงินได้ถูกนำมาใช้ทำเป็นขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองด้านของชิ้นงานตัวอย่าง สมบัติทางไดอิเล็กทริกถูกวัดโดยเครื่อง LCR มิเตอร์ สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกถูกวัดโดยเครื่องวัดเฟอร์โรอิเล็กทริก

7.3 ผลการวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างทางจุลภาค

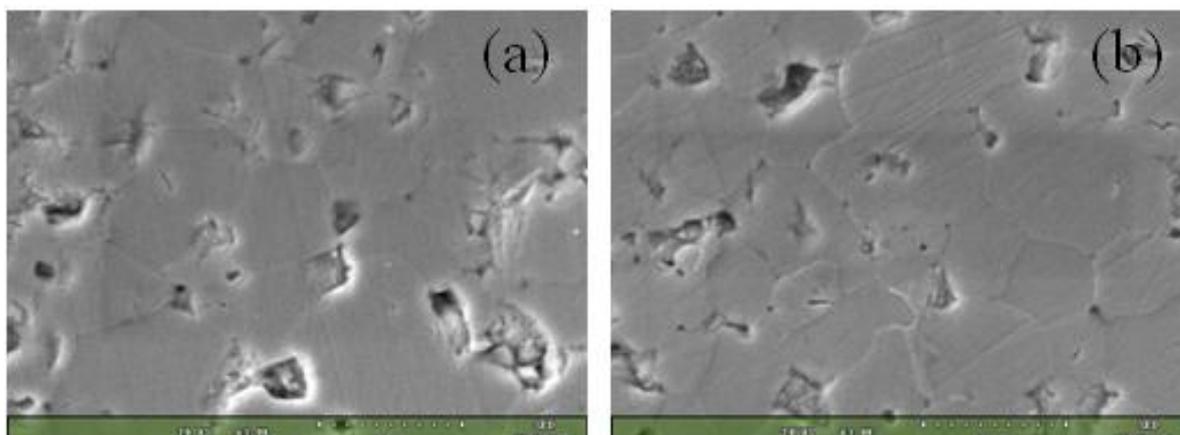
สำหรับงานวิจัยนี้เวลาในการแช่ของการเผาผนึกชั้นที่สองได้ถูกศึกษาเพื่อให้ได้สมบัติที่ดีขึ้นของเซรามิก ผลการเลี้ยวเบนจาก XRD ของชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีการเผาผนึกสองชั้นตอนแสดงในรูปที่ 7.1 ผลของ XRD แสดงว่าทุกชิ้นงานตัวอย่างมีเฟสเพอร์อฟสไกต์บริสุทธิ์ นั่นคือไม่พบเฟสแปลกปลอมในรูปแบบของ XRD ทุกชิ้นงานตัวอย่าง โดยที่ข้อมูลนี้ได้วิเคราะห์ตาม JCPDS เลขที่ 00-031-0174 การวิเคราะห์ XRD ยังแสดงให้เห็นว่าทุกชิ้นงานตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก ผลเช่นนี้ถูกพบในงานที่ทำโดย Wei et al. [7] ผู้ซึ่งได้ศึกษาค้นคว้าสมบัติของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}$

$x\text{Sn}_x\text{O}_3$ ตั้งแต่ $x = 0$ ถึง 1 ยิ่งไปกว่านั้นไม่พบการเปลี่ยนแปลงของระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) สำหรับเวลาในการแช่ที่ต่างกัน ที่ T_2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและเวลาในการแช่ได้แสดงในรูปแบบแทรกในรูปที่ 7.1 ความหนาแน่นรวมของชิ้นงานตัวอย่างเพิ่มขึ้นตามเวลาในการแช่มากขึ้น ถึงแม้ว่าอุณหภูมิในการเผาผนึกที่ T_1 มีอุณหภูมิที่ค่อนข้างสูง การเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นเมื่อเพิ่มเวลาการแช่แสดงให้เห็นว่าการเผาผนึกที่ T_1 ยังไม่สมบูรณ์แต่สมบูรณ์หรือใกล้สมบูรณ์ที่ T_2 (ตามเวลาการแช่ที่เหมาะสม)



รูปที่ 7.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก BST ที่เตรียมโดยวิธีการเผาผนึกสองขั้นตอน โดยที่ t_2 เป็นเวลาในการแช่

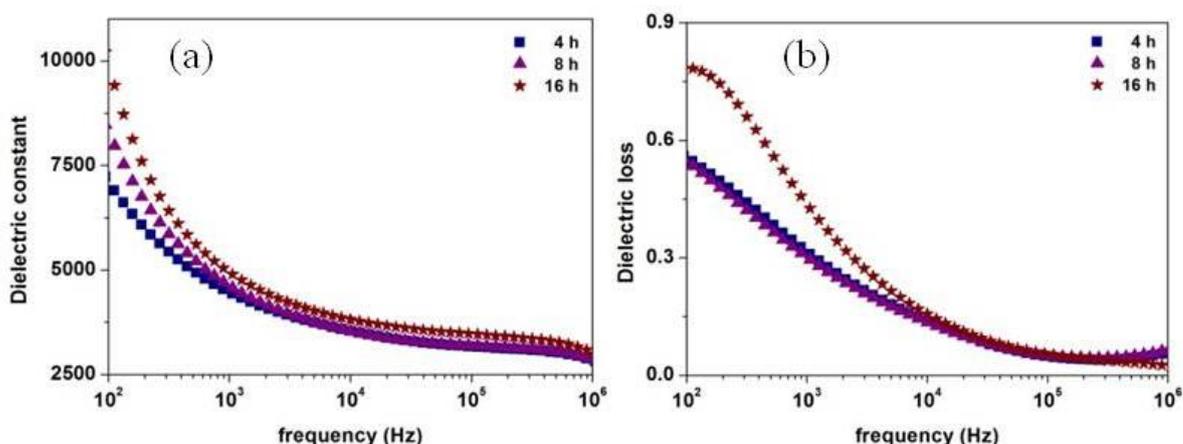
รูปที่ 7.2 แสดงภาพถ่ายทางจุลภาคจาก SEM ของผิวหน้าชิ้นงานตัวอย่าง ขนาดเกรนของชิ้นงานตัวอย่างมีค่าอยู่ในช่วง 6.6-7.6 μm ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเวลาในการแช่ที่ T_2 ไม่มีอิทธิพลต่อขนาดเกรน อย่างไรก็ตามมีข้อสังเกตที่ว่าขนาดของเกรนที่ได้จากงานวิจัยนี้มีความคล้ายกับผลที่ได้จากการเผาผนึกที่ได้จากวิธีการเผาผนึกแบบดั้งเดิมจากงานก่อนหน้านี [17]



รูปที่ 7.2 รูปถ่าย SEM ผิวหน้าของเซรามิก BTS ที่เวลาการแช่ที่ขั้นที่สองของการเผาผนึกแตกต่างกัน (a) 4h และ (b) 16 h.

7.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริก

รูปที่ 7.3 แสดงความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกกับความถี่ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก BTS ซึ่งพบว่าเวลาแช่ที่นานขึ้นมีผลทำให้การเปลี่ยนแปลงตามความถี่ที่สูงขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 1 kHz พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นตามเวลาการแช่ (รูปที่ 7.3 (a)) ยิ่งไปกว่านั้นทุกชิ้นงานตัวอย่างยังแสดงพฤติกรรมขึ้นกับความถี่สำหรับการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของชิ้นงานที่แช่ 16 h มีค่าการสูญเสียที่มากเมื่อเทียบกับชิ้นงานตัวอย่างอื่นๆ โดยเฉพาะที่ความถี่น้อยกว่า 5×10^4 Hz การเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุภายใต้การศึกษานี้ได้ทำการวัดในช่วงความถี่ 1-500 Hz ที่อุณหภูมิต่างๆ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่แปรค่ากับอุณหภูมิได้แสดงพฤติกรรมรีแลกเซชันสำหรับพิกไดอิเล็กทริกที่ T_m



รูปที่ 7.3 (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ (b) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่สำหรับเซรามิก BTS ที่เผาผลาญในระยะเวลาการแช่ต่างกันสำหรับที่ T_2

รูปที่ 7.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิ ค่าของ $\epsilon_{r,\max}$ เพิ่มขึ้นตามเวลาในการแช่มากขึ้น (รูปที่ 7.5) อย่างไรก็ตาม T_m ไม่มีการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิในการแช่ เนื่องจากไม่มีการเปลี่ยนแปลงในโครงสร้างของชิ้นงานตัวอย่างหลังการเผาผลาญ การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอาจจะเกี่ยวกับการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นนั้นคือที่เวลาการแช่มากขึ้นทำให้ได้ค่าไดอิเล็กทริกที่สูงขึ้น ซึ่งสามารถแสดงได้ว่าทางด้านพาราไดอิเล็กทริกของกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีความสัมพันธ์ตามสมการ

$$\frac{\epsilon_{r,\max}}{\epsilon_r} = \exp\left[\frac{(T - T_m)^2}{2\delta_\gamma^2}\right] \quad (7.1)$$

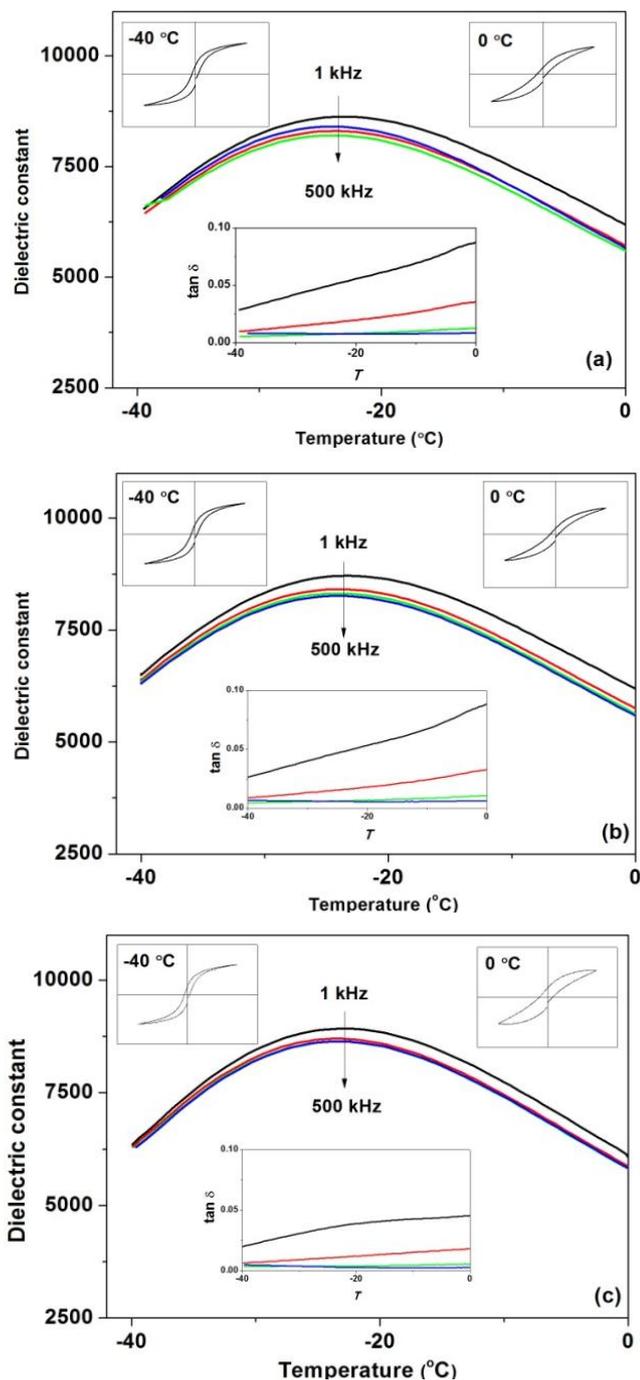
เมื่อ $\epsilon_{r,\max}$ คือค่าสูงสุดของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์ที่ $T = T_m$

ϵ_r คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์

δ_γ คือ ตัวแปร diffusiveness สำหรับการเปลี่ยนเฟส

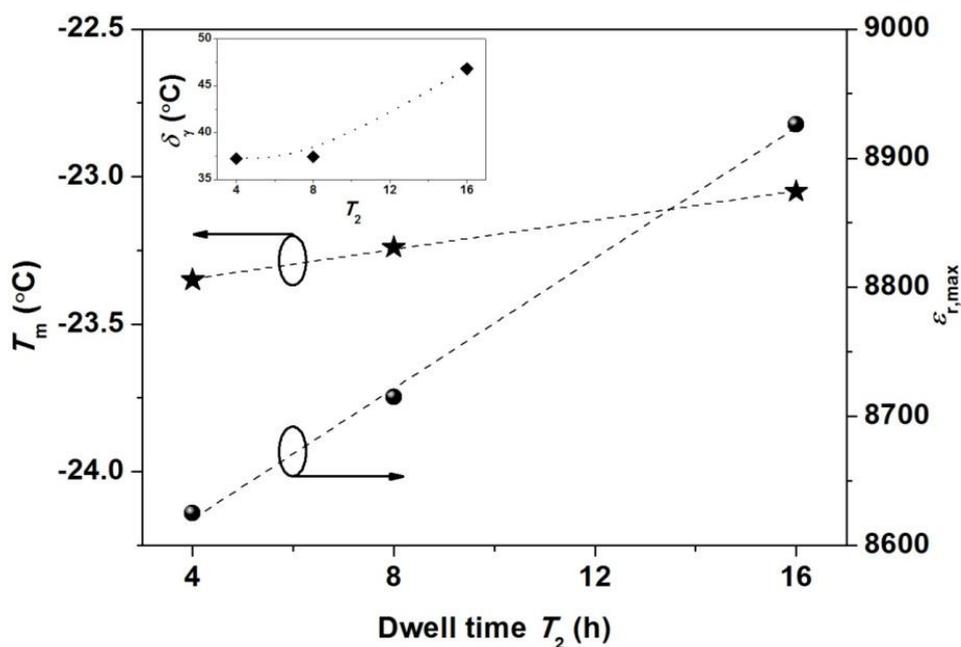
ตัวแปร δ_γ หาได้จากได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\epsilon_m / \epsilon_r)$ กับ $(T - T_m)^2$ โดยค่าที่นำมาพิจารณาต้องมี $\epsilon_m / \epsilon_r \leq 1.5$ ซึ่งได้อธิบายไว้ในงานของ Pilgrim et al. ความสัมพันธ์ของตัวแปร δ_γ กับ

เวลาในการแช่ที่ T_2 แสดงในรูปที่ 7.5 ค่าตัวแปร δ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการแช่ชี้ให้เห็นว่าการแช่ที่นานขึ้นที่อุณหภูมิ T_2 ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสที่ชัดเจนขึ้นสำหรับเซรามิกระบบนี้



รูปที่ 7.4 ความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิก BTS ที่เตรียมโดยวิธีการเผาผนึกสองขั้นตอนที่เวลาการแช่ต่าง ๆ ที่ T_2 (a) 4h, (b) 8h และ (c) 16 h รูปแทรกแสดงความวงวนอีเทอร์รีซีสเฟิร์โรอิเล็กทริกของชิ้นงานตัวอย่าง

วงวนฮิสเทอร์ซิซิสเฟร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่างๆของชิ้นงานตัวอย่างได้แสดงในรูปแทรก ในรูปที่ 7.4 วงวนฮิสเทอร์ซิซิสแสดงการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยต่อพฤติกรรมฮิสเทอร์ซิติกกับการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ใกล้กับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส มีข้อสังเกตที่ว่าวงวนที่แคบถูกพบที่อุณหภูมิ ต่ำกว่า T_m เนื่องจากอิทธิพลจากรีแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กทริก อย่างไรก็ตามชิ้นงานตัวอย่างของการ แช่ 8 และ 16 h ที่ 0°C แสดงการบิดเบี้ยวและการเอียงของวงวนฮิสเทอร์ซิซิส ผลนี้อาจมีความสัมพันธ์ กับค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกที่สูงที่อุณหภูมิสูงกว่า T_m มีผลทำให้มีกระแสรั่วที่มากขึ้นในชิ้นงานตัวอย่าง



รูปที่ 7.5 ความสัมพันธ์ของค่า $\epsilon_{r,\max}$ และ T_m กับเวลาในการแช่ที่อุณหภูมิ T_2 ของเซรามิก BTS รูปแทรกแสดงความสัมพันธ์ค่า $\delta\gamma$ กับเวลาในแช่ที่อุณหภูมิ T_2

7.5 บทสรุป

เซรามิก BTS ได้ถูกสังเคราะห์โดยวิธีการเผาผนึกสองขั้นตอน ผลของเวลาการแช่ที่ขั้นที่สองของการเผาผนึกต่อสมบัติของเซรามิกได้ถูกศึกษา ทุกชิ้นงานตัวอย่างมีพฤติกรรมรีแลกเซอร์ซึ่งได้วิเคราะห์จากการวัดไดอิเล็กทริกและเฟร์โรอิเล็กทริก ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเพิ่มขึ้นตามเวลาในการแช่ ซึ่งสามารถมาแสดงได้ว่าการเพิ่มขึ้นของสมบัติไดอิเล็กทริกเกิดขึ้นเนื่องจากความหนาแน่นของชิ้นงานตัวอย่างที่ดีขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] Liu Y., and Withers R. L.: Structural Disorder, Polarisation and the Normal to Relaxor Ferroelectric Transition in BaTiO₃ Based Perovskites. *Ferroelectrics* 2010; 402: 3-9.
- [2] Zingang Z., and Gang Z.: BTS: A new ferroelectric for multifunctional sensors. *Ferroelectrics* 1990; 101: 43-54.
- [3] Yu H., and Ye Z.-G.: Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of the lead-free (1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-xBiAlO₃ solid solution. *Appl. Phys. Lett.* 2008; 93: 112602.
- [4] Guo Y., Kakimoto K., and Ohsato H.: Phase transitional behavior and piezoelectric properties of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiNbO₃ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* 2004; 85: 4121-4123.
- [5] Markovic S., Mitric M., Cvjeticanin N., and Uskokovic D.: Preparation and properties of BaTi_{1-x}Sn_xO₃ multilayered ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.* 2007; 27: 505-509.
- [6] Lin J. N., and Wu T. B.: Effects of isovalent substitutions on lattice softening and transition character of BaTiO₃ solid solutions. *J. Appl. Phys.* 1990; 68: 985-993.
- [7] Wei X., and Yao X.: Preparation, structure and dielectric property of barium stannate titanate ceramics. *Mater. Sci. Eng.: B* 2007; 137: 184-188.
- [8] Shvartsman V. V., Dec J., Xu Z. K., Banys J., Keburis P., and Kleemann W., Crossover from ferroelectric to relaxor behavior in BaTi_{1-x}Sn_xO₃ solid solutions. *Phase Transitions* 2008; 81: 1013-1021.
- [9] Xiaoyong W., Yujun F., and Xi Y.: Dielectric relaxation behavior in barium stannate titanate ferroelectric ceramics with diffused phase transition. *Appl. Phys. Lett.* 2003; 83: 2031-2033.
- [10] Li W., Xu Z., Chu R., Fu P., Zang G.: Enhanced ferroelectric properties in (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.94}Sn_{0.06})O₃ lead-free ceramics: *J. Euro. Ceram. Soc.* 2012; 32: 517-520.

- [11] Geske L., Lorenz V., Muller T., Jager L. Beige H., Abicht H. P., and Mueller V.: Dielectric and electromechanical characterisation of fine-grain $\text{BaTi}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_3$ ceramics sintered from glycolate-precursor powder, *J. Euro. Ceram. Soc.* 2005; 25: 2537-2542.
- [12] Pang X., Qiu J., Zhu K., and Du J.: (K,Na) NbO_3 -based lead-free piezoelectric ceramics manufactured by two-step sintering, *Ceram. Int.* 2012; 38:2521-2527
- [13] Mostaghaci H., and Brook R. J.: Microstructure development and dielectric properties of fast-fired BaTiO_3 ceramics, *J. Mater. Sci.* 1986; 21: 3575-3580.
- [14] Lu P., Xu X., Yi W., and German R. M.: Porosity effect on densification and shape distortion in liquid phase sintering, *Mat. Sci. Eng. A* 2001; 318: 111-121.
- [15] Du H., Li Z., Tang F., Qu S., Pei Z., and Zhou W.: Preparation and piezoelectric properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics with pressure-less sintering, *Mat. Sci. Eng. B* 2006; 131: 83-87.
- [16] Fang J., Wang X., Tian Z., Zhong C., and Li L.: Two-step sintering: an approach to broaden the sintering temperature range of alkaline niobate-based lead-free piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2010; 93: 3552–3555.
- [17] Cai W., Fan Y., Gao J., Fu C., and Deng X.: Microstructure, dielectric properties and diffuse phase transition of barium stannate titanate ceramics, *J. Mater. Sci: Mater Electron* 2011; 22: 265-272.
- [18] Pilgrim S. M., Sutherland A. E., Winzer S. R.: Diffuseness as a useful parameter for relaxor ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1990; 73: 3122-3125.
- [19] Rujjanagul G., and Vittayakorn N.: Influence of fabrication processing on phase transition and electrical properties of $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-0.2\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics, *Curr. Appli. Phys.* 2008; 8: 88-92.

บทที่ 8

สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางกายภาพของเซรามิกปรับแต่งโพแทสเซียมโซเดียม ในโอเบตที่เตรียมโดยการสังเคราะห์เกลือหลอมเหลว

8.1 บทนำ

ปัจจุบันวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วแสดงสมบัติที่น่าสนใจสำหรับใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมซึ่งสามารถแทนที่วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ [1-5] เซรามิกระบบโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบต ($(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$; KNN) เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่สำคัญอีกระบบหนึ่งเนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีเยี่ยม ในกลุ่มของวัสดุที่มี KNN เป็นองค์ประกอบหลักเซรามิก $(1-x)\text{KNN}-x\text{BS}$ เป็นที่น่าสนใจเนื่องจากมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกสูงที่อุณหภูมิห้องและมีอุณหภูมิคูรีสูง ($d_{33} \sim 253$ pC/N, $k_p = 0.48$, $k_t = 0.49$ และ $T_c = 351^\circ\text{C}$) [6] โครงสร้างเฟสของเซรามิก $(1-x)\text{KNN}-x\text{BS}$ มีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์และมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก, เทเทระโกนอลและชูโดคิวบิกขึ้นอยู่กับสัดส่วนของตัวแปร x งานวิจัยก่อนหน้านี้ได้รายงานว่าคุณสมบัติของวัสดุนี้มีสัดส่วนในช่วง $0.0125 < x < 0.0200$ แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่สูงเพราะรูปแบบของการเปลี่ยนเฟสหลายสถานะ (polymorphic phase transition) ระหว่างออร์โทโรมบิกเฟสไปเป็นเทเทระโกนอลเฟสในสัดส่วนของเซรามิกที่ศึกษา [6-9] เพื่อให้ได้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีเยี่ยมจำเป็นต้องมีการผลิตเซรามิกที่มีคุณภาพสูง ตั้งแต่กระบวนการแคลไซน์ผง ไม่นานมานี้ได้มีการรายงานว่าเทคนิคเกลือหลอมเหลว (molten salt technique) เป็นเทคนิคที่ง่ายและต้นทุนต่ำในการสังเคราะห์ผงที่มีคุณภาพสูงและมีขนาดเล็ก ยิ่งไปกว่านั้นเทคนิคนี้ยังประหยัดพลังงานในกระบวนการสังเคราะห์โดยไม่ต้องใช้อุณหภูมิสูงสำหรับการแคลไซน์เมื่อเทียบกับเทคนิคอื่น ๆ [10]

ในกรณีของวัสดุที่มี Na และ K เป็นองค์ประกอบหลักเป็นที่ทราบกันว่า Na และ K สามารถการเป็นไอระหว่างกระบวนการผลิตที่อุณหภูมิสูง นั่นคืออัตราการสูญเสีย Na และ K สูงมากขึ้นในตอนเผาผลาญ ตั้งแต่เทคนิคเกลือหลอมเหลวเป็นเทคนิคที่ใช้อุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิสูงทำให้ Na และ

K มีการสูญเสียในเซรามิกที่มี Na และ K เป็นองค์ประกอบ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษา KNN-BS ในสัดส่วนที่ $0.9875(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.0125BiScO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคเกลือหลอมเหลว ผลของการเพิ่มส่วนเกินของ Na และ K ต่อสมบัติของเซรามิกที่สังเคราะห์ขึ้นได้ทำการศึกษาดูด้วยเช่นกัน

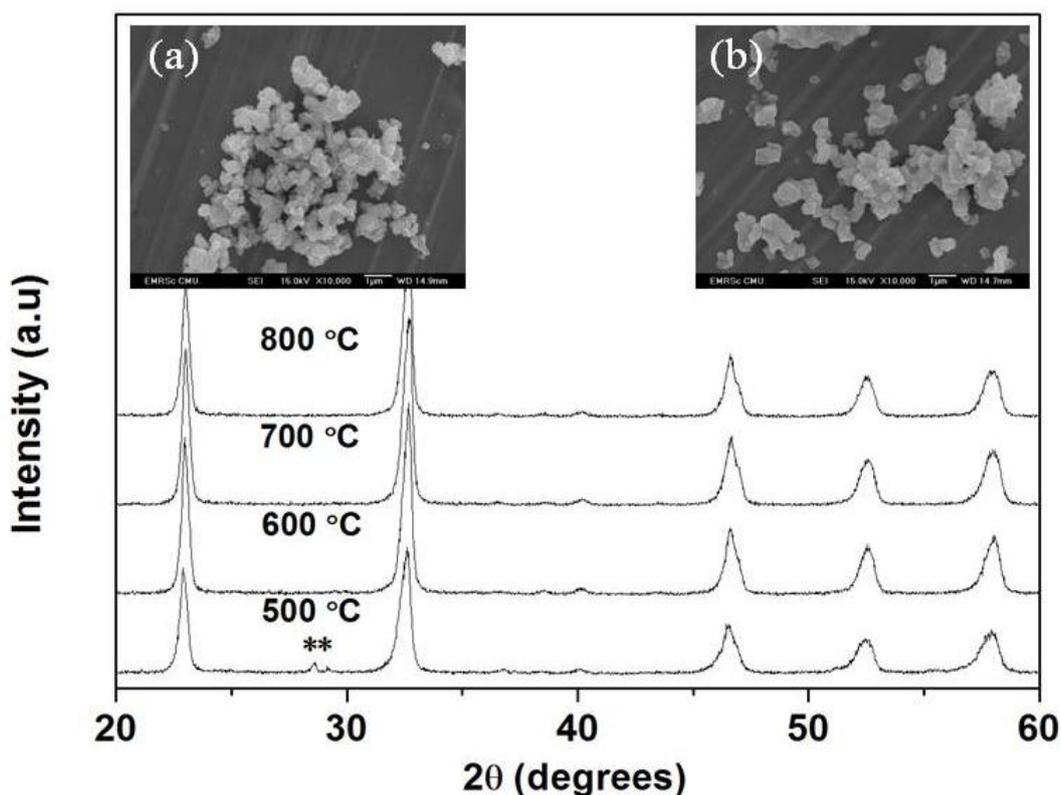
8.2 การทดลอง

ชิ้นงานตัวอย่าง $0.9875(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.0125BiScO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคเกลือหลอมเหลว ใช้โลหะออกไซด์ได้แก่ K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 และ Sc_2O_3 เป็นสารตั้งต้น ผงเหล่านี้ถูกชั่งตามสูตรเคมีข้างต้นแล้วนำไปผสมโดยวิธีบอลมิลเป็นเวลา 24 h นำผงที่ได้ไปผสมกับกับเกลือที่เตรียมไว้ในอัตราส่วน 1:1 ตามอัตราส่วนโดยมวล หลังจากนั้นบดผสมด้วยวิธีบอลมิล (เกลือเตรียมจากการผสมตามอัตราส่วนที่เท่ากัน โดยโมลของ NaCl และ KCl บดผสมด้วยมีอนาน 30 min) นำผงที่ผ่านการผสมไปแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ถึง $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 h นำผงที่ผ่านการแคลไซน์นี้ไปล้างเกลือด้วยน้ำปราศจากไอออนโดยใช้ $AgNO_3$ เป็นสารตรวจสอบการคงอยู่ของเกลือ นำผงที่ผ่านการล้างเกลือเติมสารส่วนเกิน K_2CO_3 และ Na_2CO_3 ในช่วง 0-1 wt.% แล้วนำไปบอลมิลอีกครั้ง จากนั้นนำไปขึ้นรูปและเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 h ชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกถูกวัดโดยใช้วิธีของอาร์คิมิดีส ลักษณะเฟสได้ตรวจสอบโดยเทคนิค XRD โครงสร้างทางจุลภาคตรวจสอบโดย SEM สำหรับการวัดค่าทางไฟฟ้า โลหะเงินได้ถูกนำมาใช้ทำเป็นขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองด้านของชิ้นงานตัวอย่าง สมบัติทางไดอิเล็กทริกถูกวัดโดยเครื่อง LCR มิเตอร์ สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกถูกวัดโดยเครื่องวัดเฟอร์โรอิเล็กทริก

8.3 ผลการวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างทางจุลภาค

เพื่อให้ได้เฟส KNN-BS ที่บริสุทธิ์ ผงของสารตั้งต้นถูกผสมและแคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง $500-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ รูปแบบ XRD ของผงที่ได้รับการแคลไซน์แล้วที่อุณหภูมิต่างๆแสดงในรูปที่ 8.1 ข้อมูล XRD เปิดเผยว่าผงที่ผ่านการแคลไซน์แล้วมีเฟสหลักเป็นเพอโรฟสไกต์ไม่พบเฟสแปลกปลอมที่ไม่ใช่เฟสของ KNN-BS ยกเว้นผงที่มีการแคลไซน์ต่ำกว่า $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ มีข้อสังเกตที่ว่าเฟสบริสุทธิ์ของ KNN-BS สามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิแคลไซน์สูงกว่า $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็งแบบดั้งเดิม [6] ดังนั้นการที่ได้เฟสบริสุทธิ์ของ KNN-BS ที่อุณหภูมิ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในงานนี้แสดงให้เห็นว่าวิธีการเกลือ

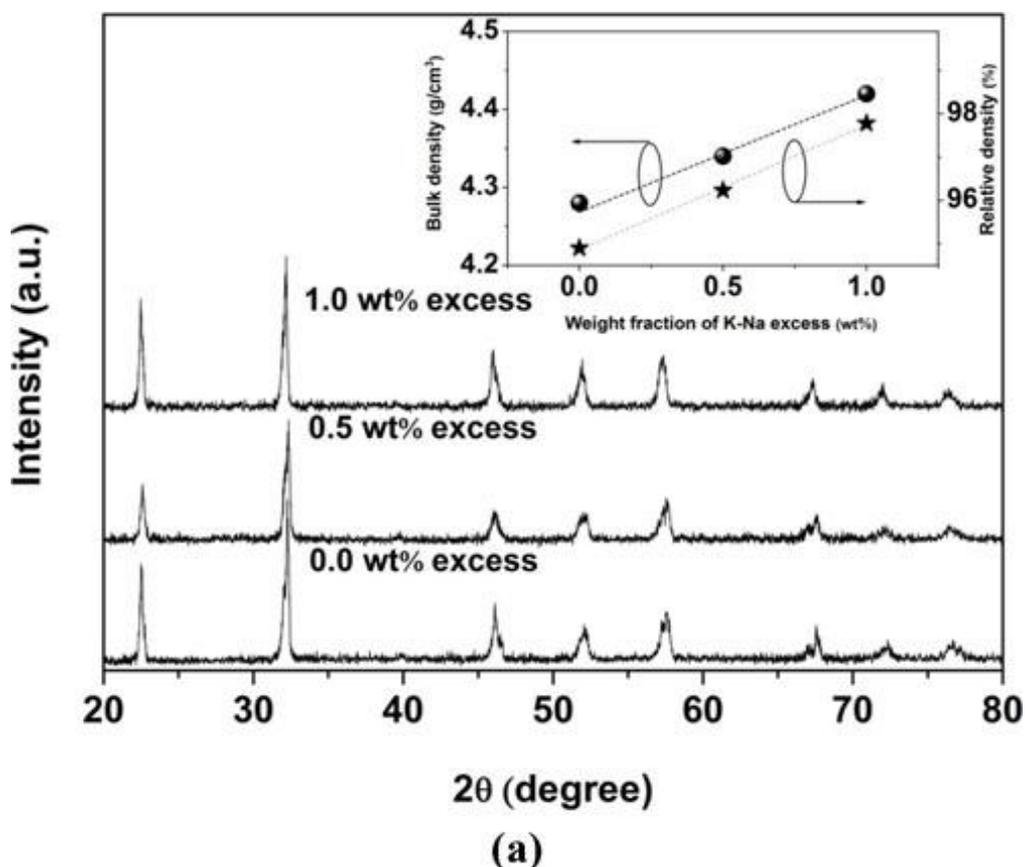
หลอมเหลวสามารถลดอุณหภูมิแคลไซน์ได้ประมาณ $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ยิ่งไปกว่านั้นไม่มีการเลื่อนของพีคการเลี้ยวเบนในช่วงอุณหภูมิการแคลไซน์ นั่นหมายความว่า การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิแคลไซน์ไม่ทำให้แลตทิซเปลี่ยนไป อย่างไรก็ตามขนาดของอนุภาคของผงที่ผ่านการแคลไซน์เพิ่มขึ้นจาก $0.29\text{ }\mu\text{m}$ สำหรับผงที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ไปเป็น $0.34\text{ }\mu\text{m}$ สำหรับผงที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ แสดงในรูปแทรกในรูปที่ 8.1 โดยผงที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ มีขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน

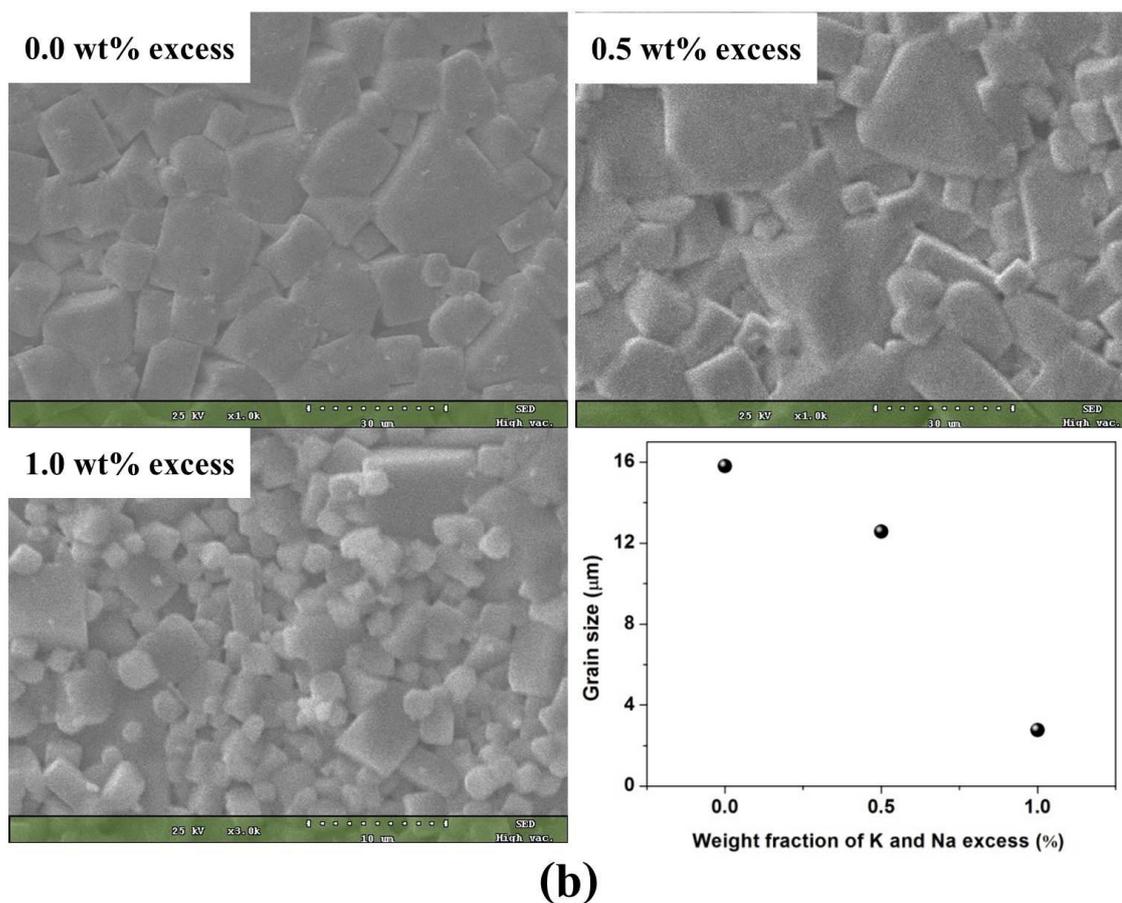


รูปที่ 8.1 รูปแบบ XRD ของผงที่ได้รับการแคลไซน์แล้วที่อุณหภูมิต่างๆ รูปแทรกแสดงภาพถ่ายทางจุลภาคจาก SEM (a) ผงที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ (b) ผงที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

รูปแบบ XRD ของเซรามิก KNN-BS ตามลำดับการเติมสารส่วนเกินของ Na และ K แสดงในรูปที่ 8.2(a) พบว่ามีเฟสเฟรอฟสไกด์บริสุทธิ์ทุกชิ้นงานตัวอย่าง เพื่อเป็นการตรวจสอบสมมาตรของชิ้นงานตัวอย่างได้นำรูปแบบ XRD ที่ได้ไปเทียบกับฐานข้อมูล Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) พีค XRD ที่ได้มีความสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกออร์โทโรมบิกและมีสมมาตรแบบ *Amm2* เช่นเดียวกับสาร KNbO_3 (ICSD เลขที่ 01-071-0946) [11] ผลที่ได้นี้มีความสอดคล้องกับงานที่ทำโดย Hao et al. [12] โดยงานของ Hao et al. ได้ทำการสังเคราะห์ KNN-BS โดยวิธีใหม่แบบไฮบริดของวิธีโซลเจลและอัลตราโซนิก ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกซึ่งเป็นฟังก์ชันของการเพิ่ม

ส่วนเกินของ Na และ K แสดงในรูปแทรกกราฟที่ 8.2(a) ความหนาแน่นจากการวัดมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเพิ่มส่วนเกินของ Na และ K ผลที่เกิดขึ้นนี้อาจเนื่องมาจากการเติมทำให้เกิดการอึดตัวของไอของ Na และ K ระหว่างกระบวนการเผาผลาญ รูปโครงสร้างทางจุลภาคและความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนกับปริมาณการเพิ่มส่วนเกินแสดงในรูปที่ 8.2(b) สัณฐานของเกรนของชิ้นงานตัวอย่างมีลักษณะคล้ายทรงสี่เหลี่ยม ค่าขนาดของเกรนเฉลี่ยที่คำนวณโดยวิธีอินเทอร์เซพท์ (intercept method) พบว่ามีขนาดลดลงเมื่อมีการเพิ่มส่วนเกินมากขึ้น ถึงแม้ว่าสารที่เติมเข้าไปจะช่วยให้มีความหนาแน่นที่ดีขึ้นแต่การเพิ่มที่มากขึ้นก็จะทำให้เกิดการลดขนาดของเกรนลง ผลนี้อาจเกิดขึ้นเนื่องจากผลของการเพิ่มส่วนเกินซึ่งไปยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรนที่ชอบเกรน



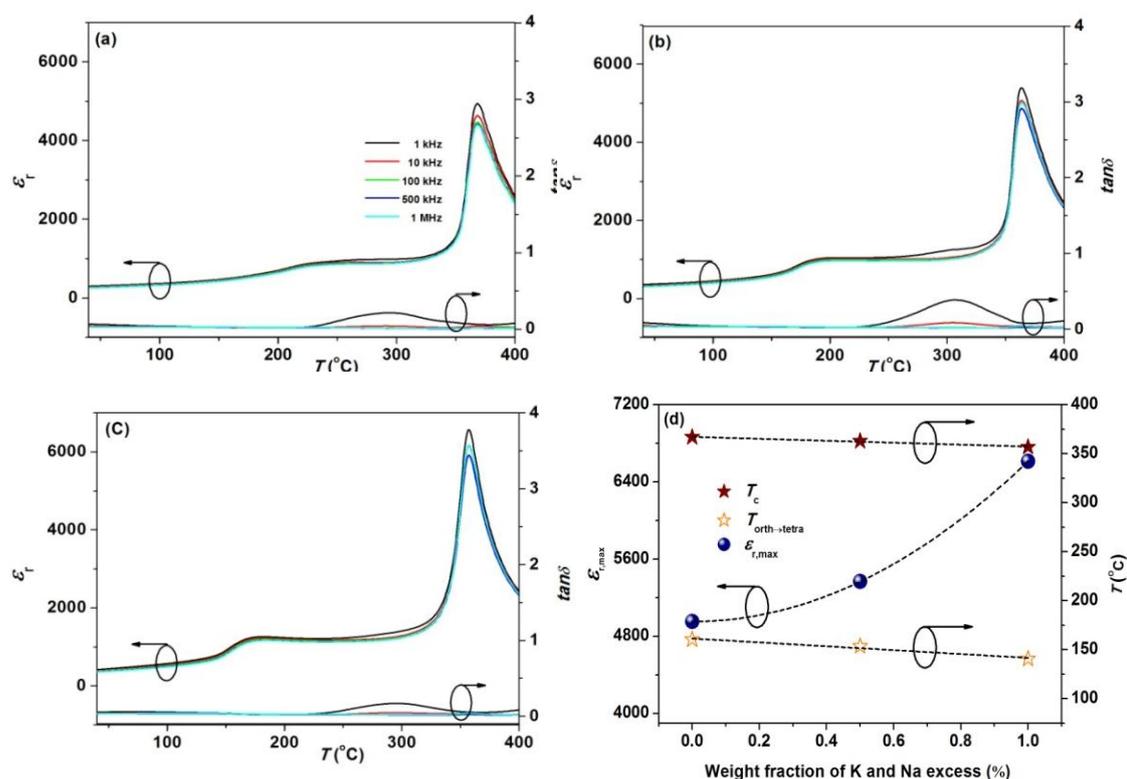


รูปที่ 8.2 (a) รูปแบบ XRD ของเซรามิก KNN-BS ตามลำดับการเติมสารส่วนเกินของ Na และ K รูปแทรกแสดงสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและปริมาณสารส่วนเกิน และ (b) รูปถ่ายทางจุลภาคและความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนกับปริมาณการเติมสารส่วนเกิน

8.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริก

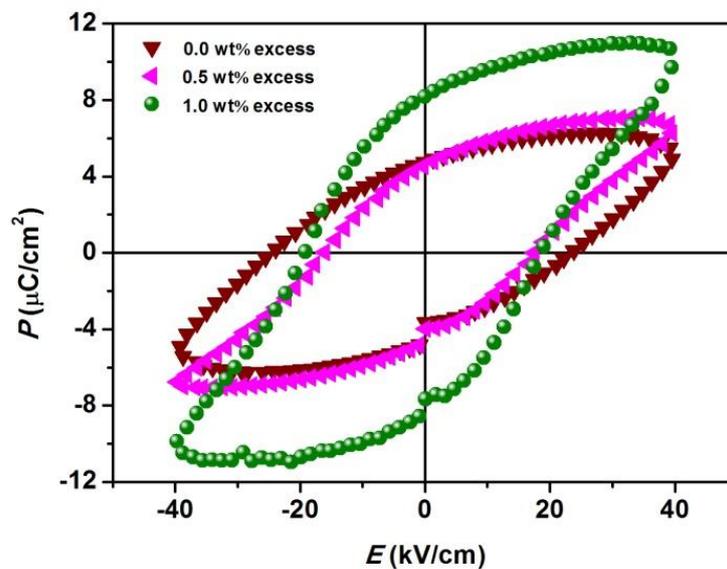
ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิแสดงในรูปที่ 8.3 ข้อมูลนี้ได้แสดงการเปลี่ยนเฟสเป็นพาราไดอิเล็กทริกเฟสของชิ้นงานตัวอย่างที่อุณหภูมิ $\sim 375-367^{\circ}\text{C}$ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสลดลงเมื่อเพิ่มสารส่วนเกินตามรูปที่ 8.3 ทุกชิ้นงานแสดงการผลของความถี่ที่มีต่อค่าไดอิเล็กทริกค่อนข้างน้อย มีข้อสังเกตที่ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของการเพิ่มส่วนเกิน ในรูปที่ 8.3 (d) แนวโน้มที่ได้ี้มีความสอดคล้องกับผลการวัดความหนาแน่น นั่นคือเซรามิกที่มีความหนาแน่นมากกว่าจะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงกว่า เนื่องจากตัวการเติมสารส่วนเกินทำให้เกิดการอิมิตัลการสูญเสีย Na และ K ระหว่างการเผาผนึก การเปลี่ยนโครงสร้างจากออร์โทโรมบิกไปเป็น

เทอร์โกนอลเฟสแสดงที่อุณหภูมิประมาณ $\sim 150\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{orth}\rightarrow\text{tetra}}$) การเปลี่ยนเฟสที่เห็นได้ชัดเจนที่ขึ้นงานตัวอย่างที่มีการเติม 1.0 wt. % ยิ่งไปกว่านั้นพบว่า $T_{\text{orth}\rightarrow\text{tetra}}$ ลดลงเมื่อมีการเพิ่มปริมาณการเติมดังแสดงในรูปที่ 8.3 การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสอาจมีสาเหตุมาจากการลดความบกพร่องหลังจากการเติมสารส่วนเกิน



รูปที่ 8.3 (a-c) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิที่ปริมาณการเติมต่างๆ ของสารส่วนเกิน ((a) = 0.0, (b) = 0.5 และ (c) = 1.0 wt. %) และ (d) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดกับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสซึ่งเป็นฟังก์ชันของการเติมสารส่วนเกิน

วงวนฮิสเทอรีซิสที่อุณหภูมิห้องได้ถูกวัดโดยใช้วงจรซอว์เยอร์ทาวเวอร์ (Sawyer-Tower circuit) วงวนฮิสเทอรีซิสของแต่ละสัดส่วนการเติมสารส่วนเกินแสดงในรูปที่ 8.4 วงวนฮิสเทอรีซิสชนิดตัวเก็บประจุสูญเสีย (lossy capacitor) ถูกพบสำหรับขึ้นงานตัวอย่างไม่ได้รับการเติมและเติมที่ 0.5 wt. % อย่างไรก็ตามค่าโพลาริเซชันคงเหลือมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเติมสารส่วนเกินมากขึ้น ที่การเติม 1.0 wt. % ขึ้นงานตัวอย่างแสดงวงวนฮิสเทอรีซิสแบบเฟอร์โรอิเล็กทริก ดังนั้นการเติมสารส่วนเกินจึงช่วยปรับปรุงพฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก KNN-BS



รูปที่ 8.4 วงวนฮิสเทอรีซิสที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก KNN-BS

8.5 บทสรุป

ในงานวิจัยที่ได้ทำการสังเคราะห์ผง KNN-BS โดยวิธีเกลือหลอมเหลว วิธีเกลือหลอมเหลว ช่วยลดอุณหภูมิการแคลไซน์ให้ได้ที่อุณหภูมิต่ำ ผงที่ได้จากการสังเคราะห์วิธีนี้มีขนาดเล็ก เซรามิก KNN-BS ที่ระดับการเติมสารส่วนเกินได้ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิบัติการของแข็งและสมบัติของเซรามิกที่ได้ถูกนำมาศึกษา ทุกชิ้นงานตัวอย่างแสดงเฟสเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ซึ่งมีสมมาตรออร์โทโรมบิกที่อุณหภูมิห้อง ความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดของชิ้นงานตัวอย่างที่มีการเติมสารส่วนเกินมากกว่าจะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงกว่า ซึ่งสอดคล้องกับผลค่าความหนาแน่น สารส่วนเกินที่เติมเข้าไปยังทำให้การเลื่อนของอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส สารส่วนเกินยังช่วยปรับปรุงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกระบบนี้ด้วย

เอกสารอ้างอิง

- [1] S. Su, R. Zuo, S. Lu, Z. Xu, X. Wang, and L. Li, Poling dependence and stability of piezoelectric properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-(Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramics with huge piezoelectric coefficients. *Curr. Appl. Phys.* 11, S120–123 (2011).
- [2] K. Matsumoto, Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, Piezoelectric properties of KNbO_3 Ceramics prepared by ordinary sintering. *Ferroelectrics.* 358, 169–174 (2007)
- [3] T. Tsurumi, J. Li, T. Hoshina, H. Kakemoto, M. Nakada, and J. Akeda, Ultrawide range dielectric spectroscopy of BaTiO_3 -based perovskite dielectrics, *Appl. Phys. Lett.* 91, 182905 (2007).
- [4] E. Matsushita, and K. Sugiyama, Condition of morphotropic phase boundary in perovskiteoxides. *Ferroelectrics.* 428, 49–56 (2012).
- [5] X. Pang, J. Qiu, K. Zhu, and H. Zheng, Synthesis and characterization of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ piezoelectric ceramics prepared using $\text{K}_{5.70}\text{Li}_{4.07}\text{Nb}_{10.23}\text{O}_{30}$ as a new sintering aid. *Ferroelectrics.* 432, 73–80 (2012).
- [6] H. Du, W. Zhou, F. Luo, D. Zhu, and S. Qu, Design and electrical properties investigation of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-BiMeO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J. Appl. Phys.* 104, 034104 (2008).
- [7] X. Sun, J. Deng, C. Sun, J. Li, J. Chen, R. Yu, G. Liu, X. Xing, and L. Qiao, Effect of BiScO_3 and LiNbO_3 on the piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 92, 1853–1855 (2009).
- [8] H. Du, W. Zhou, F. Luo, D. Zhu, S. Qu, Y. Li, and Z. Pei, High Tm lead-free relaxor ferroelectrics with broad temperature usage range: $0.04\text{BiScO}_3\text{-}0.96(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$. *J Appl Phys.* 104, 044104 (2008).

- [9] J. Liu, J. Zhu, M. Wang, Y. Pu, X. Li, P. Sun, L. Feng, X. Zhu, J. Zhu, and D. Xiao, Effects of K/Na ratio on the phase structure and electrical properties of $0.98(K_xNa_{1-x})NbO_3-0.02BiScO_3$ lead-free ceramics. *Ceram. Inter.* 38, 347–350 (2012).
- [10] F. Bortolani, and R. A. Dorey, Molten salt synthesis of PZT powder for direct write inks. *J. Euro. Ceram. Soc.* 30, 2073–2079 (2010).
- [11] J. G. Fisher, D. Rout, K. S. Moon, and S. J. L. Kang, High-temperature X-ray diffraction and Raman spectroscopy study of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics sintered in oxidizing and reducing atmospheres. *Mater Chem Phys.* 120, 263–271 (2010).
- [12] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, Y. Zhang, Q. Chen, P. Fu, W. Li, G. Li, and Q. Yin, Characterization of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ powders and ceramics prepared by a novel hybrid method of sol–gel and ultrasonic atomization. *Mater. Design.* 31, 3146–3150 (2010).

บทที่ 9

การสังเคราะห์เซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตโดยวิธีการเผาผนึก สองขั้นตอนร่วมกับการสังเคราะห์โดยวิธีเกลือหลอมเหลว

9.1 บทนำ

เซรามิกระบบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ($K_xNa_{1-x})NbO_3$; KNN) เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่สำคัญและถูกนำมาศึกษาอย่างกว้างขวางเนื่องด้วยมีศักยภาพนำไปประยุกต์ใช้ได้สำหรับอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์เช่นตัวกระตุ้นเพียโซอิเล็กทริก เซนเซอร์ และทรานสดิวเซอร์ เป็นต้น เซรามิก KNN มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่สูง และมีค่าโพลาไรเซชันคงเหลือที่สูง [1-4] มีการพบว่าบริเวณรอยต่อเฟส (Morphotropic phase boundary หรือ MPB) ซึ่งเป็นรอยต่อระหว่างเฟสออร์โธโรมบิกกับเฟสเทตระโกนอลสำหรับสัดส่วนของ $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ [5] สำหรับการที่จะให้ได้สมบัติเพียโซอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกที่สูง ผงที่จะนำมาเตรียมต้องมีคุณภาพสูงโดยมีหลายวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์ผงของ KNN [6-8] วิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมได้นำมาใช้บ่อยครั้งในการสังเคราะห์ผง KNN แต่อย่างไรก็ตาม ผงที่ได้จำเป็นต้องเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงซึ่งทำให้ได้อนุภาคของผงที่ใหญ่และรวมกันเป็นกลุ่มก้อน กระบวนการเคมีหลายกระบวนการได้นำมาใช้ เช่น กระบวนการซอล-เจล (sol-gel) กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) กระบวนการตกตะกอนร่วม (co-precipitate) เพื่อให้ได้ผง KNN ที่มีขนาดเล็ก แต่วิธีการเหล่านี้มีต้นทุนของสารตั้งต้นที่สูงยิ่งไปกว่านั้นปริมาณสารที่ได้ยังมีปริมาณน้อย เมื่อไม่นานมานี้มีการรายงานว่า การสังเคราะห์โดยวิธีการเกลือหลอมเหลว (molten salt) เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ย่างและใช้ได้จริง อีกทั้งใช้ต้นทุนต่ำและยังได้ผงที่มีขนาดเล็ก [9] นอกจากนี้แล้วเป็นที่ทราบกันดีว่าสมบัติของเซรามิกหลายชนิดมีอิทธิพลมาจากเทคนิคการเผาผนึก ดังนั้นจึงมีเทคนิคหลากหลายที่ได้รับการศึกษาและรายงานผล เช่น การเผาผนึกด้วยอัตราเร็ว (rapid-rate sintering) การเผาผนึกด้วยการควบคุมอัตรา (rate-controlled sintering) และการเผาผนึกสองขั้นตอน (two-step sintering) [10] ในบรรดาวิธีการเหล่านี้ วิธีการการเผาผนึกสองขั้นตอนเป็นที่น่าสนใจมาก เพราะทำให้ได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงและขนาดเกรนที่เล็กโดยมีอัตราการ

เจริญเติบโตของเกรนที่ต่ำ[10] โดยทั่วไปแล้วสำหรับการเผาผนึกสองขั้นตอนนี้เริ่มจากเผาชิ้นงานตัวอย่างที่อุณหภูมิ T_1 ใช้เวลาในแช่ในขั้นนี้ไปเวลาน้อยแล้วตามด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำลงมาจากขั้นแรกประมาณ 100–200 °C (T_2) ด้วยเวลาการแช่ที่เหมาะสมเป็นขั้นที่สอง โดยการใช้วิธีการนี้การสูญเสียของสารตั้งต้นซึ่งมีอุณหภูมิหลอมเหลวที่ต่ำสามารถควบคุมได้ เนื่องจากใช้เวลาในการแช่ในขั้นแรกน้อย ดังนั้นวิธีการนี้อาจดีสำหรับวัสดุไร้สารตะกั่วบางชนิดซึ่งต้องเตรียมจากสารตั้งต้นที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ

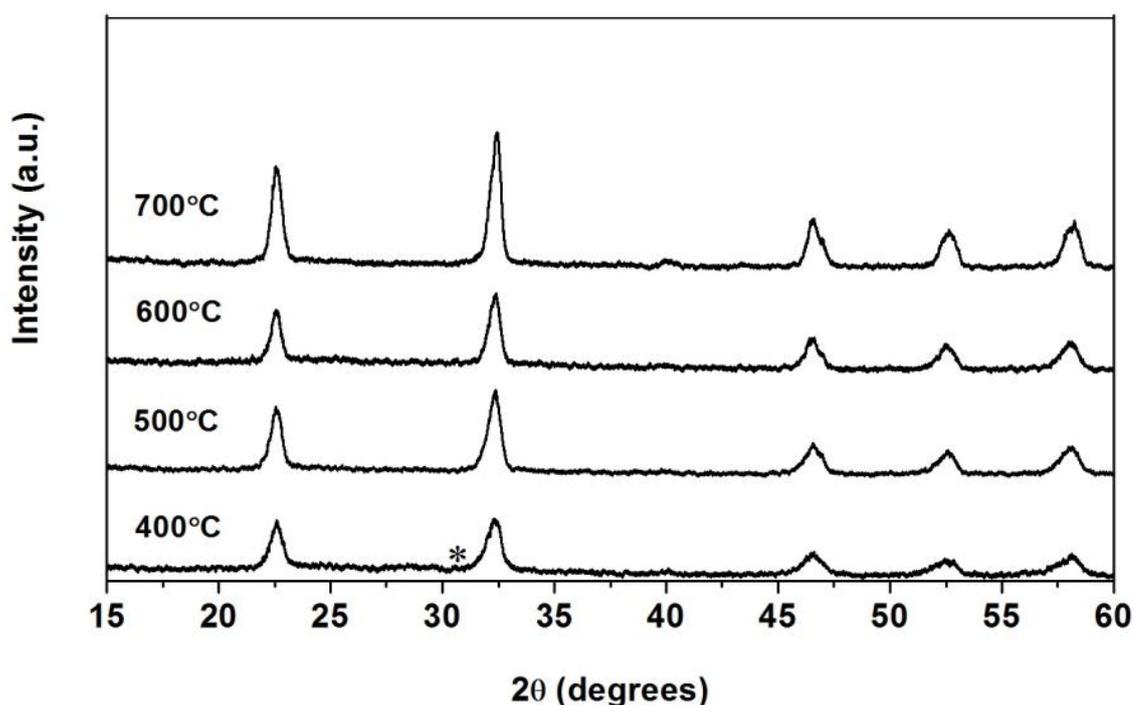
ในงานวิจัยนี้วิธีการเกลือหลอมเหลวและวิธีการเผาผนึกสองขั้นตอนถูกมาประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์ผง KNN และเซรามิก ตามลำดับ สมบัติเฉพาะของผงที่สังเคราะห์โดยวิธีการเกลือหลอมเหลวได้ถูกตรวจสอบ และผลของเวลาในแช่ที่ T_2 สำหรับกระบวนการเผาผนึกสองขั้นตอนต่อสมบัติของเซรามิกได้รับการตรวจสอบด้วย

9.2 การทดลอง

ผง KNN ถูกสังเคราะห์โดยวิธีการเกลือหลอมเหลว อัตราส่วนที่เท่าโดยโมลของเกลือ NaCl และ KCl ผสมกันด้วยมือเป็นเวลา 20 min สกัดส่วนของ K_2CO_3 , Na_2CO_3 และ Nb_2O_5 ตามหลักการคำนวณปริมาณสารสัมพัทธ์และซึ่งสูตรเคมีตามสมการทางเคมี $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ จากนั้นนำไปผสมด้วยเทคนิคการบดมวนาน 24 h ผงที่ได้ทำให้แห้งแล้วผสมกับเกลือที่เตรียมไว้ในอัตราส่วน 1:1 ตามอัตราส่วนโดยมวล หลังจากนั้นบดผสมด้วยมือนาน 30 min ผงที่ได้นำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง 400 ถึง 700 °C เป็นเวลา 2 h นำผงที่ผ่านการแคลไซน์นี้ไปล้างเกลือด้วยน้ำปราศจากไอออนโดยใช้ $AgNO_3$ เป็นสารตรวจสอบการคงอยู่ของเกลือ นำผงแคลไซน์ที่ผ่านการล้างนี้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ ลักษณะเฟสวิเคราะห์โดย XRD ลักษณะของผงวิเคราะห์โดยรูปถ่าย SEM จากนั้นนำผง KNN ไปสร้างเป็นเซรามิกโดยการอัดขึ้นรูปและเผาผนึกสองขั้นตอน สำหรับการเผาผนึกสองขั้นตอนชิ้นงานถูกเผาที่ T_1 เท่ากับ 1,150 °C แล้วลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วไปที่ T_2 เท่ากับ 950 °C แล้วแช่ตั้งแต่ 2 ถึง 16 h สำหรับการวัดค่าทางไฟฟ้า ขั้วเงินได้ถูกทาทั้งสองด้านของเซรามิก ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกถูกวัดโดยเครื่อง LCR มิเตอร์ที่ต่อกับเตาไฟฟ้าชนิดหลอด วงวนฮีสเทอรีซิสเพอร์โรอิเล็กทริกถูกวัดโดยใช้วงจรเซอร์เยอร์-ทาวเวอร์ (Sawyer-Tower circuit) ที่อุณหภูมิห้อง

9.3 ผลการวิเคราะห์เฟสของผง KNN

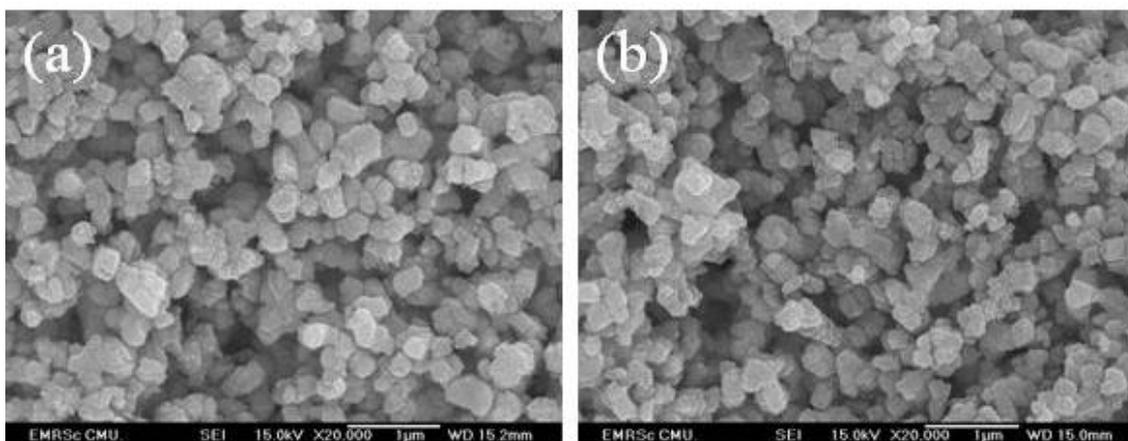
รูปที่ 9.1 แสดงรูปแบบ XRD ของผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ สำหรับการผงตัวอย่างที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เฟสที่สองถูกพบซึ่งได้ทำสัญลักษณ์ด้วย(*) ที่รูปแบบ XRD ในรูปที่ 9.1 อย่างไรก็ตามความเข้มของเฟสที่สองของจากพีค XRD พบว่ามีความเข้มที่ค่อนข้างต่ำ เฟสเพอร์อฟสไกต์บริสุทธิ์ของ KNN เกิดขึ้นเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 400 °C ซึ่งสามารถบอกได้ว่าชิ้นงานที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C มีเฟสเพอร์อฟสไกต์ที่สูงสุดเนื่องจากรูปแบบ XRD มีพีคที่คมชัดและแคบที่สุด โดยทั่วไปแล้วเฟสบริสุทธิ์ของผง KNN ที่สังเคราะห์โดยวิธีการปฏิกิริยาของแข็ง จะได้ที่อุณหภูมิแคลไซน์ มากกว่าหรือเท่ากับอุณหภูมิ 900 °C [11] ดังนั้นการที่ได้เฟสบริสุทธิ์ของผง KNN ที่อุณหภูมิแคลไซน์ที่มากกว่า 400 °C ในงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีเกลือหลอมเหลวสามารถลดอุณหภูมิการแคลไซน์ไป 400 °C



รูปที่ 9.1 รูปแบบ XRD ของผง KNN ที่เผาด้วยอุณหภูมิแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

9.4 ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของผง KNN

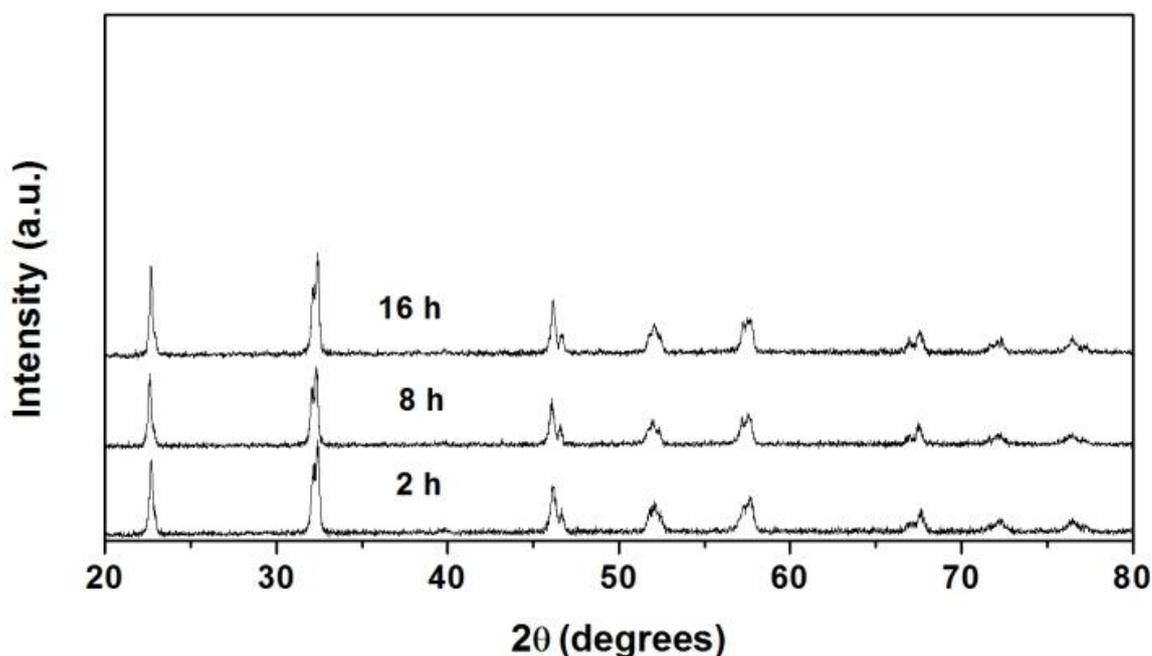
สัณฐานวิทยาของผง KNN แสดงในรูปที่ 9.2 การที่เพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้น ไม่มีผลจv ขนาดของอนุภาค การเปลี่ยนแปลงขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วงประมาณ 0.2-0.3 μm ลักษณะรูปร่าง และการกระจายตัวของผงทั้งหมดดูเหมือนว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงกับการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิแคลไซน์ ผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิแคลไซน์มีผลน้อยมากต่อโครงสร้างทางจุลภาคของผงที่ได้ และผงที่ได้ยังมีขนาดสม่ำเสมอ



รูปที่ 9.2 รูปถ่าย SEM ของผง KNN ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 400 °C และ (b) 700 °C

9.5 ผลการวิเคราะห์เฟสของเซรามิก KNN

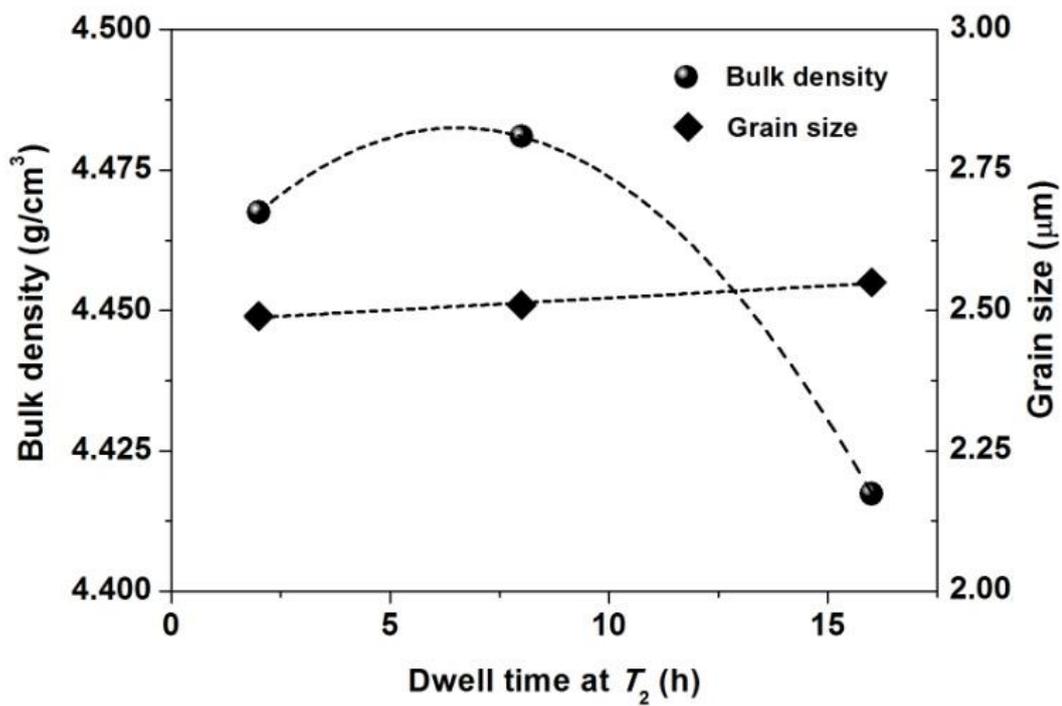
ในงานวิจัยนี้วิธีการเผาผนึกสองขั้นตอนนี้ได้มาใช้ในการเตรียมเซรามิก KNN นั่นคือขึ้นงานตัวอย่างถูกเผาผนึกที่ $T_1=1150$ °C ในเวลาอันสั้นและลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วไปที่ขั้นที่สอง $T_2=950$ °C เป็นเวลา 2 ถึง 16 h จากนั้นตามด้วยลดอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิห้อง รูปแบบ XRD ของเซรามิกที่เผาผนึกโดยวิธีการเผาผนึกสองขั้นตอนนี้แสดงในรูปที่ 9.3 ขึ้นงานตัวอย่างทุกชิ้นแสดงเฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ไม่พบเฟสแปลกปลอมเช่นเฟสของ $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ [12] ผลของ XRD เผยให้เห็นว่าขึ้นงานตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกเป็นสมมาตรออร์โทโรมบิกตามการเทียบกับข้อมูล JCPDF หมายเลข 01-071-0946 ผล XRD นี้สอดคล้องกับงานที่ทำโดย Fisher et al [13] ซึ่งได้สังเคราะห์ KNN โดยวิธีการปฏิกิริยาของแข็ง



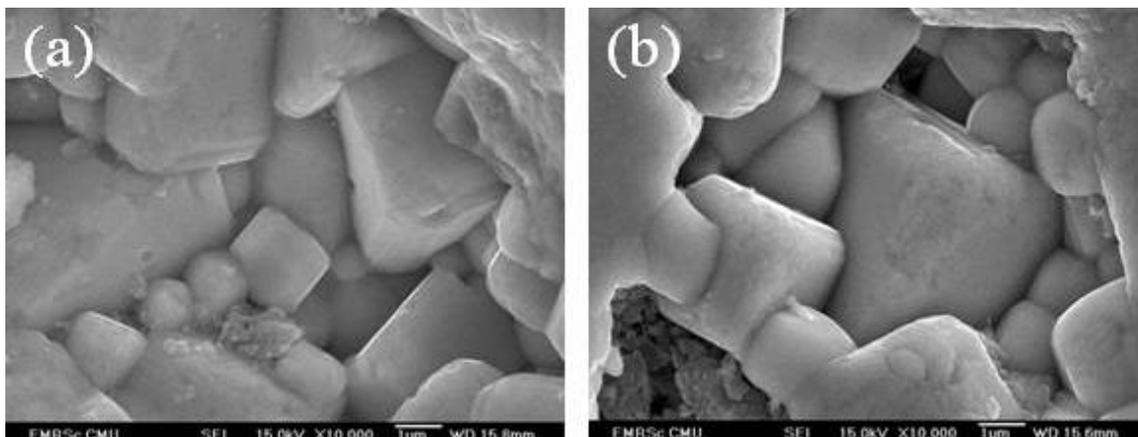
รูปที่ 9.3 รูปแบบ XRD ของเซรามิก KNN ที่เผาพูนึกโดยวิธีการเผาพูนึกสองชั้นตอน

9.6 ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นและโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก KNN

ค่าความหนาแน่นของเซรามิกตัวอย่างมีค่าอยู่ในช่วง 4.25-4.47 g/cm^3 โดยมีค่าสูงสุดคือ 4.47 g/cm^3 สำหรับชิ้นงานตัวอย่างที่แช่ 8 h ความหนาแน่นที่ต่ำลงของชิ้นงานตัวอย่างที่แช่ 16 h อาจเป็นผลเนื่องมาจากการที่แช่นานทำให้ K และ Na กลายเป็นไอมากขึ้น ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานตัวอย่างอยู่ในช่วง 2.5-2.6 μm แสดงในรูปที่ 9.4 การเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยของขนาดเกรนเมื่อเพิ่มเวลาในการแช่น่าจะเป็นผลเนื่องมาจากอุณหภูมิ T_2 ไม่สูงมากพอที่จะทำให้เกิดอัตราการเจริญเติบโตของเกรนที่มากขึ้น รูปถ่ายจุลภาคจาก SEM ของเซรามิก KNN แสดงในรูปที่ 9.5



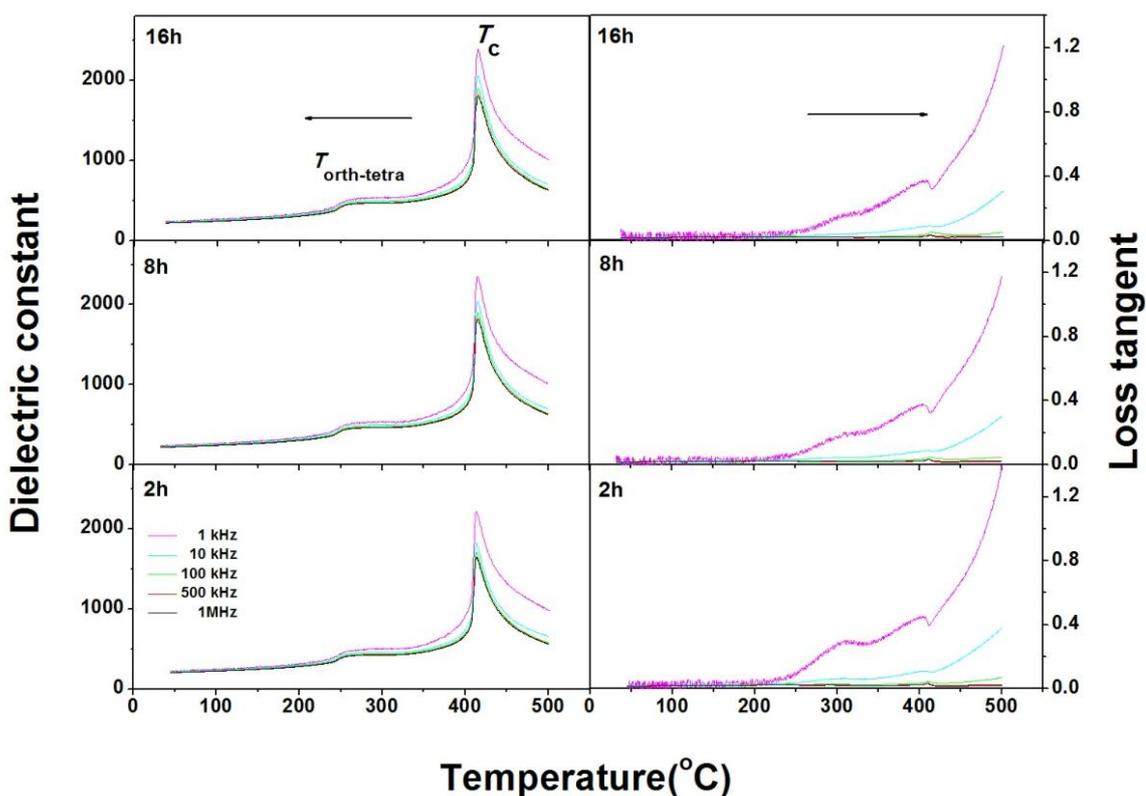
รูปที่ 9.4 ความหนาแน่นรวมและขนาดของเกรนซึ่งเป็นฟังก์ชันของเวลาในการแช่ของเซรามิก KNN ที่เตรียมโดยวิธีการเผาผนึกสองขั้นตอน



รูปที่ 9.5 รูปถ่ายทางจุลภาคของเซรามิก KNN ที่เตรียมโดยวิธีการเผาผนึกสองขั้นตอน (a) เวลาแช่ 2 h และ (b) เวลาแช่ 16 h

9.7 ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก KNN

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิแสดงในรูปที่ 9.6 ซึ่งงานตัวอย่างทุกชิ้นแสดงพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงของค่าไดอิเล็กทริกเพียงเล็กน้อยกับความถี่ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากออร์โทโรมบิกไปเป็นเทอร์โรโกนอลและเทอร์โรโกนอลไปเป็นคิวบิกพบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มเวลาในการแช่ โดยที่ค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดที่ T_c เพิ่มขึ้นจาก 2,200 ที่เวลาการแช่ 2 h จนถึง 2,400 ที่เวลาการแช่ 16 h และการสูญเสียไดอิเล็กทริกของทุกชิ้นงานตัวอย่างมีค่าต่ำกว่า 0.05 สำหรับที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 °C ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูงมีค่าค่อนข้างสูง มีข้อสังเกตที่ว่าค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของชิ้นงานตัวอย่างที่เวลาการแช่ 16 h มีค่าสูงกว่าชิ้นงานตัวอย่างอื่นๆ ผลที่ได้นี้อาจเป็นผลเนื่องจากเกิดของความบกพร่องในพนักที่มีเหตุมาจากเวลาในการแช่ที่นานขึ้น



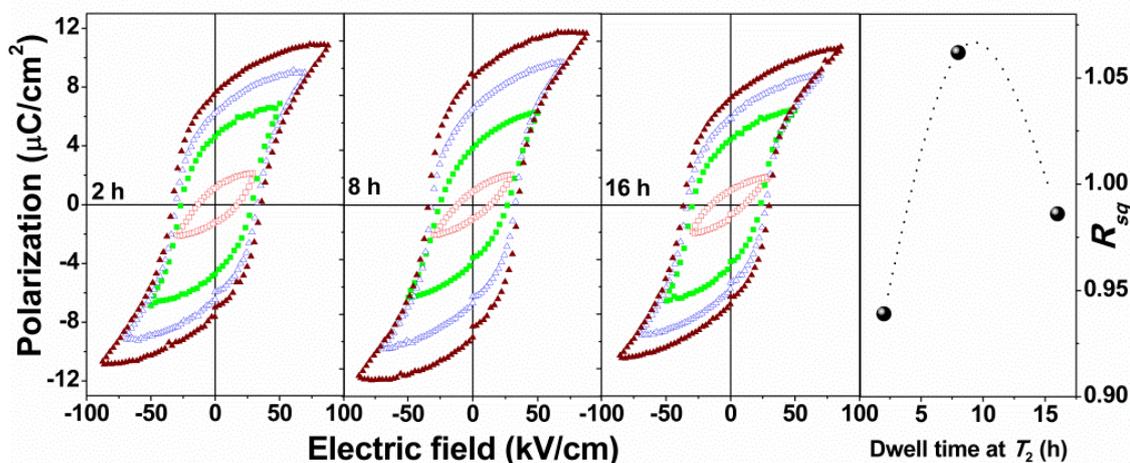
รูปที่ 9.6 สมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก KNN ที่เผาพนักโดยวิธีการเผาพนักสองขั้นตอน

9.8 ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก KNN

วงวนฮีสเทอรีซิสเฟอร์โรอิเล็กทริกถูกวัดโดยใช้วงจรเซอร์เยอร์-ทาวเวอร์ (Sawyer-Tower circuit) ที่อุณหภูมิห้อง วงวนฮีสเทอรีซิสของชิ้นงานตัวอย่างแสดงในรูปที่ 9.7 ทุกชิ้นงานตัวอย่างแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่ดูเหมือนว่าชิ้นงานตัวอย่างที่เวลาการแช่ 8 h แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีกว่า เพื่อเป็นการตรวจสอบพฤติกรรมฮีสเทอรีซิสเฟอร์โรอิเล็กทริก สมบัติความเป็นสี่เหลี่ยมของวงวนฮีสเทอรีซิส (R_{sq}) ซึ่งสามารถหาได้ว่าความสัมพันธ์จากสมการที่ 9.1

$$R_{sq} = \frac{P_r}{P_s} + \frac{P_{1.1Ec}}{P_r} \quad (9.1)$$

เมื่อ P_r คือโพลาริเซชันคงเหลือ P_s คือโพลาริเซชันอิ่มตัว และ $P_{1.1Ec}$ คือโพลาริเซชันที่สนามไฟฟ้าเท่ากับ 1.1 เท่าของสนามไฟฟ้าหักล้าง ค่า R_{sq} เป็นฟังก์ชันของเวลาในการแช่แสดงในรูปที่ 9.7 ซึ่งพบว่าชิ้นงานตัวอย่างที่เวลาการแช่ 8 h มีค่า R_{sq} สูงสุด ผลนี้อาจมีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นที่สูงของชิ้นงานตัวอย่างนี้



รูปที่ 9.7 ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้า ของเซรามิก KNN ที่เผาผนึกโดยวิธีการเผาผนึกสองขั้นตอน

9.9 บทสรุป

ในงานวิจัยนี้ วิธีการสังเคราะห์เกลือหลอมเหลวถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์ผง KNN เฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ของผงที่ผ่านการแคลไซน์ถูกสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิแคลไซน์ที่ต่ำที่ประมาณ 500 °C ผงที่ได้มีขนาดเล็กและสม่ำเสมอ เซรามิก KNN ได้ถูกเตรียมด้วยวิธีการเผาผนึกสองขั้นตอน โดยมีการปรับเวลาในการแช่ที่การเผาผนึกขั้นที่สอง เซรามิกทุกชิ้นที่ได้มีเฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ ซึ่งมีสมมาตรแบบออร์โทโรมบิก ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กตริกไปพาราอิเล็กตริกเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการแช่มากขึ้น ผลยังแสดงให้เห็นเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงกว่ามีผลทำให้มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริกที่ดีกว่าในการศึกษาเซรามิกระบบนี้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Guo Y., Kakimoto K., and Ohsato H.: Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett* 2004; 85: 4121-4123.
- [2] Park H-Y, Ahn C-W, Song H-C, Lee J-H, and Nahm S: Microstructure and piezoelectric properties of $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.05\text{BaTiO}_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* 2004; 89: 062906.
- [3] Jiang N., Fang B., Du Q. and Zhou L.: Effects of the second component on the structure and electrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{NbO}_3$ -based lead-free piezoelectric ceramics. *Ferroelectric* 2011; 413: 73-83.
- [4] Schiemer J., Liu Y., Carpenter M., and Withers R.: The effect of Ta doping on the phase transitions and the piezoelectric and ferroelectric properties of $\text{K}_{0.35}\text{Na}_{0.65}\text{NbO}_3$. *Ferroelectrics* 2012; 429: 95-102.
- [5] Hollenstein E., Davis M., Damjanovic D., and Setter N.: Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* 2005; 87: 182905.
- [6] Saito Y., and Takao H.: Synthesis of polycrystalline platelike KNbO_3 particles by the topochemical micro-crystal conversion method and fabrication of grain-oriented $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. *J. Euro. Ceram Soc.* 2007; 27: 4085-4092.
- [7] Lu C.-H., Lo S.-Y., and Lin H.-C.: Hydrothermal synthesis of nonlinear optical potassium niobate ceramic powder. *Mater Lett* 1998; 34: 172-176.
- [8] Lu C.-H., Lo S.-Y., and Wang Y.L.: Glycothermal preparation of potassium niobate ceramic particles under supercritical condition. *Mater. Lett.* 2002; 55: 121-125.
- [9] Bortolani F., and Dorey R. A., Molten salt synthesis of PZT powder for direct write inks. *J. Euro. Ceram. Soc.* 2010; 30: 2073–2079.

- [10] Wang X.-H., Deng X.-Y., Zhou H., Li L.-T., and Chen I.-W.: Bulk dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics prepared by novel pressureless two-step sintering method. *J. Electroceram.* 2008; 21: 230-233.
- [11] Ichiki M., Zhang L., Tanaka M., and Maeda R.: Electrical properties of piezoelectric sodium-potassium niobate. *J. Euro. Ceram. Soc.* 2004; 24: 1693-1697.
- [12] Acker J., Kungl H., and Hoffmann M. J.: Influence of Alkaline and Niobium Excess on Sintering and Microstructure of Sodium-Potassium Niobate (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃. *J. Am. Ceram.* 2010, 93:1270-1281.
- [13] Fisher J. G., Rout D., Moon K.-S., and Kang S.-J. L.: High-temperature X-ray diffraction and Raman spectroscopy study of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics sintered in oxidizing and reducing atmospheres. *Mater. Chem. Phys.* 2010; 120: 263-271.
- [14] Haertling G. H., and Zimmer W. J., Analysis of hot-pressing parameters for lead zirconate-lead titanate ceramics containing two atom percent bismuth. *J. Am. Ceram.* 1966; 45: 1084-1089.

บทที่ 10

สรุปผลงานวิจัย

งานวิจัยนี้สามารถสรุปผลออกเป็น 6 ส่วน ดังนี้

ส่วนที่ 1 จากการวิจัยเกี่ยวกับสมบัติทางไฟฟ้าและการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกระบบ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ พบว่า $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})^{4+}$ มีผลต่อสมบัติของเซรามิก $(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ในงานวิจัยนี้ โดยเซรามิกที่สังเคราะห์ขึ้นทั้งหมดมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก การเติม $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})^{4+}$ เพียงเล็กน้อย ($x = 0.05$) สร้างการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนต่อพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟส สารที่เติมยังสนับสนุนการเปลี่ยนเฟสในช่วงอุณหภูมิที่ค่อนข้างกว้างและมีการแพร่กระจายของไดอิเล็กทริกเทียบความถี่ (dielectric frequency dispersion) สมบัติไดอิเล็กทริกทวนาบีลิที่ได้ถูกปรับปรุงให้สูงขึ้นโดยการเติมสารเจือรวม และในส่วนของ การตรวจสอบเพื่อยืนยันการเปลี่ยนเฟสในช่วงอุณหภูมิที่ค่อนข้างกว้าง โดยสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก หลังจากการเจือรวม

ส่วนที่ 2 จากการวิจัยเกี่ยวกับผลของอุณหภูมิในการผลิตต่อสมบัติของเซรามิกที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูงในระบบสตรอนเชียมไอโรนไนโอเบต ($\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$) ผลจากการตรวจสอบสมบัติของผง และเซรามิก SFN ที่เตรียมด้วยเทคนิคแบบดั้งเดิมที่เผาด้วยอุณหภูมิแคลไซน์และเผาผืนิกต่าง ๆ การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการเผาผืนิกทำให้ได้ขนาดเกรนที่ใหญ่ขึ้นและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงขึ้น โดยที่ขึ้นงานตัวอย่างที่เผาผืนิกที่อุณหภูมิ 1300 °C ให้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุด อุณหภูมิการเผาผืนิกยังส่งผลต่อสมบัติความแข็ง โดยที่ค่าความแข็งเชื่อมโยงกับขนาดเกรน

ส่วนที่ 3 จากการวิจัยเกี่ยวกับสมบัติของเซรามิก $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BiAlO}_3$ พบว่าสมบัติของเซรามิก BNT-BA ที่เตรียมโดยวิธีการเผาผนึกแบบดั้งเดิมและแบบสองขั้นตอนนั้นถึงแม้ว่าชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีทั้งสองมีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์เฟสที่บริสุทธิ์และโครงสร้างทางจุลภาคที่เหมือนกัน แต่ชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนแสดงค่าความหนาแน่นรวมที่สูงกว่าเช่นเดียวกับระดับความเป็นผลึกที่สูงกว่า พฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสจากสมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นขึ้นกับวิธีการเตรียมเซรามิก และชิ้นงานที่เตรียมโดยวิธีการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีกว่า

ส่วนที่ 4 จากการวิจัยเกี่ยวกับสมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.82}\text{Sn}_{0.18})\text{O}_3$ ที่เตรียมโดยการเผาผนึกสองขั้นตอนนั้น พบว่าผลของเวลาการแช่ที่ขั้นที่สองของการเผาผนึกต่อสมบัติของเซรามิกที่ได้ศึกษา ทุกชิ้นงานตัวอย่างมีพฤติกรรมรีแลกเซอร์ซึ่งได้วิเคราะห์จากการวัดไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริก ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเพิ่มขึ้นตามเวลาในการแช่ ซึ่งสามารถมาแสดงได้ว่าการเพิ่มขึ้นของสมบัติไดอิเล็กทริกเกิดขึ้นเนื่องจากความหนาแน่นของชิ้นงานตัวอย่างที่ดีขึ้น

ส่วนที่ 5 จากการวิจัยเกี่ยวกับสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางกายภาพของเซรามิกปรับแต่งโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่เตรียมโดยการสังเคราะห์เกลือหลอมเหลว พบว่าวิธีเกลือหลอมเหลวช่วยลดอุณหภูมิการแคลไซน์ให้ได้ที่อุณหภูมิต่ำ ผงที่ได้จากการสังเคราะห์วิธีนี้มีขนาดเล็ก เซรามิก KNN-BS ที่ระดับการเติมสารส่วนเกินที่ได้ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิบัติของแข็งและสมบัติของเซรามิกที่ได้ถูกนำมาศึกษา ทุกชิ้นงานตัวอย่างแสดงเฟสเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ ซึ่งมีสมมาตรออร์โทโรมบิกที่อุณหภูมิห้อง ความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดของชิ้นงานตัวอย่างที่มีการเติมสารส่วนเกินมากกว่าจะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงกว่า ซึ่งสอดคล้องกับผลค่าความหนาแน่น สารส่วนเกินที่เติมเข้าไปยังทำให้การเลื่อนของอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส สารส่วนเกินยังช่วยปรับปรุงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกระบบนี้ด้วย

ส่วนที่ 6 จากการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์เซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมในโอเบตโดยวิธีการเผาผนึกสองขั้นตอนร่วมกับการสังเคราะห์โดยวิธีเกลือหลอมเหลว วิธีการสังเคราะห์เกลือหลอมเหลวถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์ผง KNN พบว่าเฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ของผงที่ผ่านการแคลไซน์ถูกสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิแคลไซน์ที่ต่ำที่ประมาณ 500 °C ผงที่ได้มีขนาดเล็กและสม่ำเสมอ เซรามิก KNN ได้ถูกเตรียมด้วยวิธีการเผาผนึกสองขั้นตอน โดยมีการปรับเวลาในการแช่ที่การเผาผนึกขั้นที่สอง เซรามิกทุกชั้นที่ได้มีเฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ซึ่งมีสมมาตรแบบออร์โทโรมบิก ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กตริกไปพาราอิเล็กตริกเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการแช่มากขึ้น และยังแสดงให้เห็นเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงกว่ามีผลทำให้มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริกที่ดีกว่าในการศึกษาเซรามิกระบบนี้

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุน

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

1. C. Kruea-In and G. Rujijanagul. : Electrical properties and phase transition of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ceramics. *Materials Research Bulletin*. (2015) 69 : 36-40.
2. C. Kruea-In, W. Udsah, S. Eitssayeam, K. Pengpat and G. Rujijanagul. : Influence of Processing Temperature on Properties of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ High Dielectric Ceramics. *Ferroelectrics*. (2013) 456 : 128-133.
3. S. Manotham, C. Kruea-In and G. Rujijanagul. : Properties of $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BiAlO}_3$ Ceramics Prepared by Two Steps Sintering Technique. *Ferroelectrics*. (2014) 458 : 152-157.
4. C. Kruea-In, S. Bakethaisong and G. Rujijanagul. : Dielectric and Ferroelectric Properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.82}\text{Sn}_{0.18})\text{O}_3$ Ceramics Prepared by Two-Steps Sintering. *Ferroelectrics*. (2013) 457 : 131-136.
5. C. Kruea-In, T. Monmakhan and G. Rujijanagul. : Electrical and Physical Properties of Modified Potassium Sodium Niobate Ceramics Prepared by Molten Salt Synthesis. *Ferroelectrics*. (2013) 452 : 69-75.
6. N. Lartcumfu, C. Kruea-In, N. Tawichai and G. Rujijanagul. : Fabrication of Sodium Potassium Niobate Ceramics by Two Step Sintering Assisted Molten Salts Synthesis. *Ferroelectrics*. (2013) 456 : 14-20.

การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการนานาชาติ

1. นำเสนอผลงานเรื่อง “Dielectric and ferroelectric properties of $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ binary solid-solution” ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ “The 2nd international conference on advanced electromaterials (ICAE2013)” ณ ประเทศเกาหลีใต้ ระหว่างวันที่ 12-15 พฤศจิกายน พ.ศ. 2556
2. นำเสนอผลงานเรื่อง “Electrical properties and phase transition of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ceramics” ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ “International symposium on advanced functional materials (ISAFM2014)” ณ ประเทศมาเลเซีย ระหว่างวันที่ 1-2 สิงหาคม พ.ศ.2557

ภาคผนวก



Electrical properties and phase transition of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ceramics



C. Kruea-In^a, G. Rujijanagul^{b,*}

^a Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Thailand

^b Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 9 January 2015

Keywords:

- A. Ceramics
- B. Phase transition
- D. Ferroelectricity
- D. Dielectric properties

ABSTRACT

In this work, properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ceramics with $0.00 \leq x \leq 0.07$ were investigated. The ceramics were fabricated by a solid state reaction technique. X-ray diffraction analysis indicated that all samples exhibited single phase perovskite. Examination of the dielectric spectra revealed that the Fe and Ta additives promoted a diffuse phase transition, and the two phase transition temperatures, as observed in the dielectric curve of pure $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$, merged into a single phase transition temperature for higher x concentrations. The transformation was confirmed by ferroelectric measurements. In addition, the doped ceramics exhibited high relative dielectric tunability, especially for higher x concentration samples.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Recently, much attention has been paid to barium zirconate titanate ($\text{Ba}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$, BZTs) based ceramics due to their interesting properties such as high dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties [1–15]. These materials also show very high dielectric tunability for some compositions e.g., ($y = 0.35$) [4]. BZTs can be formed by replacement of Ti^{4+} by Zr^{4+} in the B-site of the BaTiO_3 lattice. BZTs ceramics with $y = 0.05 - 0.08$ exhibit high dielectric constants ($\epsilon > 13,000$) with low loss tangent ($\tan \delta < 0.05$) [5,6]. For BZTs compositions of $0 \leq y < 0.15$, phase transition temperatures occur for rhombohedral to orthorhombic (T_1), orthorhombic to tetragonal (T_2), and tetragonal to cubic (T_c). Phase transitions are strongly dependent on the amount of Zr. When the Zr concentration is ~ 15 at.%, the three phase transition temperatures merged into a single diffuse phase transition [7]. Although BZTs ceramics show many good properties, procedures for improving the electrical properties for these ceramics have been proposed. Many researchers have reported that solid-solutions between BZTs and other materials showed many interesting properties. For example, Jha et al. reported that the $\text{BaZr}_{0.025}\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3$ - BiFeO_3 system exhibited a relaxor multiferroic [8] and Liu and Ren found that the $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$ - $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ system showed a very high piezoelectric coefficient as a lead free piezoelectric ceramic [9]. The effects of dopants and additives on the properties of BZTs, such as

Nb [10], Yb [11], ZnO [12], CuO [13], and B_2O_3 [14] have also been investigated. In the present work, we report on the effects of co-doped Fe and Ta ($(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})^{4+}$) on the properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ceramics. $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ceramics of composition $0.00 \leq x \leq 0.07$ were fabricated for the first time, to our knowledge. Many interesting properties of the co-doped ceramics were observed.

2. Experimental

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ (BZTFT_x) ceramics were fabricated by a conventional solid state reaction technique with x in the range between $0.00 \leq x \leq 0.07$. The starting raw metal oxides of BaCO_3 ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), TiO_2 (99–100.5%, Sigma-Aldrich), ZrO_2 (99%, Riedel de haën), Fe_2O_3 ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), and Ta_2O_5 (99%, Sigma-Aldrich) as powders were weighed and prepared following the stoichiometric formula of this system. The starting powders were mixed in isopropanol using yttria stabilized zirconia balls as the grinding media for 24 h. The mixed powders were calcined at 1250°C for 4 h. Sintering was performed at 1450°C for 4 h. The bulk density of the sintered samples was measured by the Archimedes' method using distilled water as the fluid medium. Phase formation was determined using an X-ray diffraction technique (XRD) by a Rigaku diffractometer (MiniflexII) with a step size of 0.015° , time per step 0.06 s, and scanned for a 2θ range from 20 – 80° . The microstructures were studied using a scanning electron microscope (JSM-IT300, JEOL). For the electrical measurements, silver electrodes were applied on both sides of the pellets which had been ground to a thickness of 1.0 mm. The

* Corresponding author. Tel.: +66 5394 3376; fax: +66 5335 7512.
E-mail address: rujijanagul@yahoo.com (G. Rujijanagul).

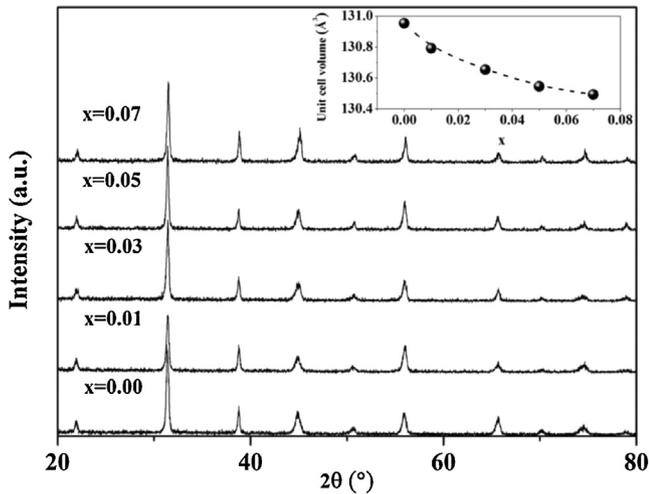


Fig. 1. XRD patterns of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ceramics. (Inset: unit cell volume vs. x).

dielectric properties were measured by using a LCR meter (Model E4980A, Agilent Technologies, USA) which was combined with a heating-cooling system (Hart scientific model 7340, A Fluke company) at a heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. The ferroelectric properties were examined using a ferroelectric test system at a frequency of 1 Hz. (model P-WS, Radiant Technology, Inc. USA)

3. Results and discussion

3.1. Phase formation and microstructure

The XRD patterns of the $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ceramics are displayed in Fig. 1. All samples exhibited a pure perovskite phase with no secondary phases present within the detection limits of the equipment. This result indicates that this material is stable with easy synthesis by a conventional technique. For the unmodified samples, the present XRD result agrees with the data for $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ prepared by Jarupoom et al. [15] and the International Centre for Diffraction Data (ICDD) file no. 01-081-2198. Although there are conflicting reports for the crystal data of BZTs ceramics [16–18], our XRD analysis indicated that the symmetry of the samples was orthorhombic. Unit cell volume of the samples, calculated based on orthorhombic symmetry and using an X-pert high score plus program for determining unit cell parameter, decreased from 130.95 \AA^3 for the unmodified samples to 130.49 \AA^3 for the $x = 0.07$ samples (inset of Fig. 1). The change in unit cell volume indicates that crystal structure of the solid solution was distorted from the pure $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ crystal.

Data for bulk density of the studied samples is presented in Table 1. The bulk density value changed slightly with the increased co-doped concentration where the bulk density was in the range of $5.80\text{--}5.87 \text{ g/cm}^3$. Selected surfaces of the ceramics are displayed in

Table 1

The bulk density and average grain size of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ceramics.

x Concentration	Bulk density (g/cm^3)	Average grain size (μm)
$x = 0.00$	5.80	78.7
$x = 0.01$	5.83	79.4
$x = 0.03$	5.84	81.5
$x = 0.05$	5.85	81.9
$x = 0.07$	5.87	83.1

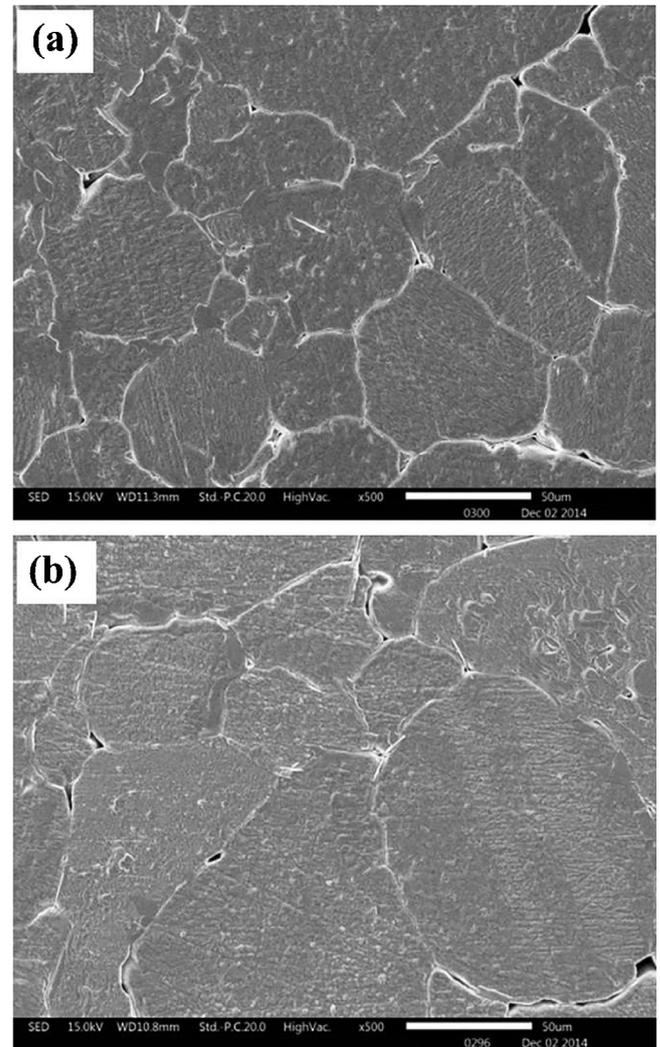


Fig. 2. SEM images of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ceramics (a) $x = 0.00$ and (b) $x = 0.07$

Fig. 2. All samples presented coarse grains where the grain size was in the range of $78.7\text{--}83.1 \mu\text{m}$. The values of average grain size are also listed in Table 1. A slight increase in average grain size was observed after adding the additives. The slight changes in density and grain size are probably due to the low concentration of additives. However, this small amount could affect the dielectric, ferroelectric and dielectric tunability properties which will be discussed in next parts.

3.2. Dielectric temperature dependence and phase transition behavior

Fig. 3(a) illustrates the characteristic temperature and frequency dependence of the dielectric constant for $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ceramics. The sharp dielectric peak at T_m for the unmodified samples transforms to a diffuse phase transition for higher x concentration samples. It should be noted that the $x > 0.03$ samples presented a pronounced frequency dependence of the dielectric constant, while the frequency dispersion for $x \leq 0.03$ samples was not as strong. Loss tangent ($\tan \delta$) versus temperature at various frequencies and x concentrations is presented in Fig. 3(b). Values of $\tan \delta$ for the unmodified ceramic agreed well with the work done by Yu et al. for $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ [7]. The $\tan \delta$ exhibited a frequency dependence and the degree of frequency dependence tended to increase with x concentration. This result agrees with the dielectric constant result. It should be

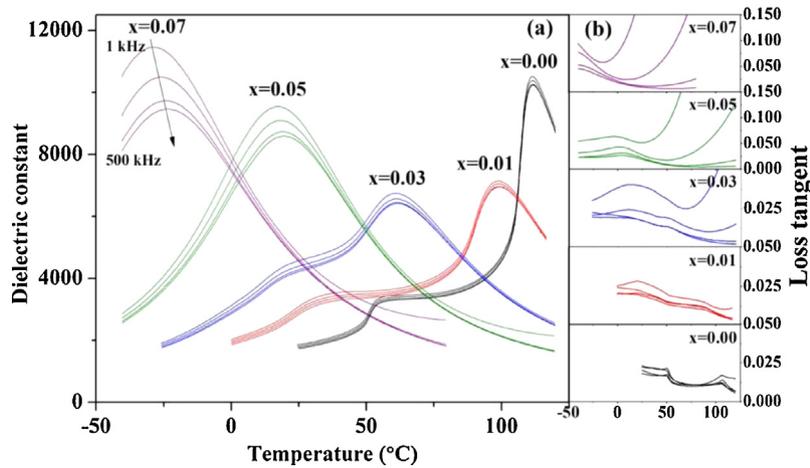


Fig. 3. Dielectric properties as a function of temperature for $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ceramics: (a) dielectric constant and (b) loss tangent.

noted that the measured $\tan \delta$ values were lower than 0.028 for $x \leq 0.01$ samples.

To check the degree of broadening of the dielectric curve, the diffusiveness parameter (δ) of the phase transition for the studied samples was determined by using the following expression [19]:

$$\frac{\varepsilon_{r,\max}}{\varepsilon_r} = \exp\left[\frac{(T - T_m)^2}{2\delta^2}\right] \quad (1)$$

where $\varepsilon_{r,\max}$ is the maximum value of the relative dielectric constant at $T = T_m$, ε_r is the dielectric constant, and δ is the diffusiveness parameter of the transition. The value of δ can be determined from the $\ln(\varepsilon_m/\varepsilon_r)$ versus $(T - T_m)^2$ curve. This value is valid for $\varepsilon_m/\varepsilon_r < 1.5$, as clarified by Pilgrim et al. [19]. The δ values of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ceramics are shown in Fig. 4(a). Generally, the value of δ depends on many factors such as composition and structure of materials. In the present work, the δ value increased with increasing fraction of x . The lower value δ for the unmodified samples can be attributed to the ferroelectric nature of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$. With increasing fraction of x , however, the diffuse phase transition in $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ceramics increased. This may be due to the substitution of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})^{4+}$ for $(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})^{4+}$ which can decrease the size of the local polar domains. Furthermore, compositional fluctuation may occur after doping. This may produce different local transition temperatures [20,21] which contribute to the diffuse phase transition for higher x concentration samples. Generally, grain size is an important factor that affects the dielectric constant behavior of BaTiO_3 based ceramics [22–24]. Cai et al. [23] proposed that ferroelectric properties of $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ ceramics depend on the grain size of their ceramics. Tang et al. [24] reported that the dielectric constant–temperature curve for coarse-grained of $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ ceramic presented a sharp phase transition peak (for ferroelectric to paraelectric phase transition) while the dielectric constant curves for medium- and fine-grained samples showed diffuse phase transition characteristics. For our present work, however, the grain size increased slightly with increasing dopant concentration. Therefore, grain size may have less contribution for the transition behavior for this work.

It should be noted that two phase transition peaks were clearly observed for the unmodified sample. The transition temperatures as observed for the unmodified samples are close to previous works [25,26]. These peaks correspond to the orthorhombic to tetragonal ($T_2 \sim 20\text{--}54^\circ\text{C}$) and tetragonal to cubic ($T_m \sim 60\text{--}110^\circ\text{C}$) phase transitions. Furthermore, the transition temperature at T_m can be associate with a transformation from ferroelectric state to

paraelectric state [25,26]. However, the two phase transition temperatures merged into a single phase transition temperature for the $x \geq 0.05$ samples (below room temperature).

Based on the results of X-ray diffraction and dielectric spectroscopy, the phase diagram of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$

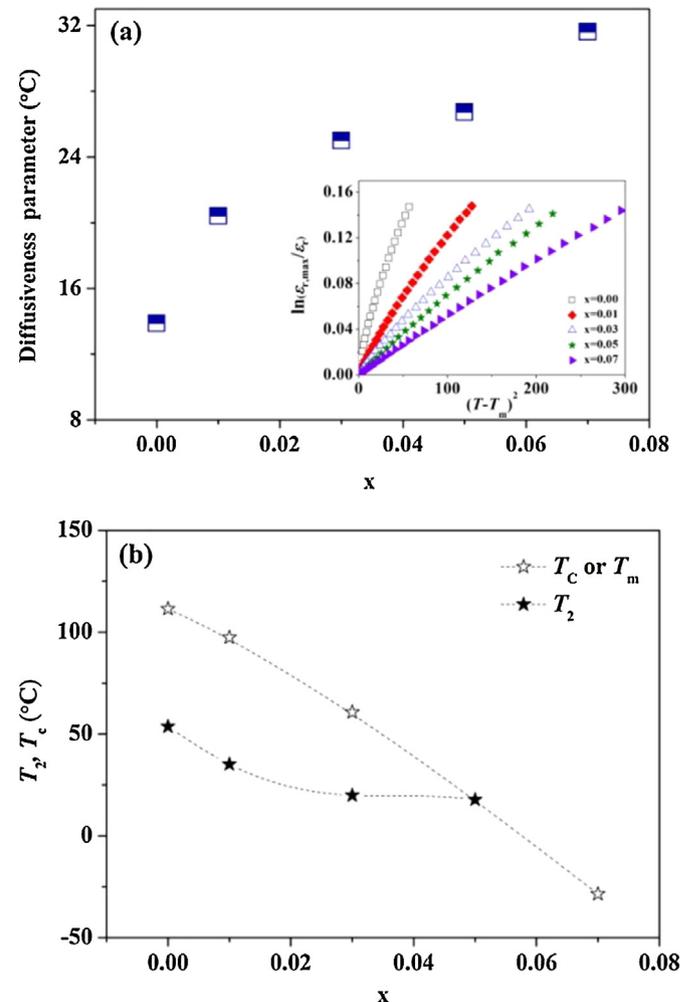


Fig. 4. (a) Value of diffusiveness with respect to x concentration for $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ceramics where $x = 0.00\text{--}0.07$ (inset: $\ln(\varepsilon_m/\varepsilon_r)$ vs. $(T - T_m)^2$) and (b) proposed phase diagram of the studied ceramics.

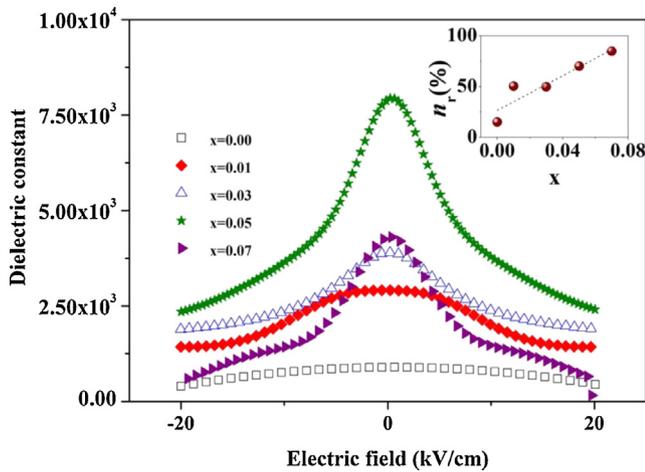


Fig. 5. Dielectric constant-electric field curves at room temperature of the samples (inset: n_r vs. x).

(where $0.00 \leq x \leq 0.07$) has been established as shown in Fig. 4(b). The transition temperature for ferroelectric state to paraelectric state (T_c and T_m) decreased approximately linearly with x , from 110°C for the unmodified samples to -29°C for the $x=0.07$ samples. The transition temperature at T_2 also decreased with x but it merged with T_c at $x=0.05$. This indicates that there was a large change in transition temperatures after doping, suggesting that a small amount of the additives has a strong effect on the phase transition of the studied ceramics.

3.3. Dielectric tunability study

It is suggested from the literature that some compositions of BZTs exhibits very high dielectric tunability [4]. In the present work, the effect of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})^{4+}$ substitution on the tunability of the ceramic was therefore investigated. The dielectric constants versus electric field curves at room temperature are shown in Fig. 5. Generally, the

relative tunability (n_r) is assigned to be the ratio of the change in dielectric constant between the results after an electric field is applied ($\varepsilon_r(E)$) to the zero field ($\varepsilon_r(0)$), as seen in Eq. (2) [27].

$$n_r(\%) = \left(\frac{\varepsilon_r(0) - \varepsilon_r(E)}{\varepsilon_r(0)} \right) \times 100 \quad (2)$$

In the present work, the $\varepsilon(E)$ values were measured at $E=20$ kV/cm. The plot of n_r as a function of x concentration is illustrated in the inset of Fig. 5. The n_r value for the unmodified samples ($\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$) was 15% which was lower than previous work for $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$ (44%) [4] due to the composition of our samples was different from the previous work. However, the n_r value increased with x concentration. It should be noted that the n_r value for the $x=0.07$ sample was 85% which is quite high for dielectric tunability materials. Maiti et al. [4] suggested that ratio of Zr and Ti in $\text{Ba}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ has a strong effect on the dielectric tunability. In the present work, the obtained data indicated that the dielectric tunability was affected by the amount of Zr/Ti, i.e., the n_r value increased with decreasing amount of Zr/Ti (increasing in x). This may be due to the additives which produced a transformation from polar domains to polar nanodomains in the samples. The polar nanodomains were proposed to have a contribution to increase the dielectric tunability due to they can be re-oriented and transformed into ferroelectric state under the applied fields [28]. Tang et al. suggested that grain size was an important factor that affects the dielectric tunability of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ceramics, i.e., a coarse grain produced higher dielectric tunability. However, the slight increase in grain size with dopant concentration for our present work suggests that grain size may have a low contribution to the increasing of relative dielectric tunability for the higher concentration doping samples.

3.4. Ferroelectric properties

Polarization hysteresis measurements were employed for $x=0.00-0.07$ compositions. The measurement was performed

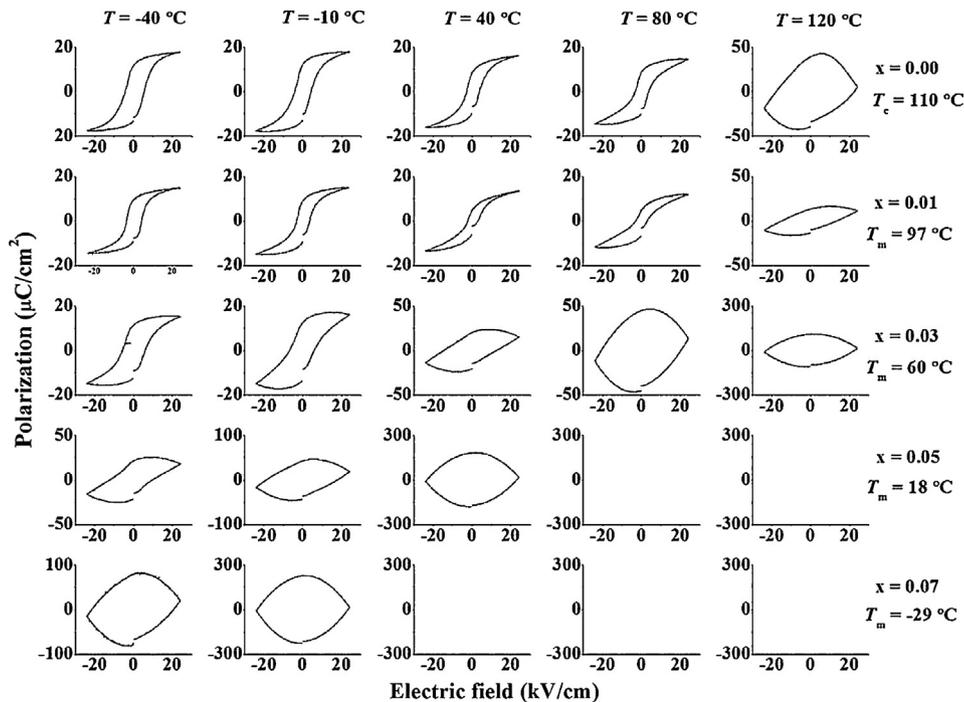


Fig. 6. P - E hysteresis loops at different temperatures for $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ceramics.

over the temperature range from -40 to 120°C , across the transition temperature for each sample. However, the hysteresis loop could not be obtained at some conditions due to a breakdown problem (blank graph). This may be due to the existence of multi-valence of Fe ions and oxygen vacancies which often occur in many Fe containing compounds [29]. The hysteresis loops (P - E loops) for the studied ceramics are presented in Fig. 6. The hysteresis results agreed with the dielectric results for the transformation from the ferroelectric to the paraelectric state at T_c (or T_m). For $x < 0.05$ composition, the P - E plots showed a typical square loop at temperature below T_c . For the $x=0.01$ and 0.03 ceramics, lossy capacitor loops (banana or rugby like loops) were observed at temperatures $>T_c$. For $x \geq 0.05$ ceramics, all hysteresis loops deformed from the typical hysteresis loop for ferroelectric materials, i.e., they presented slanted and distorted hysteresis loop. This can be attributed to the $x \geq 0.05$ samples having higher loss tangent or conductivity, compared with the unmodified sample (Fig. 3(b)), which may be due to the additives producing a polaron hopping mechanism.

4. Conclusion

Effects of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})^{4+}$ on the properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ceramics were investigated. All fabricated ceramics presented pure phase perovskite with orthorhombic symmetry. Small amount of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})^{4+}$ additive ($x=0.05$) produced the most obvious change in the phase transition behavior. The additive also promoted diffuse phase transition and dielectric frequency dispersion. The relative dielectric tunability could be improved by the additive. In addition, ferroelectric examination confirmed the presence of a diffuse phase transition after doping.

Acknowledgements

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF) (Grant No. MRG5680137), Office of the Higher Education

Commission (OCHE) Thailand, the National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, Faculty of Science, Chiang Mai University, and Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University.

Reference

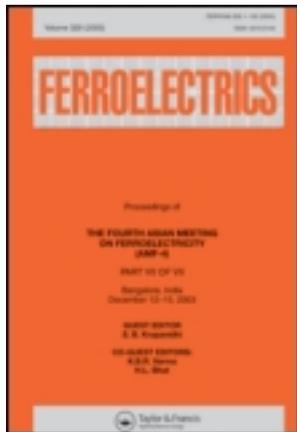
- [1] Q. Xu, D. Zhan, D.P. Huang, H.X. Liu, W. Chen, F. Zang, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 1674.
- [2] P. Ren, H. Fan, X. Wang, X. Tan, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 2308.
- [3] C. Kruea-In, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 2859.
- [4] T. Maiti, R. Guo, A.S. Bhalla, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 182901.
- [5] Z. Yu, R. Guo, A.S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 410.
- [6] S.J. Kuang, X.G. Tang, L.Y. Li, Y.P. Jiang, O.X. Liu, *Scripta Mater.* 61 (2009) 68.
- [7] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, *Mater. Lett.* 61 (2007) 326.
- [8] P.A. Jha, P.K. Jha, A.K. Jha, R.K. Dwivedi, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 101.
- [9] W. Liu, X. Ren, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 257602.
- [10] W. Cao, J. Xiong, J. Sun, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 338.
- [11] Y. Wang, L. Li, J. Qi, Z. Gui, *Ceram. Int.* 28 (2002) 657.
- [12] Y. Wang, L. Li, J. Qi, Z. Gui, *Mater. Chem. Phys.* 76 (2002) 250.
- [13] P. Zheng, J.L. Zhang, S.F. Shao, Y.Q. Tan, C.L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 032902.
- [14] P. Jarupoom, K. Pengpat, G. Rujijanagul, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 557.
- [15] P. Jarupoom, G. Rujijanagul, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 027018.
- [16] P.S. Dobal, A. Dixit, R.S. Katiyara, Z. Yu, R. Guo, A.S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 8085.
- [17] S. Sen, R.N.P. Choudhary, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 15 (2004) 671.
- [18] S.J. Kuang, X.G. Tang, J.B. Wu, Y.P. Jiang, Q.X. Liu, *Mater. Sci. Forum* 687 (2011) 354.
- [19] S.M. Pilgrim, A.E. Sutherland, S.R. Winzer, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 3122.
- [20] P.V. Divya, V. Kumar, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 472.
- [21] N. Tawichai, U. Intatha, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, *Phase Transitions* 83 (2010) 55.
- [22] N. Phungjitt, P. Panya, T. Bongkarn, N. Vittayakorn, *Funct. Mater. Lett.* 2 (2009) 169.
- [23] W. Cai, C. Fu, J. Gao, H. Chen, *J. Alloy. Compd.* 480 (2009) 870.
- [24] X.G. Tang, J. Wang, X.X. Wang, H.L.W. Chan, *Solid State Commun.* 131 (2004) 163.
- [25] N. Nanakorn, P. Jalupoom, N. Vaneesorn, A. Thanaboonsombut, *Ceram. Int.* 34 (2008) 779.
- [26] S. Mahajan, D. Haridas, K. Sreenivas, O.P. Thakur, C. Prakash, *Mater. Lett.* 97 (2013) 40.
- [27] J. Venkatesh, V. Sherman, N. Setter, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 3397.
- [28] B. Peng, H. Fan, Q. Li, Q. Zhang, *J. Alloy. Compd.* 549 (2013) 283.
- [29] Z. Dai, Y. Akishige, *Funct. Mater. Lett.* 7 (2014) 1350074.

This article was downloaded by: [Chatchai Kruea-In]

On: 11 December 2013, At: 00:18

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gfer20>

Influence of Processing Temperature on Properties of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ High Dielectric Ceramics

Chatchai Kruea-In^a, Watcharapong Udsah^b, Sukum Eitssayeam^b, Kamonpan Pengpat^b & Gobwute Rujijanagul^{b,c}

^a Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Chiang Mai, 50300, Thailand

^b Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

^c Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

Published online: 09 Dec 2013.

To cite this article: Chatchai Kruea-In, Watcharapong Udsah, Sukum Eitssayeam, Kamonpan Pengpat & Gobwute Rujijanagul (2013) Influence of Processing Temperature on Properties of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ High Dielectric Ceramics, *Ferroelectrics*, 456:1, 128-133, DOI: [10.1080/00150193.2013.846709](https://doi.org/10.1080/00150193.2013.846709)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2013.846709>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms &

Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Influence of Processing Temperature on Properties of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ High Dielectric Ceramics

CHATCHAI KRUEA-IN,¹ WATCHARAPONG UDSAHA,²
SUKUM EITSSAYEAM,² KAMONPAN PENGPAT,²
AND GOBWUTE RUJJANAGUL^{2,3,*}

¹Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Chiang Mai 50300, Thailand

²Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

³Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Influence of processing parameters, calcination and sintering temperatures, on the properties of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ samples were investigated. The $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics were fabricated by a solid-state reaction method. X-ray diffraction analysis revealed that pure perovskite phase of SFN powders was observed for the calcination temperatures $\geq 1000^\circ\text{C}$. However, all SFN ceramics showed the pure perovskite phase. Average grain size increased with increasing sintering temperature, where the hardness value was related with grain size. The dielectric properties examination indicated that increase of the sintering temperature is effective in improving dielectric constant of the SFN ceramics.

Keywords Dielectric properties; high dielectric ceramics; mechanical property

1. Introduction

Recently, there is intense research on developments of lead free dielectric materials due to the environmental concern and potential use in electronic devices. For high- k capacitance applications, the giant dielectric constant materials including $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and some complex perovskite materials containing Fe have been attracted great attention from many researchers [1, 2]. The synthesized giant dielectric constant materials such as $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BFN), $\text{BaFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (BFT), and $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (SFN) [3–5] have been widely investigated due to their properties which are suitable for technological applications. Among these materials, SFN has attracted considerable interest due to its high dielectric constant (10^3 – 10^4) over a broad temperature, and high dielectric relaxation response [6]. However, it is known that the properties of many ceramics are also influenced by processing parameter such as heat treatment conditions. Therefore, various fabrication techniques and processing parameters have been proposed such as rapid-rate sintering, rate-controlled sintering and optimized dwell time etc. [7, 8]. The optimized sintering temperature is one of important

Received December 11, 2012; in final form March 14, 2013.

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

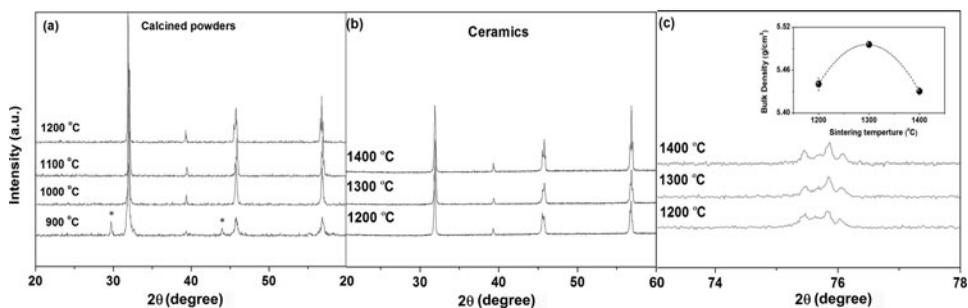


Figure 1. (a, b) X-ray diffraction patterns of SFN powders and ceramics, (c) X-ray diffraction patterns of SFN ceramics at 72°-78° and the inset is ceramic density vs. sintering temperature.

processing parameter since it can produce a high ceramic density and homogeneous grain growth which result in good electrical and mechanical properties. In present work, we report our study on the influence of processing temperature such as calcination and sintering temperature on properties of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ high dielectric ceramics.

2. Experimental

Polycrystalline of SFN ceramics were prepared via the conventional mixed oxide method. High purity metal oxides of Sr_2CO_3 , Fe_2O_3 , and Nb_2O_5 were weighed following stoichiometric formula of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$. The starting powders were then mixed and ball-milled in isopropanol for 24 h using yttria stabilized zirconia ball as a grinding media. After mixing, the slurry was dried, sieved and calcined at 3 h for 1100 °C. An organic binder, polyvinyl alcohol, was added into the calcined SFN powders and then ball-milled in isopropanol for 24 h. This slurry was dried and sieved to form a homogeneous powder and then was pressed at 150 MPa into 10 mm diameter pellets by uniaxial pressing using a stainless steel die. The obtained pellets were sintered between 1200 °C and 1400 °C in an electric furnace under air atmosphere for 3 h. The density of the sintered samples was measured by Archimedes method using distilled water as a fluid medium. Phase formation of the sintered samples was characterized using the X-ray diffraction (XRD) technique. The morphology of the samples was investigated using a scanning electron microscope (SEM). For the electrical measurement, silver paste electrode was applied to both sides of the samples. The dielectric properties were determined with various frequency and temperatures using a LCR meter. Vickers hardness measurement was performed on polished surface using a microhardness tester.

3. Results and Discussion

XRD patterns of the calcined powders are illustrated in Fig. 1. A perovskite phase was observed for all powder samples. However at a lower calcination temperature (such as 900 °C), peaks of second phase were found (as indicates by “*” in the Fig. 1(a)). The second phase was determined as $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, according to JCPDF No. 01-083-0132. In this work, the 1000 °C powder was selected for the sintering. XRD patterns of the SFN ceramics sintered at different temperatures are shown in Fig. 1(b). All ceramics showed a pure phase perovskite. Further, splitting of XRD peaks such as (332), (240), and (116)

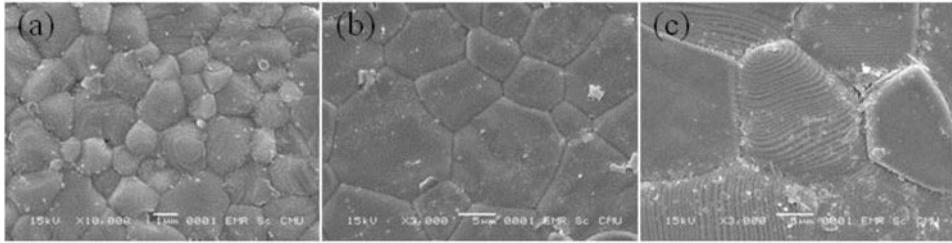


Figure 2. SEM micrographs of SFN ceramics sintered at (a) 1200, (b) 1300, and (c) 1400°C.

peaks at $2\theta \sim 75\text{--}77^\circ$ were clearly found (Fig. 1(c)). This result indicates that the samples exhibited an orthorhombic symmetry. The XRD analysis was carried based on JCPDS file No. 01-070-5965. The orthorhombic symmetry in SFN was also reported by Liu *et al.* [6].

Density as a function of sintering temperature is shown in the inset of Fig. 1(c). The density increased with increasing sintering temperature up to 1300°C and then decreased for higher sintering temperature. The decrease in density value for the 1400°C sample may be due to a formation of close pores in the sample after sintering at high temperature. Further, sintering at higher temperature may produce many defects in the ceramics. Fig. 2 displays surfaces of the SFN ceramics sintered at different sintering temperatures. All samples look quite dense. The higher sintering temperature produced a notable increase in grain size (Fig. 2 and 5). Average grain size, as calculated by an intercept method, increased with increasing sintering temperature. This increasing can be explained by the

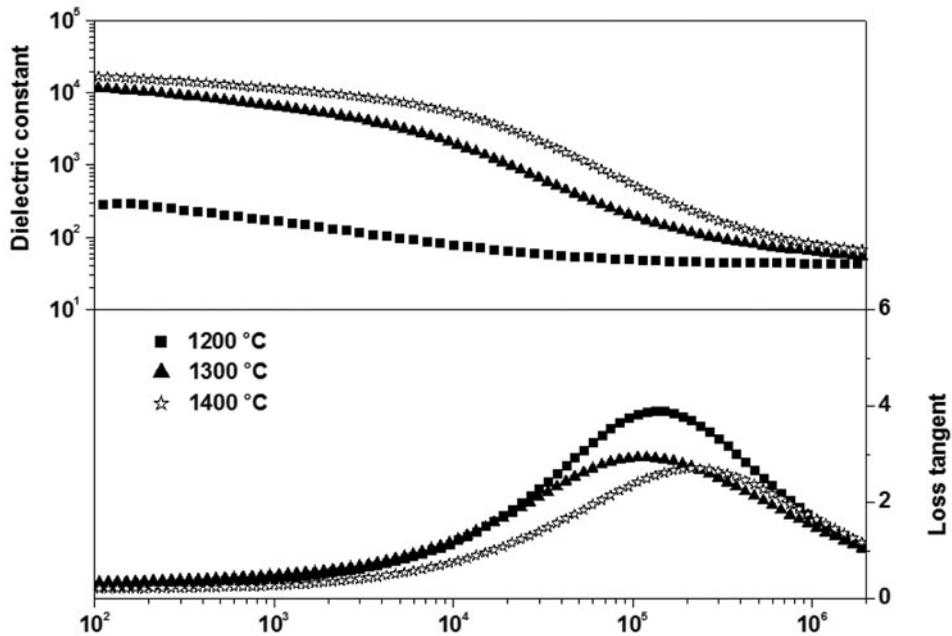


Figure 3. Frequency dependence of dielectric constant and loss tangent for the SFN ceramics measured at room temperature.

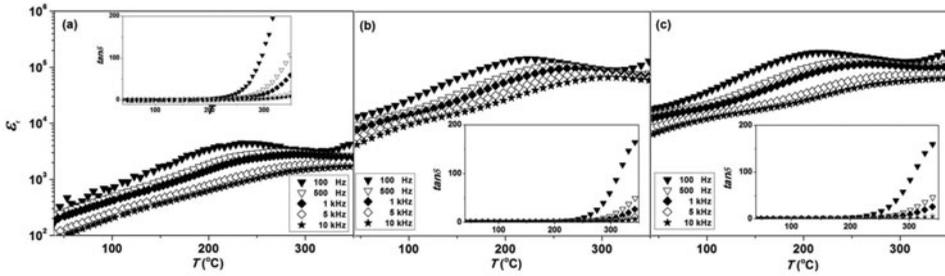


Figure 4. Dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan \delta$) versus temperature for the SFN ceramics sintered with different sintering temperatures. Inset shows loss tangent versus temperature for the SFN ceramics.

phenomenological kinetic grain growth equation expressed as

$$\log G = \frac{1}{n} \log t + \frac{1}{n} \left[\log K_0 - 0.434 \frac{Q}{RT} \right] \quad (1)$$

where G is the average grain size at the time, n is the kinetic grain growth exponent, K_0 is a constant, Q is the activation energy, R is the gas constant, and T is the absolute temperature. In the present work, rapidly grain growth was observed for the samples sintered with temperatures $> 1200^\circ\text{C}$.

Figure 3 illustrates the dielectric constant as a function of frequency for the SFN ceramic samples. All samples exhibited a dielectric-frequency dependent. The samples also exhibited higher dielectric constants at lower frequencies due to the presence of different types of polarizations, such as interfacial, dipolar, atomic, ionic, electronic contribution in the material. However, the dielectric constant of the samples decreased with increasing frequency. This may be due to some polarizations as suggested above may have less contribution. Fig. 3 also shows dielectric loss as a function frequency. The dielectric loss result exhibits a frequency-dependent behavior. This may related with the concentration of charge carriers that respond to this evident is not constant [9]. The temperature dependence of the dielectric constant for all ceramics is presented in Fig. 4. Although the density of the ceramics was observed to decrease for a higher temperature sample (such as the 1400°C sample), the dielectric constants were improved by increasing the sintering temperature. The high dielectric constants for higher sintering temperature SFN ceramics may be due to the existence of Fe^{2+} in sintered SFN ceramics, as proposed by Ananta and Thomas [10]. The present of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions on equivalent crystallographic sites can results in an electron-hopping conduction mechanism [9]. Further, the concentration of Fe^{2+} ions is very sensitive to temperature, and it increases with increasing the sintering temperature [11].

Figure 5 illustrates the Vicker hardness value as a function sintering temperature. The hardness decrease value of the SFN ceramics decreased with increasing sintering temperature. Generally, for ceramic materials, the finer grain ceramics exhibits higher hardness value. Therefore, our result is consistent with this rule. Further, the lower hardness value for higher temperature sample (1400°C) can be link with the lower measured density.

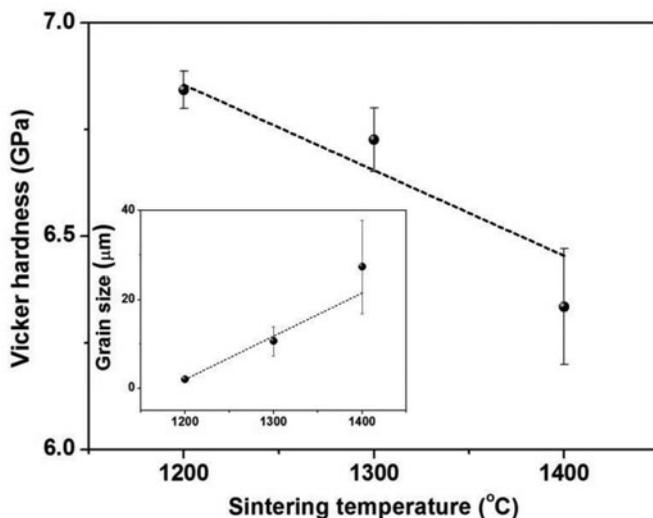


Figure 5. Vicker hardness values as a function sintering temperature of the SFN ceramics Inset shows a plot of average grain size value versus sintering temperature.

4. Conclusion

Properties of SFN calcined powders and ceramics, prepared by a conventional technique with different calcination and sintering temperatures, were investigated. Increasing sintering temperature enhances the grain growth and dielectric constant where the 1300°C sample exhibited the highest ceramic density. The sintering temperature also affected the hardness value where the hardness value was linked with the value of grain size.

Acknowledgments

The authors appreciate Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Faculty of Science Chiang Mai University, The Thailand Research Fund (TRF), and Office of the Higher Education Commission (OHEC) Thailand.

References

1. A. Onodera and M. Takesada, Anomalous dielectric behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ at high temperatures. *Ferroelectrics* **379**, 15–21 (2009).
2. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, High dielectric permittivity in $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ nonferroelectric perovskite ceramics (A = Ba, Sr, Ca; B = Nb, Ta, Sb). *J. Appl. Phys.* **93**, 4131–4136 (2003).
3. Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, and X. Q. Liu, Dielectric abnormalities of complex perovskite $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics over broad temperature and frequency range. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 022904 (2007).
4. Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu, and X. Q. Liu, Dielectric relaxation on $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ giant dielectric constant ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102905 (2007).
5. S. Saha and T. P. Sinha, Dielectric relaxation in $\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$. *J. Appl. Phys.* **99**, 014109 (2006).

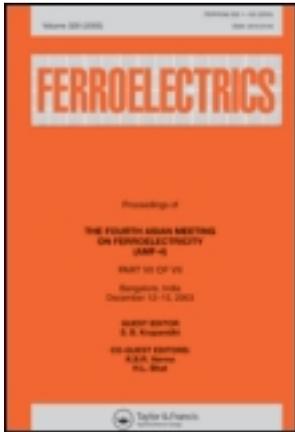
6. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, and L. Li, Giant dielectric response and relaxor behaviors induced by charge and defect ordering in $\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 192905 (2007).
7. A. Eugene, Olevsky: Theory of sintering: from discrete to continuum. *Mater. Sci. Eng.* **R23**, 41–100 (1998).
8. W. Liang, D. Xiao, W. Wu, X. Li, Y. Sun, and J. Zhu, Effect of sintering temperature on phase transitions, properties and temperature stability of $(\text{K}_{0.465}\text{Na}_{0.465}\text{Li}_{0.07})(\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Curr. Appl. Phys.* **11**, S138–S142 (2011).
9. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, Impedance study of giant dielectric permittivity in $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite ceramic. *Curr. Appl. Phys.* **10**, 21–25 (2010).
10. S. Ananta and N. W. Thomas, A modified two-stage mixed oxide synthetic route to lead magnesium niobate and lead iron niobate. *J. Euro. Ceramic. Soc.* **19**, 155–163 (1999).
11. K. Singh, S. A. Band, and W. K. Kinge, Effect of sintering temperature on dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ perovskite material ferroelectrics. *Ferroelectrics* **306**, 179–185 (2004).

This article was downloaded by: [122.154.246.101]

On: 19 January 2014, At: 20:21

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gfer20>

Properties of 0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.06BiAlO₃ Ceramics Prepared by Two Steps Sintering Technique

Supalak Manotham ^a, Chatchai Kruea-In ^b & Gobwute Rujijanagul ^{a c}

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

^b Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Chiang Mai, 50300, Thailand

^c Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

Published online: 17 Jan 2014.

To cite this article: Supalak Manotham, Chatchai Kruea-In & Gobwute Rujijanagul (2014) Properties of 0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.06BiAlO₃ Ceramics Prepared by Two Steps Sintering Technique, *Ferroelectrics*, 458:1, 152-157, DOI: [10.1080/00150193.2013.850366](https://doi.org/10.1080/00150193.2013.850366)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2013.850366>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms &

Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Properties of $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--}0.06\text{BiAlO}_3$ Ceramics Prepared by Two Steps Sintering Technique

SUPALAK MANOTHAM,¹ CHATCHAI KRUEA-IN,^{2,*}
AND GOBWUTE RUJJANAGUL^{1,3}

¹Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

²Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Chiang Mai 50300, Thailand

³Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

In this research, $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--}0.06\text{BiAlO}_3$ ceramics were prepared by the conventional solid-state reaction and the two steps sintering. X-ray diffraction analysis revealed that both samples showed a pure perovskite phase. Scanning electron microscopy study revealed that both ceramics had similar microstructure. The two steps sintering affects the phase transition temperature of the ceramics. Dielectric and ferroelectric properties of the two steps sintering samples are better than that of the conventional sample. The results were related to the densification and the degree of crystallinity of the samples.

Keywords Two step sintering; ferroelectrics; dielectric properties

1. Introduction

Since the rising of requirement for environmental concern by reduced using lead contained in electronic materials, many lead free materials have been synthesized and investigated. Bismuth sodium titanate ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$; BNT) is an interesting lead free material due to its interesting electrical performance. The BNT ceramics have been widely investigated to achieve high electrical properties and to replace the toxic lead-based materials. This material has high Curie temperature ($T_c \sim 320^\circ\text{C}$), strong ferroelectric properties with large remanent polarization (P_r) at room temperature [1–2]. However, the pure BNT ceramics exhibits high coercive field (E_c) and high conductivity [3] which makes them difficult to pole. To overcome this problem many solid solutions between BNT and other materials have been investigated such as $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ [4], $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ [5], $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3\text{--BiFeO}_3$ [6], and $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--BiScO}_3$ [7]. Recently, Yu and Ye [3] fabricated $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--BiAlO}_3$ (BNT-BA) systems and reported that this system has excellent ferroelectric and piezoelectric properties compared with the pure BNT system [3].

Received December 11, 2012; in final form March 14, 2013.

*Corresponding author. E-mail: chatchai.krue@gmail.com

It is known that processing has affected the properties of many electroceramics [8–10]. For bismuth based ceramics, bismuth loss during the sintering process can produce lower electrical properties. Therefore, preservation of Bi loss at high temperature is important to obtain bismuth based ceramics with high electrical properties. Recently, it has been proposed that the two step sintering method is an effective method to achieve high ceramic density. Grain size of the ceramics can be controlled by this technique. Furthermore, this method doesn't need special equipment and sophisticated processing. The two-steps sintering consist of two main firing steps, i.e. firing at a high temperature T_1 (the first step) follow by firing at a temperature lower than the first step approximately 100–200°C (T_2) at a suitable dwell time (second step). This method has been applied to fabricate some ferroelectric materials, resulting in improvements of the electrical properties [11–13].

To our knowledge, the properties of BNT-BA prepared by the two steps sintering have not been investigated. Therefore in the present work, the BNT-BA ceramics in a composition of 0.94BNT-0.06BA were fabricated by two-step sintering methods. The ceramics also were fabricated by a conventional solid-state reaction method. A comparison study of the properties of the 0.94BNT-0.06BA ceramics prepared from these two techniques was investigated.

2. Experimental

For the calcination state, high purity metal oxide of Na_2CO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , and Al_2O_3 were weighed according to the formula of 0.94 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -0.06 BiAlO_3 (BNT-BA) and then mixed by the ball milling method. The obtained powders were dried and then calcined at 800°C for 2 h with a heating rate of 100°C/h. The calcined powder was mixed with a 3 wt% of polyvinyl alcohol binder. The obtained powders were then pressed into pellets of 1 cm diameter. After that the green pellets were sintered by a conventional method and the two-step sintering method. For the conventional method, the pellets were sintered at 1100°C for 2 h. For the two-step sintering, the sample were sintered at $T_1 = 1100^\circ\text{C}$ for a short time and then rapidly cooled to a lower second-step temperature $T_2 = 1000^\circ\text{C}$ for 4 h, followed by cooling to room temperature. Phase formation was characterized by X-ray diffraction (XRD) technique. The densities of the sintered ceramics were measured by using the Archimedes' method with distilled water as the media. Microstructure study was investigated via a scanning electron microscope and the grain size was determined by using the intercept method. For electrical measurements, silver electrodes were made on both sides of the pellet samples. Dielectric measurements were carried out using an impedance analyzer (Agilent 4192A) over the frequency range of 1 kHz to 1 MHz with various temperatures. The ferroelectric properties at room temperature were examined using a ferroelectric tester (Radiant Technologies Inc.).

3. Results and Discussion

XRD patterns of the BNT-BA ceramics sintered by the conventional and the two-step sintering methods are shown in Fig. 1. All samples exhibited a pure phase perovskite without impurity phase such as $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ [3]. The samples also showed a rhombohedral symmetry. The full width at half maximum (FWHM) of the (111) XRD peak for each sample was calculated. The FWHM values were calculated to be 0.354 and 0.295° for the conventional method and the two step sintering method, respectively. Generally, the FWHM value can be related to degree of crystallinity, grain size (particle size) and strain of

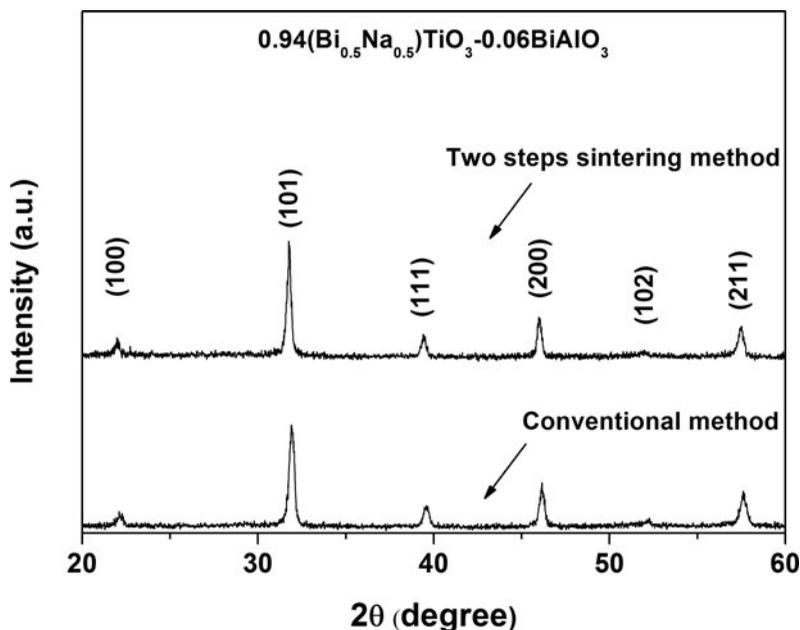


Figure 1. XRD patterns of the BNT-BA ceramics fabricated by the conventional and the two-step sintering methods.

sample, and residue stress in metals [14]. However, in the present work we concerned only for the degree of crystallinity in the ceramics. In our case, a lower FWHM value indicates a higher degree of crystallinity. Therefore, the two step sintering samples exhibited a higher degree of crystallinity. However, it should be noted that the density for the two steps sintering sample (5.854 g/cm^3) was higher than that obtained from the conventional sample (5.790 g/cm^3).

Figure 2 displays the microstructures of the ceramic samples. The average grain sizes for the conventional and two step sintering samples were 1.5 and $1.4 \mu\text{m}$, respectively.

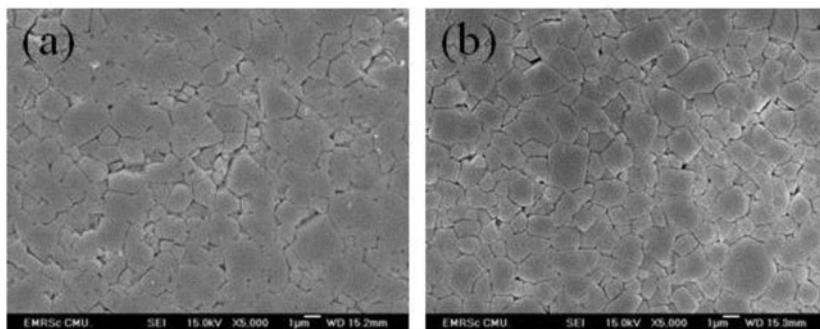


Figure 2. SEM micrographs of BNT-BA ceramics fabricated by (a) conventional method and (b) two step sintering method.

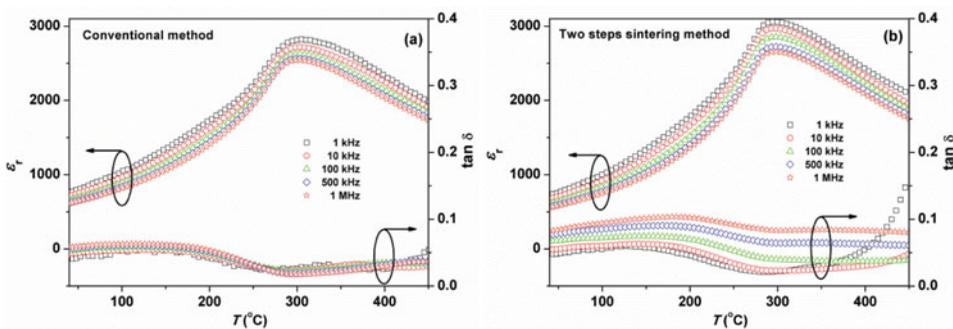


Figure 3. Dielectric properties of BNT-BA ceramics fabricated by (a) conventional method and (b) two step sintering method.

Furthermore, grain shape and distribution of both samples looks similar. The similar microstructure for both samples suggests that the two steps sintering has not affected on microstructure of the ceramics, compared with the conventional method.

A comparison of the dielectric result between the conventional and two step sintering samples is shown in Fig. 3. The temperature dependence of the dielectric constant depicts a weak frequency dependence for both samples compared with some relaxor materials such as $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$ ceramics [15]. However, the two steps sintering sample exhibited a stronger frequency dependence compared to the conventional sample. In addition, the two steps sintering sample had a higher dielectric maximum at the transition temperature ($T_m \sim 300^\circ\text{C}$) with maximum permittivity (ϵ_m) of $\sim 3,100$ (at 1 kHz) while the conventional sample exhibited a lower ϵ_m value of 2,800 (at $T_m \sim 290^\circ\text{C}$). The improvement of the maximum dielectric may be due to the higher ceramic density and the higher degree of crystallinity of the two step sintering sample. A similar result was reported on the work done by Khamman *et al.* in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ [16]. Furthermore, the change in transition temperature indicates that processing parameter has an effect on the phase transition temperature of this solid-solution. In addition, the dielectric permittivity curve of the conventional sample looks broader or more diffuse comparing with the two steps sintering sample. Figure 3 also shows loss tangent value as a function of frequency. The values of loss tangent at T_m (at 1 kHz) were 0.021 and 0.025 for two step sintering and conventional samples, respectively. Further, the loss tangent for the two steps sample presented a stronger frequency dependence compared to the conventional sample which consistent with the dielectric constant data. The presented results indicate that preparation technique affects the dielectric behaviour of the ceramics.

To estimate the degree of diffuseness in the dielectric-temperature curve, the diffuseness parameter (δ_γ) was calculated from the equation [17].

$$\frac{\epsilon_{r,\max}}{\epsilon_r} = \exp \left[\frac{(T - T_m)^2}{2\delta_\gamma^2} \right] \quad (1)$$

The value δ_γ can be calculated from a plot of $\ln(\epsilon_{r,\max}/\epsilon_r)$ versus $(T - T_m)^2$. The values of the parameter δ_γ were 197.64 and 191.74 K for the conventional sample and the two steps sintering sample, respectively. The higher δ_γ for the conventional sample confirms a more diffuse phase transition.

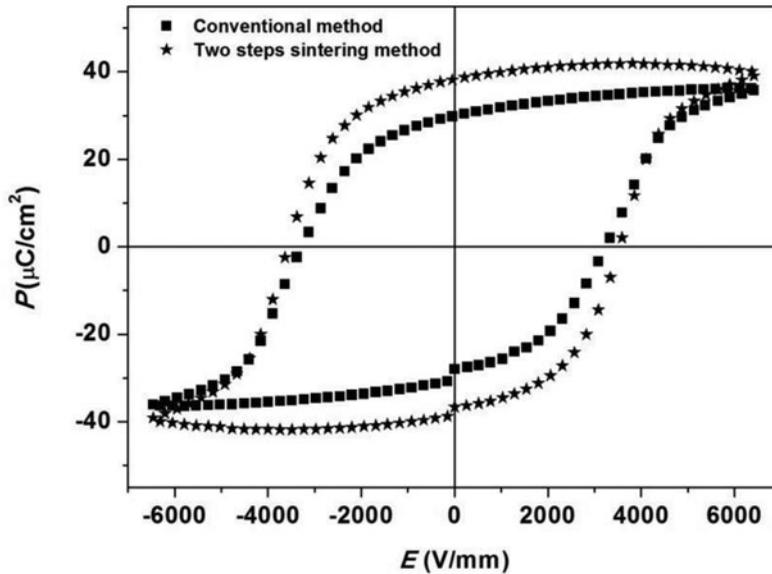


Figure 4. P - E hysteresis loops of BNT-BA ceramics fabricated by the conventional method and the two step sintering method.

The polarization-field (P - E) measurements for the ceramics prepared from both methods are represented in Fig. 4. The polarization loop of both samples are well developed showing a large remanent polarization at zero field. The hysteresis loops have a typical square shape which is the characteristic of a ferroelectric material. The values of P_r and E_c for conventional samples were $29.27 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $3.2 \text{ kV}/\text{cm}$, respectively, whereas the remanent polarization P_r and coercive field E_c for the two steps sintering method were $38.49 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $3.6 \text{ kV}/\text{cm}$, respectively. Since there is no significant change in the grain size the higher P_r value for the two steps sintering method may be due to the density effect, i.e. higher density sample give higher P_r value. Furthermore, a higher degree of crystallinity in the two steps sintering method may be another reason for the higher P_r value.

4. Conclusion

The properties of BNT-BA ceramics prepared by the conventional and the two steps method were investigated. Although both samples had pure phase perovskite and similar microstructure, the two steps samples exhibited higher density and degree of crystallinity. Phase transition behavior, dielectric and ferroelectric properties were found to depend on the methods of preparation. In this work, the two steps method sample exhibited the better dielectric and ferroelectric performances.

Acknowledgments

This work was also supported by Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University, Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, The Thailand Research Fund (TRF), and Office of the Higher Education Commission (OHEC) Thailand.

References

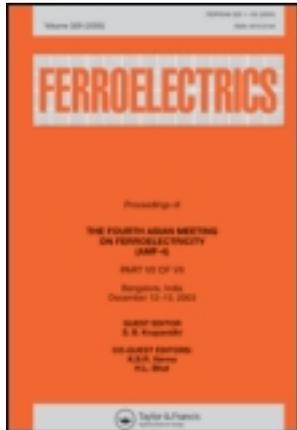
1. Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, Phase diagrams and electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based solid solutions. *J. Appl. Phys.* **104**, 124106 (2008).
2. P. K. Panda, Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. *J. Mater. Sci.* **44**, 5049–5062 (2009).
3. H. Yu, and Z.-G. Ye, Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of the lead-free $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BiAlO}_3$ solid solution. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 112602 (2008).
4. Z. Luo, J. Glaum, T. Granzow, W. Jo, R. Dittmer, M. Hoffman, and J. Rödel, Bipolar and unipolar fatigue of ferroelectric BNT-based lead-free piezoceramics. *J. Am. Ceram.* **94**, 529–535 (2011).
5. T. Yu, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan, The synthesis of lead-free ferroelectric $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films by sol-gel method. *Mater. Lett.* **61**, 2117–2120 (2007).
6. X. M. Chen, X. X. Gong, T. N. Li, Y. He, and P. Liu, Microstructure, dielectric and ferroelectric properties of $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3)- $x\text{BiFeO}_3$ lead-free ceramics synthesized via a high energy ball milling method. *J. Alloy. Compd.* **507**, 535–541 (2010).
7. P. Marchet, E. Boucher, V. Dorcet, and J. P. Mercurio, Dielectric properties of some low-lead or lead-free perovskite-derived materials: $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - PbZrO_3 , $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BiScO_3 and $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BiFeO_3 ceramics. *J. Euro. Ceram.* **26**, 3037–3041 (2006).
8. S. K. Rout, T. Badapada, E. Sinha, S. Panigrahi, P. K. Barhai, T. P. Sinha, Dielectric and phase transition of $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ ceramics prepared by a soft chemical route. *Appl. Phys. A* **91**, 101–106 (2008).
9. A. Hussain, C. W. Ahn, H. J. Lee, I. W. Kim, J. S. Lee, S. J. Jeong, and S. K. Rout, Anisotropic electrical properties of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.25})_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics fabricated by reactive templated grain growth (RTGG). *Curr. Appl. Phys.* **10**, 305–310 (2010).
10. X. G. Tang, J. Wang, X. X. Wang, and H. L. W. Chan, Effects of grain size on the dielectric properties and tunabilities of sol-gel derived $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ceramics. *Solid State Commun.* **131**, 163–168 (2004).
11. H. T. Kim and Y. H. Han, Sintering of nanocrystalline BaTiO_3 . *Ceram. Inter.* **30**, 1719–1723 (2004).
12. W. Chaisan, R. Yimnirun, and S. Ananta, Two-stage sintering of barium titanate ceramic and resulting characteristics. *Ferroelectrics.* **346**, 84–92 (2007).
13. C. Kruea-In, S. Eitssayaem, K. Pengpat, T. Tunkasiri, and G. Rujjanagul, Dielectric characteristics and tenability of barium zirconium titanate ceramics prepared by two-step sintering method. *Ferroelectrics.* **415**, 127–134 (2011).
14. B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, 2nd ed. Reading, MA: Addison-Wesley Company Inc. 1978.
15. Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A. S. Bhalla, Piezoelectric and strain properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics. *J. Appl. Phys.* **92**, 1489–1493 (2002).
16. O. Khamman, A. Watcharapansorn, K. Pengpat, and T. Tunkasiri, Fine grained bismuth sodium titanate ceramics prepared via vibro-milling method. *J. Mater. Sci.* **41**, 5391–5394 (2006).
17. S. M. Pilgrim, A. E. Sutherland, and S. R. Winzer, Diffuseness as a useful parameter for relaxor ceramics. *J. Am. Ceram.* **73**, 3122–3125 (1990).

This article was downloaded by: [Chatchai Kruea-In]

On: 11 December 2013, At: 00:21

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gfer20>

Dielectric and Ferroelectric Properties of Ba(Ti_{0.82}Sn_{0.18})O₃ Ceramics Prepared by Two-Steps Sintering

Chatchai Kruea-In^a, Suchawadee Bakethaisong^b & Gobwute Rujijanagul^{b,c}

^a Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Chiang Mai, 50300, Thailand

^b Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

^c Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

Published online: 09 Dec 2013.

To cite this article: Chatchai Kruea-In, Suchawadee Bakethaisong & Gobwute Rujijanagul (2013) Dielectric and Ferroelectric Properties of Ba(Ti_{0.82}Sn_{0.18})O₃ Ceramics Prepared by Two-Steps Sintering, *Ferroelectrics*, 457:1, 131-136, DOI: [10.1080/00150193.2013.848768](https://doi.org/10.1080/00150193.2013.848768)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2013.848768>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms &

Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Dielectric and Ferroelectric Properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.82}\text{Sn}_{0.18})\text{O}_3$ Ceramics Prepared by Two-Steps Sintering

CHATCHAI KRUEA-IN,¹ SUCHAWADEE BAKETHAISONG,²
AND GOBWUTE RUJJANAGUL^{2,3,*}

¹Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Chiang Mai 50300, Thailand

²Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

³Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

The method of two-steps sintering was applied to $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.82}\text{Sn}_{0.18})\text{O}_3$ ceramics to improve their electrical properties. The ceramics were sintered at T_1 (1350°C) with a short time, followed by firing at T_2 (1100°C) for 4–16 h. Effects of dwell time at T_2 on the properties of the ceramics were investigated. The examination of dielectric spectra indicates that the ceramics exhibited a relaxor behavior. An improvement in density and dielectric constant at the transition temperature of the ceramics were observed for a longer dwell time. The dielectric behavior was confirmed by the ferroelectric behavior of the samples.

Keywords Phase transition; dielectric properties; diffuseness parameter

1. Introduction

In the recent years, lead free ferroelectric ceramics with perovskite structure (ABO_3) such as BaTiO_3 -based ceramics, $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based ceramics, and $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ -based ceramics have received considerable attention from many authors due to their high electrical properties as well as an environmentally friendly, leading to their use as a replacement for lead based ceramics [1–4]. Among the BaTiO_3 -based ceramics, Barium stannate titanate; $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ (BTS) is one of an interesting ferroelectric materials [5]. The transition temperature from ferroelectric (FE) phase to paraelectric (PE) phase of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ depends on Sn concentration [6]. This electroceramic system exhibits a high dielectric constant for $0.10 \leq x \leq 0.20$ compositions [5, 7]. For BTS in some compositions, it shows a relaxor ferroelectric behavior response [8]. A diffuse phase transition has been observed due to a partial isovalent substitution of Ti^{4+} by Sn^{4+} [9]. Many researchers have reported that properties of BTS ceramics can be improved by doping some metal oxide [10]. Furthermore, small grain and densest BTS ceramics exhibit a better in dielectric behavior for the ferroelectric state [11, 12]. Generally, the fine grain and densest ceramics

Received December 11, 2012; in final form March 15, 2013.

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

can be obtained by using suitable sintering parameters. It is also reported the properties of many ceramics have been affected by technique of sintering. Therefore, many sintering techniques have been proposed such as fast firing, liquid phase sintering, and pressure-less sintering [13–15]. One of promising sintering technique which produces fine grain and high densification ceramics is the two step sintering. For this technique, the sample is heated to first step a higher temperature (T_1), then rapidly cooled down and held at second step a lower temperature (T_2) for a suitable dwell time until it is fully dense. Recently, it is reported that two step sintering could produce a better densification, resulting in an improvement of alkaline niobate-based lead-free ceramic properties [16].

In the present work, the two step sintering technique was applied for fabrication of the BTS ceramics. Many properties of the fabricated ceramics such as dielectric properties and ferroelectric properties were investigated and reported.

2. Experimental

High purity metal oxide of BaCO_3 , TiO_2 and SnO_2 were used as the starting materials. These powders were weighed based on the stoichiometric formula of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.82}\text{Sn}_{0.18})\text{O}_3$ (BTS) and then mixed in ethanol with yttria stabilized zirconia ball as grinding media for 24 h. The obtained products were dried, ground and then sieved before calcined at 1300°C for 4 h. The calcined powders were mixed with polyvinyl alcohol binder. The resulting powder was pressed into cylindrical pellet shape. The green pellets were sintered by two step sintering. For the two step sintering processing, the samples were sintered at $T_1 = 1350^\circ\text{C}$ for a short time and then fired at $T_2 = 1100^\circ\text{C}$ for 4–16 h, followed by cooling to room temperature. The density of the sintered samples was measured by Archimedes method using distilled water. Phase formation of the sintered samples was characterized by the X-ray diffraction (XRD) technique. The electrical properties of the studied samples were investigated. The dielectric properties were determined at various temperatures and frequencies using a LCR meter (Agilent E4980A). The ferroelectric polarization versus electric field (P - E hysteresis loop) measurement was performed at various temperatures

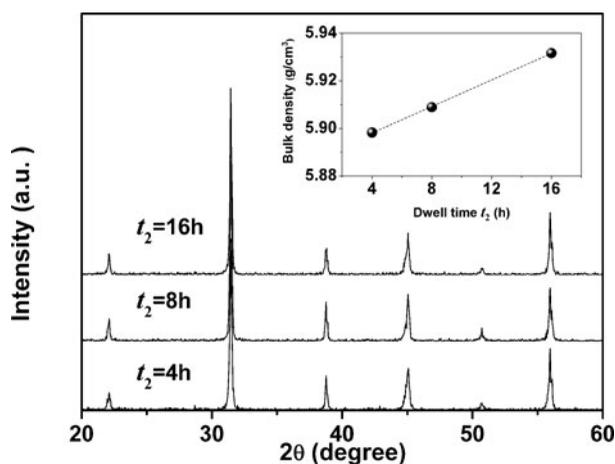


Figure 1. XRD patterns of BTS ceramics prepared using two steps sintering methods, where t_2 is the dwell time at T_2 .

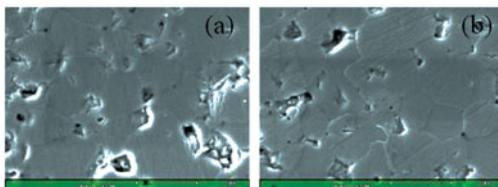


Figure 2. Surfaces of BTS ceramics sintered with different dwell times at T_2 : (a) 4 h and (b) 16 h. (Color figure available online.)

using a ferroelectric test system (Radiant Technologies). Microstructure of the samples was studied by a scanning electron microscope (SEM).

3. Results and Discussion

In the present work, the dwell time for the second step of sintering was varied to achieve the better properties of the ceramics. The XRD diffraction results of the samples prepared by two steps sintering methods are shown in Fig. 1. The XRD result revealed that all samples have a pure perovskite phase, i.e. there was no evidence of impurity product in the XRD patterns for all samples. The data was analysis based on JCPDS file no. 00-031-0174. The XRD analysis also indicated that all samples had a cubic symmetry. This result is consistent with the work done by Wei *et al.* [7] who investigated the properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ ($x = 0-1$) ceramics. Furthermore, no measurable changes in d-spacing for different dwell times at T_2 . A plot of density versus the dwell time is displayed in the inset of Fig. 1. The density of the samples increases with increasing the dwell time. Although, the sintering temperature at T_1 is quite high, the increase in density with the dwell time indicates that the sintering was not completed at T_1 but it would be completed or nearly completed at T_2 (with a suitable time). Fig. 2 shows selected SEM micrographs of the samples. The grain size of the samples is in a range of 6.6–7.6 μm . This indicates that dwell time at T_2 did not influence the grain size. However, it should be noted that the grain size range obtained in this work is smaller than that obtained from the conventional sintering technique (previous work) [17].

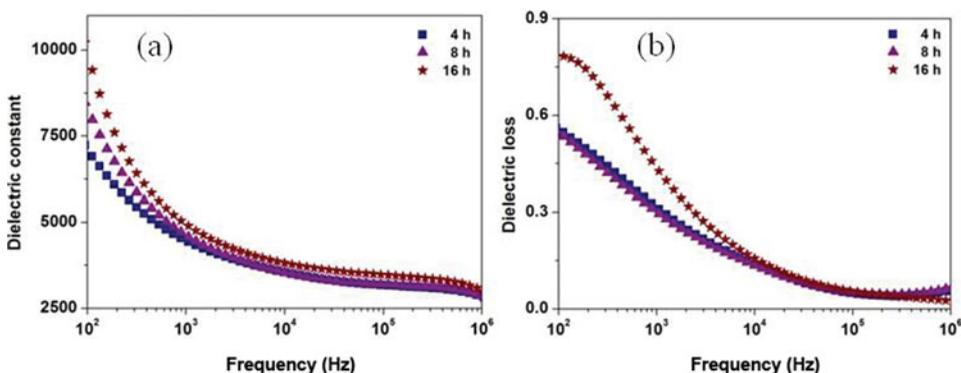


Figure 3. (a) Dielectric constant and (b) dielectric loss versus frequency for BTS ceramics sintered with different dwell times at T_2 .

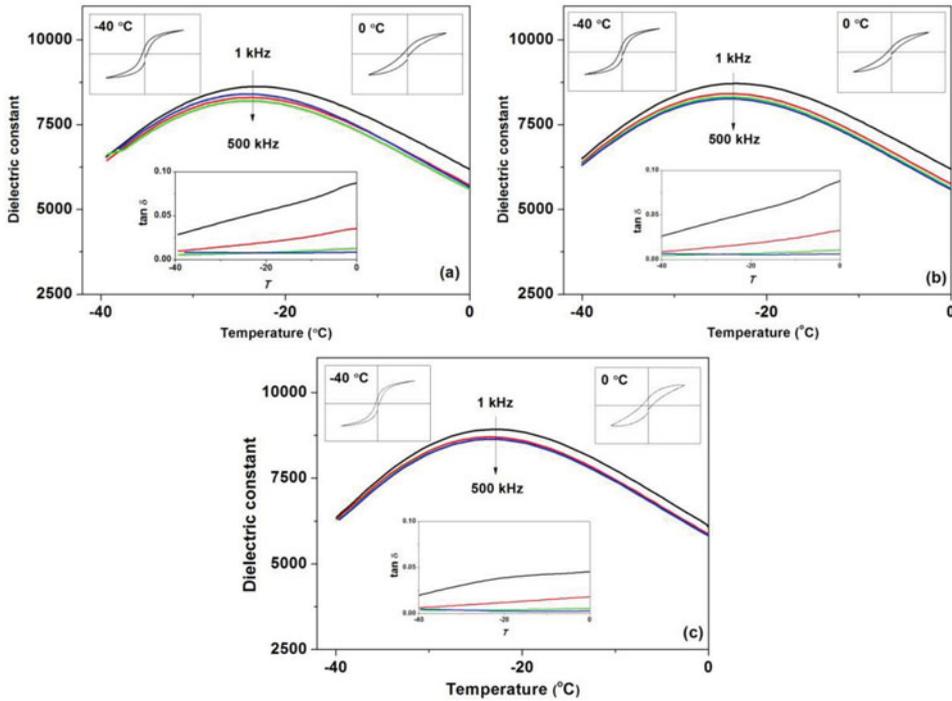


Figure 4. Dielectric constant and dielectric loss ($\tan \delta$) versus temperature for BTS ceramics prepared by two steps sintering technique with different dwell times at T_2 : (a) 4 h, (b) 8 h and (c) 16 h. Insets show ferroelectric hysteresis loops of the samples.

Figure 3 shows the dielectric constant and dielectric loss versus frequency measured at room temperature for the BTS ceramics. It was found that a longer dwell time produced stronger frequency dependence in the samples. The dielectric constant (at 1 kHz) was observed to increase with the dwell time (Fig. 3(a)). Further, all samples also exhibited a frequency dependent of the dielectric loss where the 16 h sample had higher dielectric loss than other samples, especially for frequencies $< 5 \times 10^4$ Hz. Variations in the dielectric constant of the materials under investigation were measured as a function of temperature for the frequencies ranging 1–500 kHz. The temperature dependence of the dielectric constant depicts a relaxor behavior of the dielectric peak at T_m (where T_m is the temperature at dielectric maximum ($\epsilon_{r,\max}$)) for all samples.

Figure 4 shows the dielectric constant and dielectric loss versus temperature. The value of $\epsilon_{r,\max}$ increased with increasing the dwell time (Fig. 5). However, T_m unchanged with the dwell time, due to the unchanged in the structure of samples after sintering. The increase in dielectric constant may be related to the increase in density, i.e. a longer dwell time produced a higher dielectric constant. It has been suggested that the paraelectric side of the permittivity curve, having diffuse phase transition, can be written as [18]

$$\frac{\epsilon_{r,\max}}{\epsilon_r} = \exp \left[\frac{(T - T_m)^2}{2\delta_\gamma^2} \right] \quad (1)$$

where $\epsilon_{r,\max}$ is maximum value of the dielectric constant at T_m ; ϵ_r is the dielectric constant of sample; and δ_γ is diffuseness parameter of the transition. The parameter of δ_γ can be

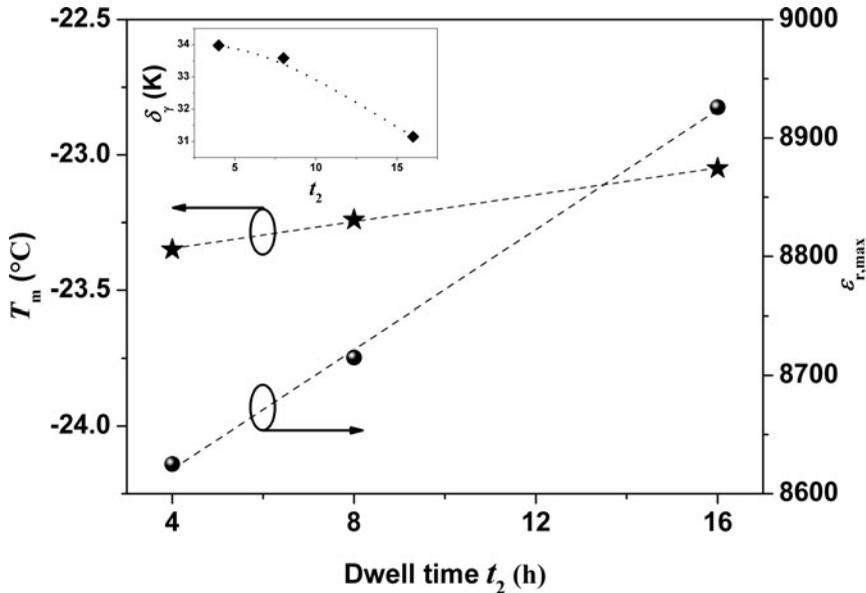


Figure 5. Values of $\epsilon_{r,max}$ and T_m versus dwell time (t_2) at T_2 of BTS ceramics. Inset shows value of $\delta\gamma$ versus dwell time at T_2 .

determined from $\ln(\epsilon_{r,max}/\epsilon_r)$ versus $(T - T_m)^2$ plot [19]. This parameter is valid for the range of $(\epsilon_{r,max}/\epsilon_r) < 1.5$, as suggested by Pilgrim *et al.* [18]. A plot of parameter $\delta\gamma$ versus time at T_2 is illustrated in the inset of Fig. 5. The value of parameter $\delta\gamma$ increased with increasing time at T_2 , indicating that the longer time at T_2 produced a slightly sharper phase transition in the ceramic system.

The ferroelectric hysteresis loops at different temperatures of the samples are displayed in the insets of Fig. 4. The hysteresis loops shows the gradual change in hysteretic behavior with increasing temperature approaching the phase transition. It should be noted that the slim loops were observed at temperatures lower than T_m due to the relaxor ferroelectric influence. However, the 8 and 16 h (at 0°C) samples showed distorted and more slant hysteresis loops with larger area. This may be related to the high dielectric loss at temperature $> T_m$ produced higher leakage current in the samples.

4. Conclusion

Ceramics of BTS were fabricated by the two steps sintering technique. Effects of dwell time at the second state of the sintering on the properties of the studied ceramics were investigated. All samples exhibited a relaxor behavior, characterized by dielectric and ferroelectric measurement. The dielectric constant at the transition temperature increased with increasing the dwell time. It is proposed that the enhancement in the dielectric properties is due to the better densification of the samples.

Acknowledgments

This study was financially supported by The Thailand Research Fund (TRF) and Office of the Higher Education Commission (OHEC) Thailand. Thanks also to Faculty of

Science and Technology Chiang Mai Rajabhat University for supporting facilities, and Faculty of Science Chiang Mai University.

References

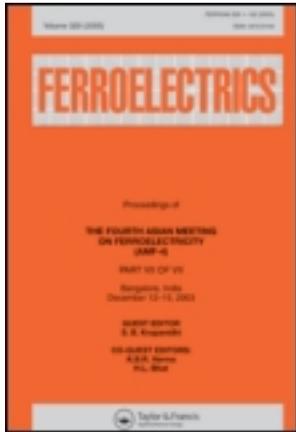
1. Y. Liu, and R. L. Withers, Structural Disorder, Polarisation and the Normal to Relaxor Ferroelectric Transition in BaTiO₃ Based Perovskites. *Ferroelectrics* **402**, 3–9 (2010).
2. Z. Zingang, and Z. Gang, BTS: A new ferroelectric for multifunctional sensors. *Ferroelectrics* **101**, 43–54 (1990).
3. H. Yu, and Z.-G. Ye, Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of the lead-free (1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-xBiAlO₃ solid solution. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 112602 (2008).
4. Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, Phase transitional behavior and piezoelectric properties of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiNbO₃ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4121–4123 (2004).
5. S. Markovic, M. Mitric, N. Cvjeticanin, and D. Uskokovic, Preparation and properties of BaTi_{1-x}Sn_xO₃ multilayered ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.* **27**, 505–509 (2007).
6. J. N. Lin, and T. B. Wu, Effects of isovalent substitutions on lattice softening and transition character of BaTiO₃ solid solutions. *J. Appl. Phys.* **68**, 985–993 (1990).
7. X. Wei, and X. Yao, Preparation, structure and dielectric property of barium stannate titanate ceramics. *Mater. Sci. Eng. B* **137**, 184–188 (2007).
8. V. V. Shvartsman, J. Dec, Z. K. Xu, J. Banys, P. Keburis, and W. Kleemann, Crossover from ferroelectric to relaxor behavior in BaTi_{1-x}Sn_xO₃ solid solutions. *Phase Transitions* **81**, 1013–1021 (2008).
9. W. Xiaoyong, F. Yujun, and Y. Xi, Dielectric relaxation behavior in barium stannate titanate ferroelectric ceramics with diffused phase transition. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2031–2033 (2003).
10. W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, and G. Zang, Enhanced ferroelectric properties in (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.94}Sn_{0.06})O₃ lead-free ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.* **32**, 517–520 (2012).
11. L. Geske, V. Lorenz, T. Muller, L. Jager, H. Beige, H. P. Abicht, and V. Mueller, Dielectric and electromechanical characterisation of fine-grain BaTi_{0.95}Sn_{0.05}O₃ ceramics sintered from glycolate-precursor powder. *J. Euro. Ceram. Soc.* **25**, 2537–2542 (2005).
12. X. Pang, J. Qiu, K. Zhu, and J. Du, (K,Na)NbO₃-based lead-free piezoelectric ceramics manufactured by two-step sintering. *Ceram. Int.* **38**, 2521–2527 (2012).
13. H. Mostaghaci, and R. J. Brook, Microstructure development and dielectric properties of fast-fired BaTiO₃ ceramics. *J. Mater. Sci.* **21**, 3575–3580 (1986).
14. P. Lu, X. Xu, W. Yi, and R. M. German, Porosity effect on densification and shape distortion in liquid phase sintering. *Mat. Sci. Eng. A* **318**, 111–121 (2001).
15. H. Du, Z. Li, F. Tang, S. Qu, Z. Pei, and W. Zhou, Preparation and piezoelectric properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics with pressure-less sintering. *Mat. Sci. Eng. B* **131**, 83–87 (2006).
16. J. Fang, X. Wang, Z. Tian, C. Zhong, and L. Li, Two-step sintering, an approach to broaden the sintering temperature range of alkaline niobate-based lead-free piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 3552–3555 (2010).
17. W. Cai, Y. Fan, J. Gao, C. Fu, and X. Deng, Microstructure, dielectric properties and diffuse phase transition of barium stannate titanate ceramics. *J. Mater. Sci, Mater Electron* **22**, 265–272 (2011).
18. S. M. Pilgrim, A. E. Sutherland, and S. R. Winzer, Diffuseness as a useful parameter for relaxor ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 3122–3125 (1990).
19. G. Rujijanagul, and N. Vittayakorn, Influence of fabrication processing on phase transition and electrical properties of 0.8Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃-0.2Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics. *Curr. Appl. Phys.* **8**, 88–92 (2008).

This article was downloaded by: [Chatchai Kruea-In]

On: 11 December 2013, At: 00:21

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gfer20>

Electrical and Physical Properties of Modified Potassium Sodium Niobate Ceramics Prepared by Molten Salt Synthesis

Chatchai Kruea-In^a, Thanyarat Monmakhan^b & Gobwute Rujjanagul^b

^a Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Chiang Mai, 50300, Thailand

^b Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

Published online: 10 Dec 2013.

To cite this article: Chatchai Kruea-In, Thanyarat Monmakhan & Gobwute Rujjanagul (2013) Electrical and Physical Properties of Modified Potassium Sodium Niobate Ceramics Prepared by Molten Salt Synthesis, *Ferroelectrics*, 452:1, 69-75, DOI: [10.1080/00150193.2013.841510](https://doi.org/10.1080/00150193.2013.841510)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2013.841510>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms &

Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Electrical and Physical Properties of Modified Potassium Sodium Niobate Ceramics Prepared by Molten Salt Synthesis

CHATCHAI KRUEA-IN,¹ THANYARAT MONMAKHAN,²
AND GOBWUTE RUJJANAGUL^{2,*}

¹Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Chiang Mai 50300, Thailand

²Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

In the present work, molten salt method was applied to synthesize the 0.9875(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.0125BiScO₃ (KNN-BS) powders. Pure phase of KNN-BS powder was obtained for a calcination temperature of 700°C which lower than a conventional mixed oxide method by 250°C. The KNN-BS ceramics were fabricated by a solid-state reaction technique. Effects of excess Na and K on the properties of the ceramics were investigated. The excess Na and K produced an increase in dielectric constant at the ferroelectric to paraelectric transition temperature as well as change the transition temperatures. Further, the ferroelectric behavior was also improved by the additives.

Keywords Molten salt; transition temperature; ferroelectric property

Introduction

In the recent years, lead-free ferroelectric materials have been shown a significant interest for environmental friendly electronic devices which will be replaced the lead based ferroelectric materials such as PbZr_xTi_{1-x}O₃ based materials [1–5]. Potassium sodium niobate ((K_xNa_{1-x})NbO₃; KNN-based) based system is an important lead-free ferroelectric materials due to their excellent electrical properties. Among KNN-based materials, (1-x)KNN-xBS ceramics have been considers as promising candidates for lead-free piezoelectric ceramics since they exhibit high piezoelectric properties at room temperature and high curie temperature ($d_{33} \sim 253$ pC/N, $k_p = 0.48$, $k_t = 0.49$ and $T_c = 351^\circ\text{C}$) [6]. The phase structure of (1-x)KNN-xBS ceramics are a perovskite structure with orthorhombic symmetry, tetragonal symmetry and pseudocubic symmetry, depending on composition parameter x. Previous works have reported the properties of the materials in the composition ranging $0.0125 < x < 0.0200$ showing high piezoelectric properties because of the formation of the polymorphic phase transition (PPT) between orthorhombic to tetragonal phase in the studied range composition [6–9]. To obtain excellent electrical properties in the materials, however, it is necessary to fabricate the studied ceramics from high quality

Received December 11, 2012; in final form March 14, 2013.

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

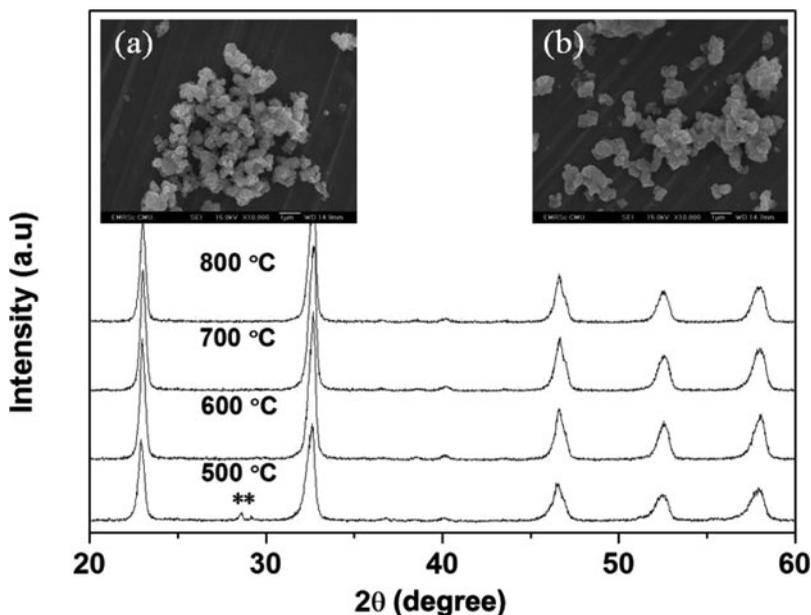


Figure 1. XRD patterns of the KNN-BS powders calcined with different temperatures. Inset shows SEM micrographs for (a) 700°C and (b) 800°C samples.

of starting calcined powder. Recently, it is reported that molten salt technique is a simple technique with low cost for synthesis high quality and fine power. Further, this technique can save energy for the processing due to it does not use too much higher temperature for the calcination, compared with other techniques [10].

Further in case Na and K based materials, it is known that K and Na can volatile during the high temperature processing, i.e. higher loss rate of K and Na can occur at the sintering state. Since the molten salt technique is the low temperature technique and the high temperature technique produces K and Na loss problem in the Na and K based ceramics, therefore in this work the KNN-BS in a composition of $0.9875(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot 0.0125\text{BiScO}_3$ were synthesized by the molten salt technique. The effects of excess K and Na on the properties of the synthesized ceramics were also investigated.

Experimental Setup

The $0.9875(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot 0.0125\text{BiScO}_3$ sample were prepared by the molten salt technique, using raw metal oxides of K_2CO_3 (99.0%, Sigma-Aldrich), Na_2CO_3 (99.5%, Riedel-de Haen), Nb_2O_5 (99.9%, Aldrich), Bi_2O_3 (99.9%, Aldrich) and Sc_2O_3 (99.0%, ABSCO materials). The powders were weighed according to the stoichiometric chemical formula and then ball milled in isopropanol for 24 h. An equal molar ratio of inorganic salt mixtures, NaCl (99.5%, Fluka) and KCl (99.5%, Riedel de Haen) were mixed by hand-grinding for 30 min. The mixture raw materials were mixed with the salts by a ball milling technique. The mixed powders were calcined at temperatures ranging from 500 to 800°C for 2 h. The obtained products were washed with hot deionized water several times until no trace of anion was detected (by AgNO_3 aqueous solution). The obtained powders were then added

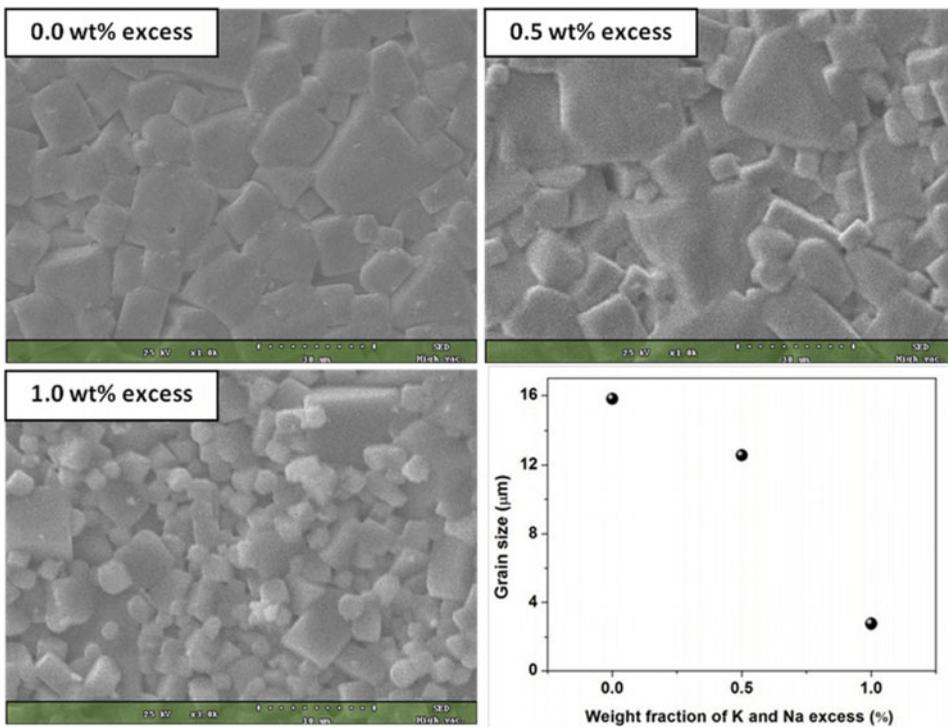
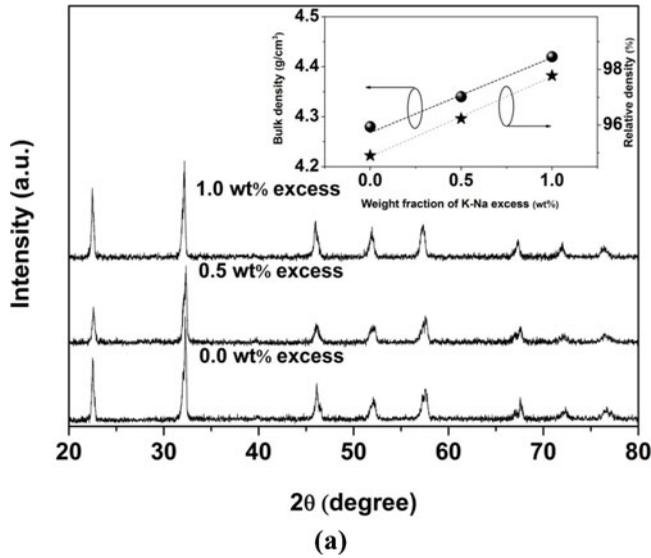


Figure 2. (a) XRD patterns of KNN-BS ceramics containing different levels of excess K-Na. Inset shows density vs. K-Na excess and (b) SEM micrographs and grain size vs. additive concentration. (Color figure available online.)

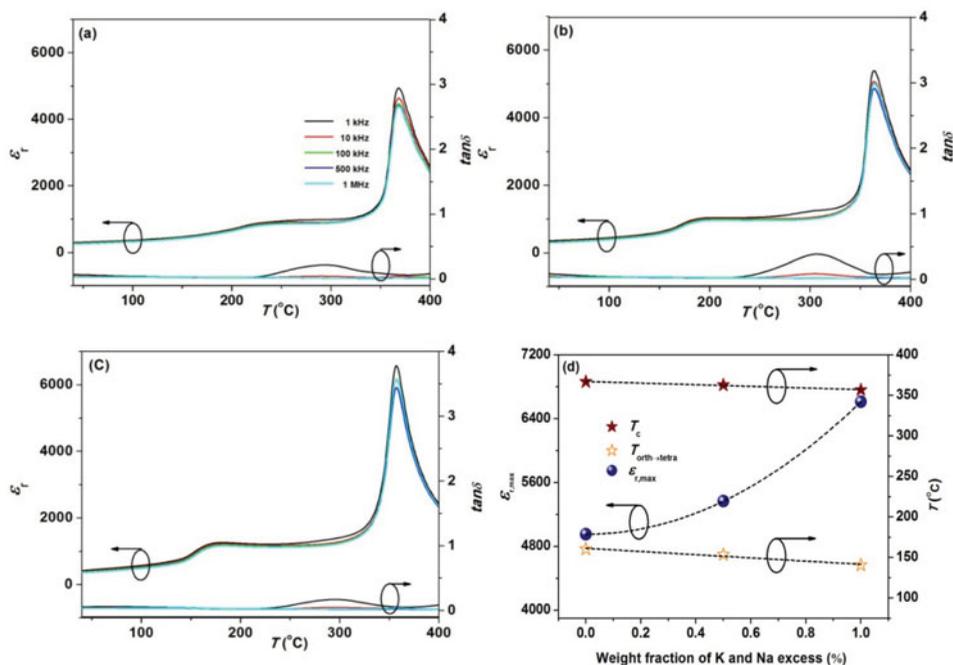


Figure 3. (a–c) Dielectric constant and loss tangent versus temperature of KNN-BS ceramics containing different additives levels ((a) = 0.0, (b) = 0.5, and (c) = 1.0 wt%) and (d) values of $\epsilon_{r,\max}$ and transition temperatures as a function of additives content.

with K_2CO_3 and Na_2CO_3 in a range of 0–1 wt% and ball milled for 24 h. After grinding and sieving, 3 wt% of polyvinyl alcohol binder was added into the powders. The resulting powders were pressed in to pellets and sintered at 1200 $^{\circ}\text{C}$ for 3 h in air. The density of the resulting ceramics was measured using the Archimedes' method. Phase formation was determined using the X-ray diffraction (XRD) technique. The microstructure of the samples was studied via scanning electron microscopy (SEM). For electrical measurements, the ceramics were coated with silver paste electrodes on both sides of the pellets and the dielectric properties were measured using an impedance analyzer. The ferroelectric hysteresis loops were carried out at room temperature using a hysteresis measurement circuit.

Experimental Results

To obtain the pure KNN-BS phase, the mixed raw materials powder was calcined at a temperature ranging 500–800 $^{\circ}\text{C}$. The XRD patterns of the calcined powders (with different temperatures) are shown in Fig. 1. The XRD data revealed that the all calcined powders exhibited a main perovskite phase. No impurity other than KNN-BS was observed by XRD except the powder calcined at the temperature <700 $^{\circ}\text{C}$. It should be noted that the pure phase of KNN-BS can be obtained at the calcination temperature over 950 $^{\circ}\text{C}$ by the conventional solid-state method [6]. Therefore, the existence of pure phase KNN-BS at 700 $^{\circ}\text{C}$ in the present work, suggests that the molten salt method can reduce the calcination temperature by $\sim 250^{\circ}\text{C}$. Further, no shift in the diffraction peaks was observed though the calcinations temperature range, implying an increase in the calcination temperature did not

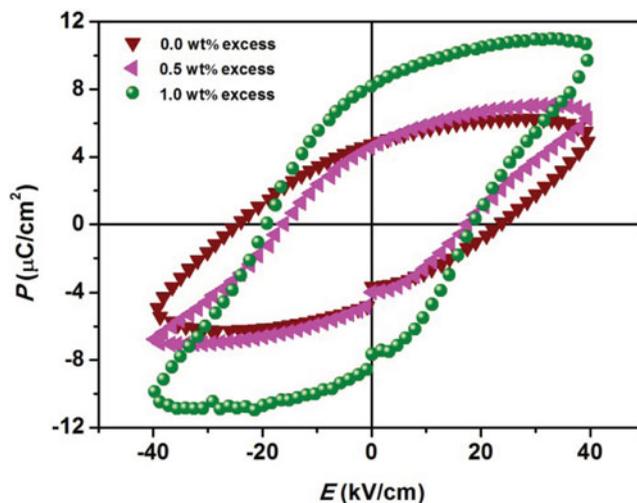


Figure 4. P - E hysteresis loops for the KNN-BS ceramics. (Color figure available online.)

make any change in lattice parameters. However, particles size of the calcined powders increased from $0.29\ \mu\text{m}$ for the 700°C powder to $0.34\ \mu\text{m}$ for the 800°C powder (inset of Fig. 1). Further, the 700°C powder exhibited a uniform in particle size.

XRD patterns of KNN-BS ceramics containing different levels of the additives are shown in Fig. 2(a). Pure perovskite phase was observed for all ceramic samples. To check the symmetry of the samples, the XRD data was carried out based on the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). The XRD peaks are consistent with orthorhombic with $Amm2$ symmetry as KNbO_3 (ICSD code 01-071-0946) [11]. Our results is consistent with the work done by Hao *et al.* [12] whose samples were synthesized KNN-BS by a novel hybrid method of sol-gel and ultrasonic atomization. The values of sintered density (bulk and relative density) as a function of K-Na content are shown in the inset Fig. 2(a). The measured density was found to increase with K-Na excess. This may be due to the additives compensated K and Na volatile during the processing. SEM micrographs and grain size versus additive concentration are displayed in Fig. 2(b). The grain morphology of the samples is a cuboid-like shape. The average grain size, as calculated by an intercept method, decreased with increasing amount of the additives. Although the additives assist densification during the processing, a higher amount of the additives produced the decrease in grain size. This may be caused by effect of excess additives (at the grain boundaries) which inhibited grain growth.

Plots of dielectric constant as a function of temperature are illustrated in Fig. 3. The data result revealed the paraelectric transition of the ceramics occurred at $\sim 357\text{--}367^\circ\text{C}$. The transition temperature decreased with increasing the additives (Fig. 3). All samples displayed a weak frequency dependence of the dielectric constant. It should be noted that the dielectric constant maximum at peak of the dielectric curve ($\epsilon_{r,\text{max}}$) increased with increasing amount of the additives (Fig. 3(d)). This trend matches that trend of the measured density, i.e., the higher density ceramics gave higher dielectric constants due to the additives have compensated the K and Na loss during the processing. The transformation from the orthorhombic to tetragonal phase displayed a shoulder at temperature around $\sim 150\text{--}200^\circ\text{C}$ ($T_{\text{orth}\rightarrow\text{tetra}}$). This transition is clearly observed for the 1.0 wt% sample.

Further, the $T_{\text{orth-tetra}}$ decreased with increasing the additives (Fig. 3). The changes in phase transition temperatures may be caused by the reduction of defects after adding the additives.

The $P - E$ hysteresis loop measurements at room temperature were performed using a Sawyer–Tower circuit. The hysteresis loops for various excess additives contents are shown in Fig. 4. A lossy capacitor hysteresis loop type was observed for the unmodified and 0.5 wt% samples. However, the remanent polarization (P_r) increased with increasing the additive. Further, the 1 wt% sample showed a ferroelectric hysteresis loop. Therefore, the additives produced an improvement in ferroelectric behavior of the KNN-BS ceramics.

Conclusion

We have for the first time synthesized KNN-BS powders by molten salt method. The molten-salt method could reduce the calcination temperature to a low temperature. The synthesized KNN-BS powders exhibited fine particles. The ceramics of KNN-BS with different excess K-Na levels were also fabricated via a solid-state reaction technique and properties of the ceramics were investigated. All ceramics exhibited pure perovskite phase with orthorhombic symmetry at room temperature. Dielectric constant–temperature plots showed a higher peak value of the dielectric constant for a higher additives contented sample which was also a higher dense sample. The additive also shifted the transition temperatures. In addition, the additives improved the ferroelectric behavior for the studied system.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF) and Office of the Higher Education Commission (OHEC) Thailand for financial supported. Thank also to Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University, and Faculty of Science and Technology Chiang Mai Rajabhat University for supporting facilities.

References

1. S. Su, R. Zuo, S. Lu, Z. Xu, X. Wang, and L. Li, Poling dependence and stability of piezoelectric properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-(Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramics with huge piezoelectric coefficients. *Curr. Appl. Phys.* **11**, S120–123 (2011).
2. K. Matsumoto, Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, Piezoelectric properties of KNbO_3 Ceramics prepared by ordinary sintering. *Ferroelectrics*. **358**, 169–174 (2007)
3. T. Tsurumi, J. Li, T. Hoshina, H. Kakemoto, M. Nakada, and J. Akeda, Ultrawide range dielectric spectroscopy of BaTiO_3 -based perovskite dielectrics, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 182905 (2007).
4. E. Matsushita, and K. Sugiyama, Condition of morphotropic phase boundary in perovskite-oxides. *Ferroelectrics*. **428**, 49–56 (2012).
5. X. Pang, J. Qiu, K. Zhu, and H. Zheng, Synthesis and characterization of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ piezoelectric ceramics prepared using $\text{K}_{5.70}\text{Li}_{4.07}\text{Nb}_{10.23}\text{O}_{30}$ as a new sintering aid. *Ferroelectrics*. **432**, 73–80 (2012).
6. H. Du, W. Zhou, F. Luo, D. Zhu, and S. Qu, Design and electrical properties investigation of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{–BiMeO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J. Appl. Phys.* **104**, 034104 (2008).
7. X. Sun, J. Deng, C. Sun, J. Li, J. Chen, R. Yu, G. Liu, X. Xing, and L. Qiao, Effect of BiScO_3 and LiNbO_3 on the piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 1853–1855 (2009).
8. H. Du, W. Zhou, F. Luo, D. Zhu, S. Qu, Y. Li, and Z. Pei, High T_m lead-free relaxor ferroelectrics with broad temperature usage range: $0.04\text{BiScO}_3\text{–}0.96(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$. *J. Appl. Phys.* **104**, 044104 (2008).

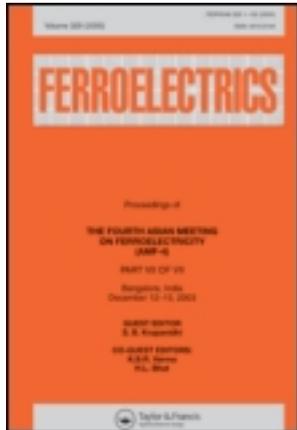
9. J. Liu, J. Zhu, M. Wang, Y. Pu, X. Li, P. Sun, L. Feng, X. Zhu, J. Zhu, and D. Xiao, Effects of K/Na ratio on the phase structure and electrical properties of $0.98(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3-0.02\text{BiScO}_3$ lead-free ceramics. *Ceram. Inter.* **38**, 347–350 (2012).
10. F. Bortolani, and R. A. Dorey, Molten salt synthesis of PZT powder for direct write inks. *J. Euro. Ceram. Soc.* **30**, 2073–2079 (2010).
11. J. G. Fisher, D. Rout, K. S. Moon, and S. J. L. Kang, High-temperature X-ray diffraction and Raman spectroscopy study of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics sintered in oxidizing and reducing atmospheres. *Mater Chem Phys.* **120**, 263–271 (2010).
12. J. Hao, Z. Xu, R. Chu, Y. Zhang, Q. Chen, P. Fu, W. Li, G. Li, and Q. Yin, Characterization of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ powders and ceramics prepared by a novel hybrid method of sol–gel and ultrasonic atomization. *Mater. Design.* **31**, 3146–3150 (2010).

This article was downloaded by: [Chatchai Kruea-In]

On: 11 December 2013, At: 00:05

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gfer20>

Fabrication of Sodium Potassium Niobate Ceramics by Two Step Sintering Assisted Molten Salts Synthesis

Narumon Lartcumfu^a, Chatchai Kruea-In^b, Nattaya Tawichai^c & Gobwute Rujijanagul^a

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

^b Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Chiang Mai, 50300, Thailand

^c School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai, 57100, Thailand

Published online: 09 Dec 2013.

To cite this article: Narumon Lartcumfu, Chatchai Kruea-In, Nattaya Tawichai & Gobwute Rujijanagul (2013) Fabrication of Sodium Potassium Niobate Ceramics by Two Step Sintering Assisted Molten Salts Synthesis, *Ferroelectrics*, 456:1, 14-20, DOI: [10.1080/00150193.2013.846171](https://doi.org/10.1080/00150193.2013.846171)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2013.846171>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms &

Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Fabrication of Sodium Potassium Niobate Ceramics by Two Step Sintering Assisted Molten Salts Synthesis

NARUMON LARTCUMFU,¹ CHATCHAI KRUEA-IN,^{2,*}
NATTAYA TAWICHAI,³ AND GOBWUTE RUJIJANAGUL¹

¹Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

²Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Chiang Mai 50300, Thailand

³School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai, 57100, Thailand

Potassium sodium niobate (KNN) powders were synthesized by a molten salt synthesis. The pure phase KNN was achieved for a calcination temperature of 500 °C which is lower than the conventional technique by 400 °C. The KNN ceramics were then fabricated by a two steps sintering technique. Effects of dwell time at T₂ on the properties of the ceramics were investigated. Although there was unchanged in microstructure, the dielectric results indicate that a longer dwell time produced a higher value of peak dielectric constant. However, the 8 h sample exhibited the densest ceramic and showed a better ferroelectric performance.

Keywords Molten salt; two step sintering; dielectric properties

1. Introduction

Potassium sodium niobate ($K_xNa_{1-x}NbO_3$; KNN) system is an important lead-free ferroelectric materials and it has been widely investigated due to their potential applications in electronic devices such as piezoelectric actuators, sensors and transducers. KNN ceramics show high transition temperature, high remnant polarization, and high radial coupling coefficients [1–4]. Further, morphotropic phase boundary between orthorhombic and tetragonal phases of the KNN is observed for the composition of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ [5]. In order to get high piezoelectric and ferroelectric properties, a high quality of starting powder is essentially considered. Various approaches have been used to obtain the KNN powders [6–8]. The conventional mixed-oxide method has been often used to synthesize KNN powders; however, it requires a high calcination temperature which leads to the particle coarsening and aggregation of the powders. Many chemical routes such as sol-gel process, hydrothermal and co-precipitate have been proposed for producing the fine KNN powders, but the cost of raw materials of these methods is quite high. Furthermore, the yield of the obtained products from most chemical methods is so small. Recently, it is proposed that molten salt synthesis

Received December 11, 2012; in final form March 14, 2013.

*Corresponding author. E-mail: chatchai.kruea@gmail.com

is one of the simple and practical techniques with low cost for preparing fine powder [9]. Further, it is known that the properties of many ceramics are also influenced by the techniques of sintering. Therefore, various techniques have been reported such as rapid-rate sintering, rate-controlled sintering, and two-step sintering [10]. Among these methods, the two-step sintering method is interesting because it can achieve a high ceramic density and produces small grains with low grain growth rate [10]. Generally for the two-steps sintering, the samples are fired at temperature T_1 for a short dwell time follow by firing at a temperature lower than the first step approximately 100–200°C (T_2) at a suitable dwell time (second step). By using this technique, loss of some starting materials which have low melting point can be control due to the short dwell time at T_1 . Thus, this sintering technique may be good for some lead free materials which prepared from low melting point raw materials.

In the present work, the molten salt method and the two step sintering were applied to synthesize the KNN powder and ceramics, respectively. The characteristic of synthesized KNN powder prepared by the molten salt method was investigated. The effects of dwell time at T_2 for the two step sintering process on the ceramic properties were also investigated.

2. Experimental

In the present study, $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramic powder was synthesized by molten salt method. An equal molar ratio of inorganic salt mixtures, NaCl (99.5%, Fluka) and KCl (99.5%, Riedel de Haen) were mixed by hand-grinding for 20 min. The stoichiometric amounts of K_2CO_3 (99.0%, Sigma-Aldrich), Na_2CO_3 (99.5%, Riedel de Haen), and Nb_2O_5 (99.9%, Aldrich) were weighed according to the chemical formula of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ and then the oxides were mixed by a ball milling technique for 24 h in ethanol medium. The obtained powders were dried at 110°C for 12 h. The mixtures of the precursors and mixed salts were 1:1 weight ratio. After hand-grinding by a mortar and pestle for 30 min, the mixture was placed in sealed alumina crucibles and heated at temperatures ranging from 400 to 700°C for 2 h. The obtained products were washed with hot deionized water several times until no trace of anion was detected by $AgNO_3$ aqueous solution. The calcined powders were characterized by variety techniques. Phase formation was determined by XRD analysis. The particle morphology was examined by scanning electron microscopy (SEM). The obtain KNN powder was used to form the KNN ceramics. The obtained powder was pressed into a disc shape. For the two-steps sintering, the samples were sintered at $T_1 = 1,150^\circ C$ then rapid cool down to $T_2 = 950^\circ C$ for 2–16 h, followed by cooling to room temperature. Organic impurities were eliminated by firing the green pellet samples at 500°C for 2 h for all samples. For the dielectric investigation, silver paste was painted on both sides of the samples. Dielectric measurements were carried out using a LCR meter in conjunction with a tube furnace. The ferroelectric hysteresis loops (P - E loop) was determined using a Sawyer Tower circuit (1 Hz) at room temperature.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows XRD patterns of calcined powders at various calcination temperatures. For the 400°C calcined sample, second phase was observed as indicates by “*” in the XRD pattern (Fig. 1). However, the XRD intensity peak of the second phase was very small; indicating that amount of second phase was very low. Pure perovskite phase of KNN was obtained for the calcination temperature $>400^\circ C$. It should be noted that that sample calcined at

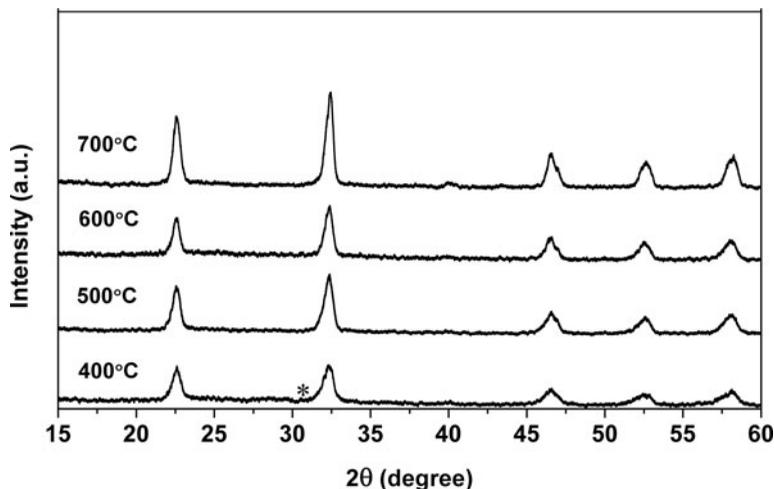


Figure 1. XRD patterns of KNN powders prepared by using various calcination temperatures.

700°C showed the highest amount of perovskite phase due to the XRD patterns shows sharp peaks. Normally, the pure phase of KNN powder synthesised by the solid-state reaction method can obtained at the calcinations temperature $\geq 900^\circ\text{C}$ [11]. Therefore, the existence of pure phase KNN at temperature $>400^\circ\text{C}$ in the present work, indicatess that the molten salt synthesise can reduce the calcinations temperature by 400°C.

Morphology of selected KNN powders is displayed in Fig. 2. With increasing calcination temperature, no change in particle size was observed. The average particle size of the samples was in a range $\sim 0.2\text{--}0.3\ \mu\text{m}$. Particle shape and size distribution all powders look unchanged with increasing the calcination temperature. This result suggests that the calcination temperature has not too much effect on the microstructure of the resulting powders. Further, the powders exhibited uniform in particle sizes.

In the present work, the two-step sintering method was applied for fabrication of the KNN ceramics, i.e. the sample were sintered at $T_1 = 1150^\circ\text{C}$ for a short time and then rapidly cooled to a lower second-step temperature $T_2 = 950^\circ\text{C}$ for 2–16 h, followed by cooling to room temperature. The XRD patterns of the KNN ceramics sintered by the two

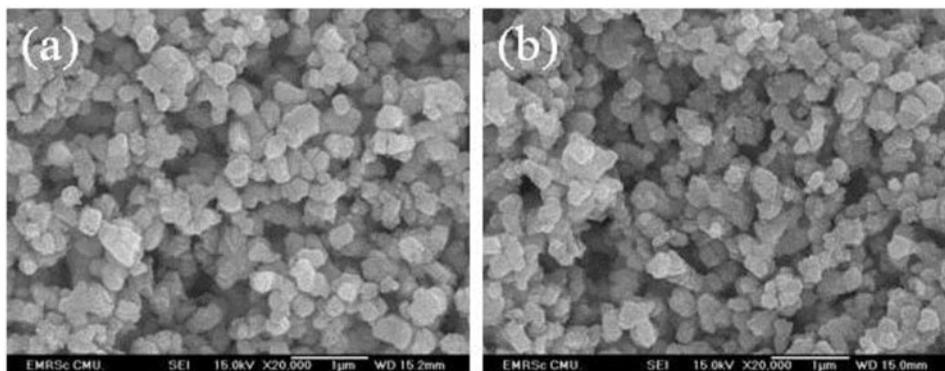


Figure 2. SEM micrographs of KNN powder calcined at (a) 400 and (b) 700°C.

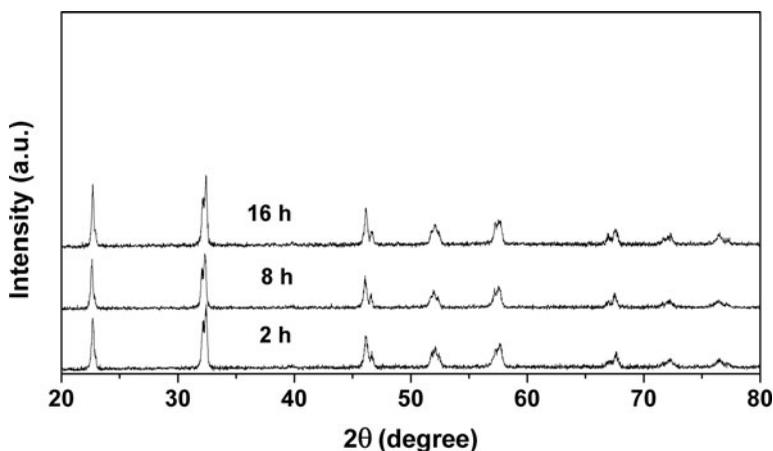


Figure 3. XRD patterns of KNN ceramics fabricated by the two steps sintering method.

steps sintering method are shown in Fig. 3. All samples exhibited a pure phase perovskite without any impurity phase such as $K_4Nb_6O_{17}$ [12]. The XRD data revealed that the samples showed an orthorhombic symmetry according to the JCPDF file No. 01-071-0946. The XRD result is consistent with the work done by Fisher *et al.* [13] who synthesized KNN by a solid-state technique.

The density values of the studied ceramics were 4.25–4.47 g/cm^3 . However, maximum density was 4.47 g/cm^3 for the 8 h sample. The lower density for the 16 h sample may be due to longer dwell time produced higher volatile K and Na. The average grain sizes of the samples were in a range 2.5–2.6 μm (Fig. 4). The slightly changed in grain size with

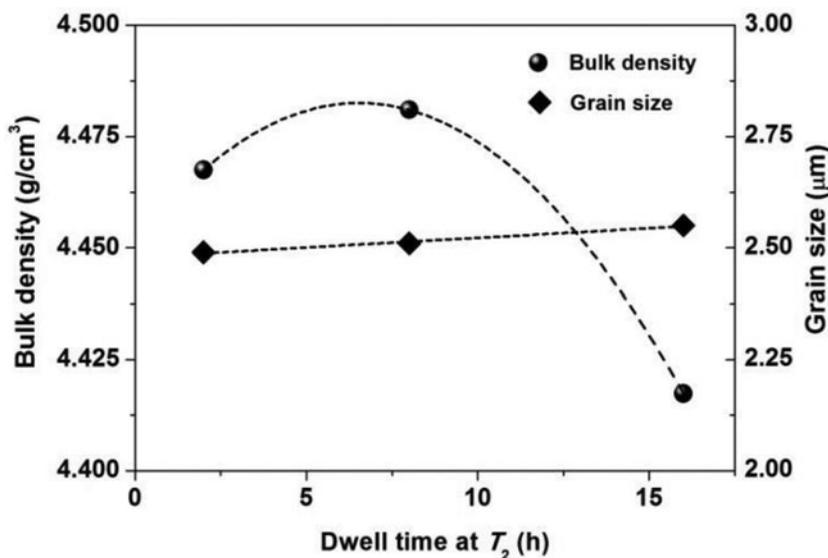


Figure 4. Bulk density and grain size as a function of dwell time at T_2 for the KNN ceramics, prepared by the two steps sintering.

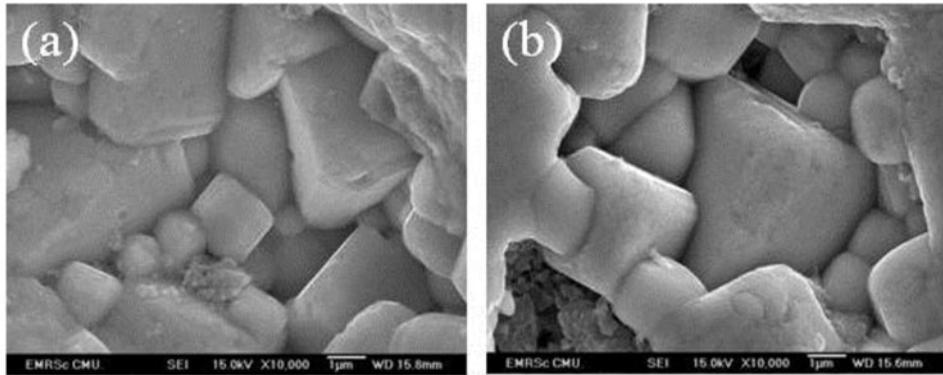


Figure 5. Selected SEM micrographs of KNN ceramics fabricated by the two steps sintering with different dwell time T_2 : (a) 2 h and (b) 16 h.

increasing the dwell time is due to the temperature at T_2 is not high enough for producing a higher rate of grain growth. Selected SEM micrograph of the KNN ceramics is displayed in Fig. 5.

Plots of dielectric constant and dielectric loss versus temperature are illustrated in Fig. 6. All samples exhibited a weak frequency dependence of the dielectric constant. The transition temperatures at orthorhombic to tetragonal ($T_{orth-tetra}$) and tetragonal to cubic (T_c) phase transitions were found to be unchanged with increasing the dwell time. However, the maximum dielectric constant at T_c increased from 2,200 for the 2 h sample to 2,400 for the 16 h sample. Further, the values of dielectric loss of all samples were lower than 0.05 for temperature $<200^\circ\text{C}$. However, the values of dielectric loss at the high temperatures

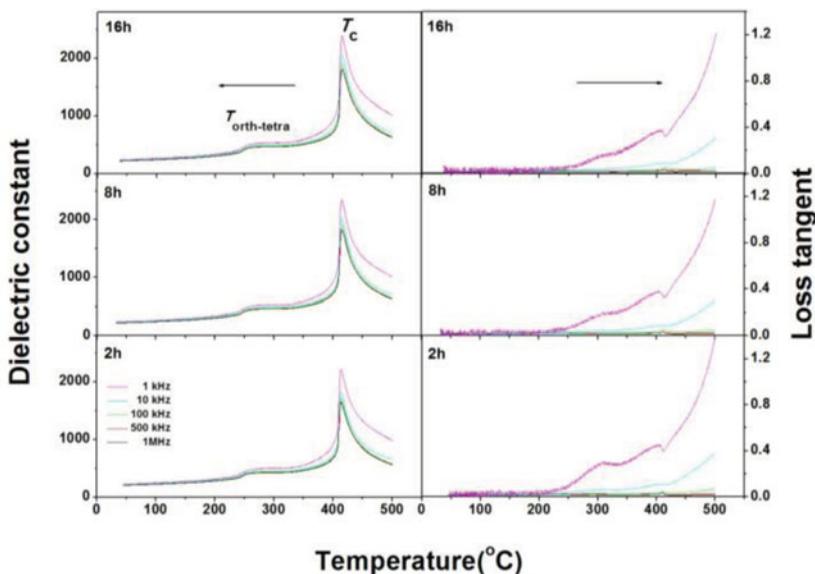


Figure 6. Dielectric properties of KNN ceramics fabricated with various dwell times at T_2 .

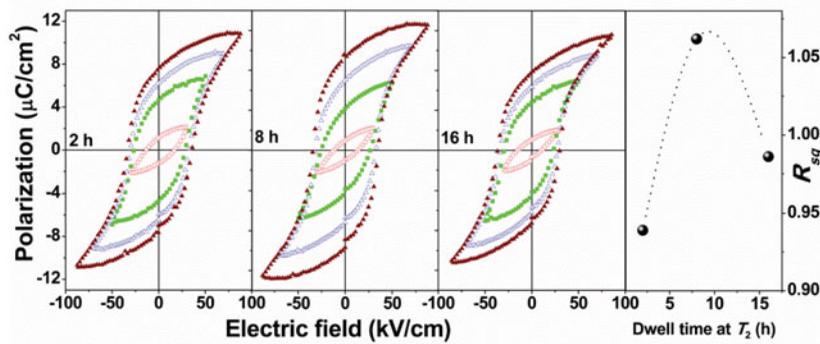


Figure 7. Dependence of the polarization versus electric field (P - E) loop of KNN ceramics prepared by the two steps sintering method where T_2 was varied from 2–16 h.

(>200°C) are comparable high. It should be noted that the values of dielectric loss for the 16h sample are higher of than other samples. This may be due to the formation of defects, caused from the longer dwell time.

Ferroelectric hysteresis loop measurements were performed using a Sawyer–Tower circuit at room temperature. The hysteresis loops (P - E) of the samples are shown in Fig. 7. All samples exhibited the ferroelectric characteristic. However, it seems that the 8 h samples presented better ferroelectric behavior. To check the quantification of the hysteresis behavior, the squareness of the hysteresis loop (R_{sq}) was determined by an empirical relationship as expressed in equation (1) [14]

$$R_{sq} = \frac{P_r}{P_s} + \frac{P_{1.1E_c}}{P_r} \quad (1)$$

where P_r is the remanent polarization, P_s is the saturate polarization, and $P_{1.1E_c}$ is the polarization at an electric field equal to 1.1 times of the coercive field. The R_{sq} value as a function of dwell time is presented in Fig. 7. It was found that the 8 h sample had a higher value R_{sq} as expected. This result may be link with the higher measured density of this sample.

4. Conclusion

In the present work, a molten salt synthesis was applied to synthesized KNN powders. Pure phase perovskite was obtained at a relative low calcination temperature of 500°C. The powder exhibited a fine grain with a relatively uniform particle size. The KNN ceramics were prepared by the two steps sintering technique with different dwell times at the second steps of sintering. All ceramics had a pure perovskite phase with rhombohedral symmetry. The dielectric constant at ferroelectric to paraelectric phase transition temperature increased with increasing the dwell time. The results also indicate that the higher density ceramics produced the better ferroelectric performance in the studied ceramics.

Acknowledgments

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF), Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University, Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, and Office of the Higher Education Commission (OHEC) Thailand.

References

1. Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4121–4123 (2004).
2. H.-Y. Park, C.-W. Ahn, H.-C. Song, J.-H. Lee, and S. Nahm. Microstructure and piezoelectric properties of $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.05\text{BaTiO}_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 062906 (2004).
3. N. Jiang, B. Fang, Q. Du, and L. Zhou. Effects of the second component on the structure and electrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{NbO}_3$ -based lead-free piezoelectric ceramics. *Ferroelectric*. **413**, 73–83 (2011).
4. J. Schiemer, Y. Liu, M. Carpenter, and R. Withers. The effect of Ta doping on the phase transitions and the piezoelectric and ferroelectric properties of $\text{K}_{0.35}\text{Na}_{0.65}\text{NbO}_3$. *Ferroelectrics*. **429**, 95–102 (2012).
5. E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter. Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 182905 (2005).
6. Y. Saito., and H. Takao. Synthesis of polycrystalline platelike KNbO_3 particles by the topochemical micro-crystal conversion method and fabrication of grain-oriented $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.* **27**, 4085–4092 (2007).
7. C.-H. Lu, S.-Y. Lo, and H.-C. Lin. Hydrothermal synthesis of nonlinear optical potassium niobate ceramic powder. *Mater. Lett.* **34**, 172–176 (1998).
8. C.-H. Lu, S.-Y. Lo, and Y. L. Wang. Glycothermal preparation of potassium niobate ceramic particles under supercritical condition. *Mater. Lett.* **55**, 121–125 (2002).
9. F. Bortolani, and R. A. Dorey, Molten salt synthesis of PZT powder for direct write inks. *J. Euro. Ceram. Soc.* **30**, 2073–2079 (2010).
10. X.-H. Wang, X.-Y. Deng, H. Zhou, L.-T. Li, and I.-W. Chen. Bulk dense nanocrystalline BaTiO_3 ceramics prepared by novel pressureless two-step sintering method. *J. Electroceram.* **21**, 230–233. (2008).
11. M. Ichiki, L. Zhang, M. Tanaka, and R. Maeda. Electrical properties of piezoelectric sodium-potassium niobate. *J. Euro. Ceram. Soc.* **24**, 1693–1697 (2004).
12. J. Acker, H. Kungl, and M. J. Hoffmann. Influence of Alkaline and Niobium Excess on Sintering and Microstructure of Sodium-Potassium Niobate $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 1270–1281 (2010).
13. J. G. Fisher, D. Rout, K.-S. Moon, and S.-J. L. Kang. High-temperature X-ray diffraction and Raman spectroscopy study of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics sintered in oxidizing and reducing atmospheres. *Mater. Chem. Phys.* **120**, 263–271 (2010).
14. G. H. Haertling, and W. J. Zimmer. Analysis of hot-pressing parameters for lead zirconate-lead titanate ceramics containing two atom percent bismuth. *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 1084–1089 (1966).