



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

สมบัติไพโซอิเล็กทริกและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกฐานบิสมัทซิงค์
ไททาเนตที่มีอุณหภูมิคูรีสูงสำหรับการประยุกต์ใช้งาน
ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

Piezoelectric and Dielectric Properties of Bismuth Zinc
Titanate based ceramics for high Curie temperature
application

โดย ดร.สุขุม อีสเสงี่ยม
ศ.ดร.ทวี ตันขศิริ
ศ.ดร.กอบวุฒิ รุจิจนากุล
ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

มิถุนายน 2555

สัญญาเลขที่ MRG5380203

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

สมบัติโพซิทีฟและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกฐานบิสมัทซิงค์
ไททาเนตที่มีอุณหภูมิคูรีสูงสำหรับการประยุกต์ใช้งาน
ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

Piezoelectric and Dielectric Properties of Bismuth Zinc
Titanate based ceramics for high Curie temperature
application

คณะผู้วิจัย

- | | |
|----------------------------|----------------------|
| 1. ดร.สุชุม อิศเสงี่ยม | มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ |
| 2. ศ.ดร.ทวี ตันขศิริ | มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ |
| 3. ศ.ดร.กอบวุฒิ รุจิจนากุล | มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ |

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา
สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และมหาวิทยาลัยเชียงใหม่

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เป็นอย่างสูงที่ทำให้การสนับสนุนเงินวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้สนับสนุนงานวิจัยและพัฒนาครั้งนี้ มาโดยตลอด

ขอขอบคุณ นายกฤต สุจริตตั้งธรรม นางสาวผิวพรรณ ประจันต์ศรี และนางสาวดวงพร เล็กสวัสดิ์ ที่มีส่วนช่วยในการวิจัยในครั้งนี้เป็นอย่างมาก

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร. ทวี ตันขศิริ ศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิจนากุล และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กมลพรรณ เพ็งพัด ที่ได้ให้คำชี้แนะ และการสนับสนุนอย่างต่อเนื่องจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณครอบครัว ที่ได้ส่งเสริมสนับสนุนและเป็นกำลังใจตลอดมาและหากมีสิ่งใดขาดตกบกพร่อง หัวหน้าโครงการต้องขอภัยเป็นอย่างสูง และหวังว่ารายงานฉบับสมบูรณ์นี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้สนใจในงานด้านนี้ต่อไปไม่มากก็น้อย

อาจารย์ ดร. สุขุม อีสเสงี่ยม
(หัวหน้าโครงการ)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5380203
 ชื่อโครงการ : สมบัติไพโซอิเล็กทริก และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกฐานบิสมาท
 ซิงค์ไททานเตที่มีอุณหภูมิคูรีสูงสำหรับการประยุกต์ใช้งานใน
 อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์
 ชื่อนักวิจัย และสถาบัน : ดร.สุกুম อิศรัมย์
 ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
 มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 E-mail Address : sukum99@yahoo.com
 ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

บทคัดย่อ:

วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีอุณหภูมิคูรีสูงเป็นวัสดุที่เป็นที่ต้องการอย่างมากในการนำไป
 ประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับและทรานสดิวเซอร์ที่ใช้งานในอุณหภูมิสูง ซึ่งสารเฟอร์โรอิเล็กทริก
 $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$: BZT เป็นสารตัวหนึ่งที่ได้ถูกเลือกนำมาศึกษาเพื่อวัตถุประสงค์ดังกล่าว แต่อย่างไรก็
 ตามสาร BZT บริสุทธิ์ไม่มีความเสถียรในตัวเอง ซึ่งจะมีความเสถียรเมื่ออยู่ภายใต้สภาวะความดัน
 สูงและอยู่ในรูปของสารละลายของแข็งร่วมกับสารเพอร์รอฟสไกต์อื่นๆ เท่านั้น ในงานวิจัยนี้จะ
 ทำการศึกษาระบบสารละลายของแข็งสองระบบ ระบบแรกได้ทำการเตรียมเซรามิกเพอร์รอฟสไกต์
 เซิงซ้อนของระบบ $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$ (BST-FN) โดยที่ทำการแปร $x = 0.0, 0.1, 0.2,$
 $0.3, 0.4$ และ 0.5 ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากการศึกษาพบว่าโครงสร้างของสารตัวอย่างเป็น
 เทตระโกนอล และมีค่าความเป็นเทตระโกนอล (tetragonality) ลดลงเมื่อเพิ่ม FN ในสารตัวอย่าง
 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ โดยที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมี
 ค่าสูงสุดเท่ากับ 2941 และมีค่า $\tan\delta$ เท่ากับ 0.713 ที่ตัวอย่างที่มีค่า $x = 0.2$ เมื่อทำการวัดที่
 อุณหภูมิห้องและความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์ ระบบที่สองจะศึกษาเซรามิกสารละลายของแข็ง
 $(1-x)\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{0.8}(\text{Fe}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.2}]\text{O}_3 - x\text{BiZn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ ที่มีการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็งโดยที่
 แปร $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ และ 0.10 จากผลการทดลองด้วย XRD พบว่าเมื่อเพิ่ม BZT ใน
 ระบบ $(1-x)\text{BSTFN}-x\text{BZT}$ โครงสร้างจะเปลี่ยนจากรอมโบฮีดรอลเป็นเทตระโกนอลที่อุณหภูมิห้อง
 และสมบัติทางไดอิเล็กทริกก็มีการเปลี่ยนแปลงความปริมาณ BZT เช่นกัน

คำหลัก : สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก, เซรามิกไร้สารตะกั่ว และเซรามิกไพโซอิเล็กทริก

Abstract

Project Code : MRG5380203
Project Title : Piezoelectric and Dielectric Properties of Bismuth Zinc Titanate based ceramics for high Curie temperature application
Investigator : Dr.Sukum Eitssayeam
Department of Physics and Materials Science,
Faculty of Science, Chiang Mai University
E-mail Address : sukum99@yahoo.com
Project Period : 2 years

Abstract:

Ferroelectric materials with high Curie temperature are highly desirable to construct sensors and transducers for high-temperature piezoelectric applications. Among the ferroelectric materials, $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$: BZT is considered to be one of the most promising materials. However, BZT is unstable in its pure form and can only be stabilized under high pressure or in solid solutions with other perovskite materials. In this study, two different lead free-based ceramic systems were carried out. Firstly, the complex perovskite $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$ (BST-FN) ceramic system with $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5 were synthesized via a solid state reaction method. The structures of the samples were found to be tetragonal and the tetragonality of which decreased with increasing the FN content. The dielectric constant and loss tangent were found to increase with temperature. The highest ϵ_r was 2941 with the $\tan \delta$ of 0.713 for $x = 0.2$ at room temperature and at 1 kHz. Secondly, The $(1-x)\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{0.8}(\text{Fe}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.2}]\text{O}_3-x\text{BiZn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ solid solution ceramics were synthesized via a solid-state reaction method where $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ and 0.10 . The XRD analysis demonstrated that with increasing BZT content in $(1-x)\text{BSTFN}-x\text{BZT}$, the structural change occurred from the rhombohedral to the tetragonal phase at room temperature. Changes in the dielectric behavior were found to depend on the BZT content.

Keywords : Ferroelectric properties, Lead-free ceramics, Piezoelectric ceramics

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

นับตั้งแต่มีการค้นพบสารกลุ่มไพโซอิเล็กทริก ในปลายศตวรรษที่ 18 โดยของส์ และปีแอร์ คูรี [1] สารกลุ่มไพโซอิเล็กทริกเป็นสารที่มีสมบัติโดดเด่นทางไฟฟ้า นั่นคือวัสดุสามารถเปลี่ยนแปลงพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกล หรือจากพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ หลังจากนั้นก็ได้มีการศึกษาวิจัย และพัฒนาสมบัติด้านต่างๆ ของสารไพโซอิเล็กทริกอย่างต่อเนื่อง จนสามารถพัฒนานำวัสดุไพโซอิเล็กทริกมาประยุกต์ใช้งานกันอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถนำมาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์ที่เป็นประโยชน์มากมาย อาทิเช่น เครื่องแปลงความถี่และกระแส (piezoelectric transducer) หัวจุดแก๊ส (gas igniters) ไมโครโฟน (microphone) ลำโพง (speaker) ตัวเก็บประจุ (capacitor) เครื่องตรวจจับ (sensors) และตัวขับเคลื่อน (actuator) เป็นต้น วัสดุไพโซอิเล็กทริกส่วนใหญ่ที่ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานเป็นสารที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ ที่มีสูตรทางเคมีทั่วไปคือ ABO_3 เมื่อ A เป็นไอออนในกลุ่มที่มีประจุเป็นหนึ่ง (mono) หรือสองเวเลนซ์ (divalent) ส่วน B จะมีไอออนในกลุ่มสาม (tri) สี่ (tetra) หรือ ห้าเวเลนซ์ (pentavalent) ซึ่งสารกลุ่มนี้ได้รับความสนใจในการวิจัยกันอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งได้มีความสนใจที่จะศึกษาการเติมไอออนบางชนิดเข้าไปในโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ตรงตำแหน่งไอออนบวกเพื่อปรับปรุงสมบัติของสาร จนเกิดเป็นโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์เชิงซ้อน (Complex Perovskite) เช่น สารในกลุ่มของเลดเซอร์โคเนตไททาเนต ($Pb(Zr,Ti)O_3$, PZT) เลดแมกนีเซียมไนโอเบต ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, PMN) เลดซิงค์ไนโอเบต ($Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, PZN) และเลดนิเกิลไนโอเบต ($Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, PNN) เป็นต้น

จากการสำรวจ และการศึกษาปัญหาการใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในกลุ่มงานเซ็นเซอร์ที่ใช้ในช่วงอุณหภูมิสูง และในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในเครื่องยนต์ต่างๆ จะเห็นได้ว่าความต้องการที่แท้จริงในการใช้งานอุปกรณ์เครื่องแปลงความถี่และกระแส (transducer) และเครื่องตรวจจับ (detector) ที่ทำจากวัสดุไพโซอิเล็กทริกนั้น จะต้องสามารถทำงานได้ในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้นกว่าเดิม นั่นคือสูงกว่า 300°C โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าต่างๆ ซึ่งสารที่ถูกนำมาใช้งานในสภาวะแบบนี้ได้แก่ สารเลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) เป็นสารที่แสดงสมบัติไพโซอิเล็กทริกได้ดี มีค่าสัมประสิทธิ์คูควบไฟฟ้าเชิงกลสูง มีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ประมาณ 390°C และที่สำคัญคือสามารถเตรียมง่ายและใช้อุณหภูมิในการเตรียมไม่สูงนัก และสาร PZT ยังมีค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคูควบที่สูงมาก แต่สาร PZT ก็มีจุดเสียตรงที่มีการสูญเสียพลังงานค่อนข้างสูง ดังนั้นถ้าต้องการใช้สาร PZT ให้ได้รับประโยชน์สูงสุดจะต้องทำที่อุณหภูมิที่สูงใกล้เคียงกับ T_C และสารเลดไททาเนต ($PbTiO_3$: PT) ที่มีอุณหภูมิคูรีสูงถึง 490°C แต่สาร PT เป็นสารที่เตรียมได้ยากมากเนื่องจากมีความเป็น anisotropy

สูง จึงต้องมีการเจือสาร เช่น แคลเซียม (Calcium) หรือ ซามาเรียม (Samarium) [2-4] ซึ่งการเจือสารนี้ทำให้ลดอัตราส่วน c/a ในผลึก และลดอุณหภูมิคูรีที่เป็นที่ต้องการตามไปด้วย

สารที่กล่าวมาในข้างต้นนั้นล้วนเป็นสารที่ประกอบไปด้วยสารตะกั่ว จึงทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม และในปัจจุบันรัฐบาลเกือบทุกประเทศได้มีการรณรงค์ในเรื่องสิ่งแวดล้อมกันอย่างมาก จึงทำให้เกิดการค้นคว้าวิจัยหาสารชนิดใหม่มาใช้ทดแทนสารพิโซอิเล็กทริกเหล่านี้ และยังคงมีสมบัติตามที่ต้องการ จากการค้นคว้าที่ผ่านมาพบว่าไอออน Bi^{3+} เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่จะสามารถนำมาแทนที่ Pb ในระบบ PZT เนื่องจากมีโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ที่คล้ายคลึงกันมาก จึงได้มีการศึกษาสารในกลุ่มเพอร์รอฟสไกต์ที่มี Bi เป็นฐานกันอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะการทำเป็นสารละลายของแข็ง (solid solution)

สารบิสมัทซิงค์ไนโอเบต ($\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$: BZT) เป็นสารหนึ่งที่น่าสนใจในปัจจุบัน เนื่องจากมีค่าอุณหภูมิคูรี และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง แต่อย่างไรก็ตามสาร BZT อยู่ในสถานะไม่เสถียรเมื่อฟอร์มเป็นสารบริสุทธิ์ แต่จะเสถียรในสถานะความดันสูงเท่านั้น หรือเมื่อทำเป็นสารละลายของแข็งร่วมกับสารอื่นๆ ในการศึกษาวิจัยที่ผ่านมาได้พัฒนาสาร BZT จึงมีนำเอาสาร BZT ทำเป็นสารละลายของแข็ง 2 หรือ 3 องค์ประกอบ (binary and ternary system) เช่น สารละลายของแข็งระหว่าง $\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ [5] หรือ $\text{BiScO}_3 - \text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ [6] เป็นต้น จากการค้นคว้าที่ผ่านมา และประสบการณ์งานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าสารแบเรียมไอรอนไนโอเบต ($\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$: BFN) เป็นสารหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงในช่วงอุณหภูมิที่กว้างนั้น ซึ่งเกิดมาจากการเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบของไอออนตรงตำแหน่ง B ในโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ ซึ่งนำไปสู่การไม่สม่ำเสมอของสารประกอบ โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 40,000 ที่อุณหภูมิห้อง อีกทั้งยังมีงานวิจัยที่รายงานไว้ว่า เมื่อเติมสาร BFN ลงไปยังสาร PZT [7] ในอัตราส่วนที่เหมาะสมจะสามารถพัฒนาสมบัติทางไดอิเล็กทริกและเพริโรอิเล็กทริกได้

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะพัฒนาสารกลุ่มที่มีสาร BZT เป็นฐาน ซึ่งเป็นสารที่ไม่มีสารตะกั่ว โดยวิธีแทนที่ไอออนตรงตำแหน่งบีไซด์ของโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ดังกล่าว และการทำให้เป็นสารละลายของแข็งร่วมกับสารอื่น ทั้งที่มีตะกั่วและไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ โดยจะทำการเปรียบเทียบสมบัติของทั้งสองระบบ เช่น สารละลายของแข็งระหว่าง PZT-BZT ในกลุ่มที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ และ BZT-BFN ในกลุ่มที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ และซึ่งวิธีนี้จะป็นวิธีที่ทำสารที่เตรียมได้มีสมบัติที่แตกต่างออกไปจากเดิม จึงเป็นที่คาดหวังว่าอาจจะมีการพัฒนาสารกลุ่มพิโซอิเล็กทริกที่มีอุณหภูมิคูรีสูง ให้มีสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกที่ดีขึ้นทัดเทียมกับสารในกลุ่ม PZT หรือ PZN ที่

ใช้กันอยู่ในปัจจุบันได้ ซึ่งอาจจะทำให้พบสารใหม่ที่สมบัติไฟฟ้าที่ดีขึ้นนำไปสู่การพัฒนาวัสดุที่ใช้ในวงการอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ต่อไป

2. วัตถุประสงค์

- 2.1 ศึกษาการเตรียมสารเซรามิกฐานบิสมาทซึ่งคีนโอเบต และพัฒนาเซรามิกในกลุ่มนี้ให้มีคุณสมบัติสูงขึ้น โดยการแทนที่อะตอมในตำแหน่งบีไซต์ และทำให้เป็นสารละลายของแข็งเป็นสารต่างๆ
- 2.2 ศึกษาวิวัฒนาการของเฟสและโครงสร้างจุลภาคของของผงและสารเซรามิกที่เตรียมได้
- 2.3 ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และไพโซอิเล็กทริกของสารเซรามิกที่เตรียมได้
- 2.4 หาความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขการเตรียม โครงสร้างจุลภาค เฟส และสมบัติต่างๆ ของเซรามิกที่เตรียมได้
- 2.5 เพื่อนำผลงานวิจัยที่ได้ไปเผยแพร่ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ
- 2.6 ศึกษาหาความเป็นไปได้ในการนำไปสู่การประยุกต์ใช้งานต่อไป

3. ระเบียบวิธีวิจัย

- 3.1 ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
- 3.2 จัดซื้อวัสดุ อุปกรณ์
- 3.3 สังเคราะห์และศึกษาสมบัติทางกายภาพของผงเพอร์รอฟสไกต์เซรามิกฐาน BZT โดยมีแนวทางการเติมไอออนลงไปในตำแหน่งเอไซต์ บีไซต์ และการทำให้เป็นสารละลายของแข็งร่วมกับกลุ่มสารเพอร์รอฟสไกต์ไร้สารตะกั่ว เช่น BFN และกลุ่มสารเพอร์รอฟสไกต์ที่มีสารตะกั่ว เช่น PZT
- 3.4 ศึกษาวิวัฒนาการของเฟสและโครงสร้างจุลภาคของผงที่เตรียมได้ โดยวิธี X-ray analysis, Thermal analysis และ Electron Microscopy
- 3.5 ทำการขึ้นรูปและศึกษาการเผาซินเตอร์
- 3.6 ทำการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค และองค์ประกอบทางเคมีของสารเซรามิกที่เตรียมได้
- 3.7 ตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก ไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกของสารเซรามิกที่เตรียมได้
- 3.8 อภิปรายผลการศึกษาและสรุปผลการวิจัยตลอดจนข้อเสนอแนะ

3.9 เรียบเรียงผลงานเพื่อการตีพิมพ์

4. แผนการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการในแต่ละช่วง 6 เดือน

4.1 แผนงานเดือนที่ 1-6

- 4.1.1 ศึกษาและค้นคว้ารวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง โดยจะเน้นเซรามิกในกลุ่มของสาร บิสมัทซิงค์ไนโอเบต ($\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$: BZT)
- 4.1.2 เลือกระบบสารเพอร์รอฟสไกต์ และไอออนที่จะนำไปเติมในโครงสร้าง ซึ่งอาจ การเจือในตำแหน่งเอไซด์ หรือบีไซด์ และการทำให้เป็นสารละลายของแข็ง
- 4.1.3 ทำการเตรียมผงของสารบิสมัทซิงค์ไนโอเบตที่มีการเติมไอออนในตำแหน่งเอไซด์ หรือบีไซด์โดยมีการเจือในปริมาณต่างๆ และการทำให้เป็นสารละลายของแข็ง
- 4.1.4 ศึกษาถึงตัวแปรที่สำคัญในกระบวนการเตรียมผงบิสมัทซิงค์ไนโอเบต
- 4.1.5 ศึกษาสมบัติทางความร้อนของผงที่เตรียมได้ เพื่อหาเงื่อนไขในการให้ความร้อน เพื่อให้ผงที่ผสมเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ และมีความบริสุทธิ์สูง
- 4.1.6 สรุปผลการวิจัยและพัฒนาตลอดจนข้อเสนอแนะในรูปแบบการเขียนรายงาน

ในเดือนที่ 1-6 ของการวิจัยจะมีเป้าหมายที่สำคัญคือการศึกษาค้นคว้าข้อมูลที่สำคัญในการที่จะนำมาเลือกระบบสารบิสมัทซิงค์ไนโอเบตและไอออนที่จะนำไปเติมในตำแหน่งเอไซด์ และบีไซด์ที่เหมาะสม และการทำให้เป็นสารละลายของแข็ง ซึ่งมีสมบัติที่อาจนำไปพัฒนาต่อและประยุกต์ได้จริง จากนั้นจึงทำการเตรียมผงเซรามิกที่มีเฟสตามที่ต้องการ ในขั้นตอนนี้จะต้องมีการศึกษาเงื่อนไขที่สำคัญ อาทิ วิธีการเตรียม อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ เวลาในการแช่ เป็นต้น เพื่อให้ได้ผงเซรามิกที่มีเฟสที่บริสุทธิ์ สำหรับนำไปเตรียมเป็นเซรามิกต่อไป

4.2 แผนงานเดือนที่ 7-12

- 4.2.1 ศึกษาข้อมูลและค้นคว้าเพิ่มเติม
- 4.2.2 นำข้อมูลที่ได้จากผลในเดือนที่ 1-6 มาปรับปรุงวิธีการเตรียมผงของสารเซรามิกฐานบิสมัทซิงค์ไนโอเบตเพื่อให้ได้เงื่อนไขที่ดีที่สุด
- 4.2.3 ศึกษาวิวัฒนาการของเฟสและโครงสร้างจุลภาคของผงที่เตรียมได้ โดยวิธี X-ray analysis, Thermal analysis และ Electron Microscopy

4.2.4 อภิปรายในเรื่องตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อเฟส และขนาดผงเซรามิก

4.2.5 เรียบเรียงผลงานเพื่อการตีพิมพ์ (ปีที่ 1)

ในเดือนที่ 7-12 ของการวิจัยมีเป้าหมายที่จะทำการศึกษาตัวแปรที่สำคัญในการเตรียมผงเซรามิกที่มีเฟสตามต้องการ โดยที่สามารถควบคุมความบริสุทธิ์ได้ และทำการอภิปรายผลที่ได้เพื่อเตรียมผลงานในการตีพิมพ์ของปีที่ 1

4.3 แผนงานเดือนที่ 13-18

4.3.1 นำข้อมูลที่ได้จากผลในเดือนที่ 7-12 มาอภิปรายเพื่อใช้ปรับปรุงพัฒนาการเตรียมเซรามิกในระบบดังกล่าว ที่ประกอบไปด้วยการเจือไอออนของสารต่างๆ ลงในตำแหน่งต่างๆ และการทำให้เป็นสารละลายของแข็ง

4.3.2 นำผงเซรามิกที่ได้ มาขึ้นรูปเพื่อทำเป็นเซรามิก และศึกษาเงื่อนไขในการเผาผนึก อาทิเช่น อัตราการขึ้น ลงของอุณหภูมิ และระยะเวลาแช่ เพื่อให้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูง และมีเฟสตามที่ต้องการ

4.3.3 ทำการศึกษาสมบัติต่างๆ ของเซรามิกที่มีเตรียมได้ เช่น สมบัติทางเพโรอิเล็กทริก และไดอิเล็กทริก โดยเฉพาะทำการศึกษาความสัมพันธ์ของสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ และความถี่ และใช้ Impedance spectroscopy มาช่วยในการอธิบายหากลไกทางไฟฟ้า และอธิบายการเกิด relaxation

4.3.4 ทำการอภิปรายในเรื่องของอิทธิพลการเติมไอออน หรือการทำให้เป็นสารละลายของแข็ง ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของเซรามิกในระบบนั้นๆ

4.3.5 สรุปผลการวิจัยตลอดจนข้อเสนอแนะ เพื่อเตรียมเซรามิกที่ดีที่สุดในการนำไปประยุกต์ และเรียบเรียงผลงานเพื่อการตีพิมพ์

ในเดือนที่ 13 - 18 ของการวิจัยจะมีเป้าหมายที่ศึกษาอิทธิพลของการเตรียม และการเจือไอออนลงในตำแหน่งเอและบีไซด์ หรือการทำให้เป็นสารละลายของแข็ง ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของเซรามิกบิสมันท์ซิงค์ไนโอเบตไม่ว่าจะในทางด้านกายภาพ และโครงสร้างจุลภาพของเซรามิก เพื่อให้ได้เซรามิกที่มีสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่ดีและสามารถนำไปประยุกต์ได้ และเรียบเรียงผลงานเพื่อการตีพิมพ์

4.4 แผนงานเดือนที่ 19-24

4.4.1 อภิปรายผลการศึกษาและสรุปผลการวิจัยตลอดจนข้อเสนอแนะ เพื่อทำรายงานฉบับสมบูรณ์

4.4.2 เรียบเรียงผลงานเพื่อการตีพิมพ์

ในเดือนที่ 19-24 มีเป้าหมายที่จะอภิปรายผลการศึกษาและสรุปผลการวิจัยตลอดจนข้อเสนอแนะ เพื่อทำรายงานฉบับสมบูรณ์ และเรียบเรียงผลงานเพื่อตีพิมพ์

5. ผลงาน/หัวข้อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติในแต่ละปี

ปีที่ 1: ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์:

Phase transitional behavior and morphology of BZT-based ceramics

ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Materials Characterization (impact factor = 0.932) หรือ Current Applied Physics (impact factor = 1.291)

ปีที่ 2: ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์:

Piezoelectric and Dielectric properties of BZT-based piezoelectric with high Curie temperature

ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Current Applied Physics (impact factor = 1.291) หรือ Applied Physics A (impact factor = 1.857)

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
หน้าสรุปโครงการ	ค
สารบัญรูป	ง
สารบัญตาราง	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	ณ
1.1 บทนำ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการทดลอง	1
บทที่ 2 ทฤษฎีและทบทวนเอกสารทางวิชาการ	3
2.1 โครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์	4
2.2 พิโซอิเล็กทริก	6
2.3 เฟอร์โรอิเล็กทริก	9
2.3.1 อุณหภูมิกูรีและการเปลี่ยนเฟส	11
2.3.2 โพลาริเซชัน	12
2.4 สมบัติไดอิเล็กทริก	13
2.4.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก	14
2.4.2 ความทนต่อการพังทลายด้านไฟฟ้าของไดอิเล็กทริก	15
2.4.3 การสูญเสียในวัสดุไดอิเล็กทริก	15
2.5 สัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริก	16
2.6 แพกเตอร์กลไฟฟ้าคู่ควบ	18
2.7 แพกเตอร์ทางคุณภาพเชิงกล	19
2.8 วิธีการประดิษฐ์เซรามิก	19
2.9 กระบวนการซินเตอร์	21
2.10 อุปกรณ์พิโซอิเล็กทริก	24
2.10.1 เครื่องกำเนิดไฟฟ้า	24

	หน้า
2.10.2 แอคทูเอเตอร์	24
2.10.3 แทรนส์ดีวเซอร์	25
2.10.4 ตัวตรวจจับ	25
2.10.5 อุปกรณ์ตรวจจับ Surface Acoustic Wave Sensor	26
2.11 ทบทวนเอกสารที่เกี่ยวข้อง	28
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	34
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเซรามิก	34
3.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมเซรามิก	35
3.3 การเตรียมเซรามิกด้วยกระบวนการผสมแบบออกไซด์ชั้นตอนเดียว	37
3.3.1 การเตรียมผงเซรามิก	37
3.3.2 การขึ้นรูปเซรามิก	37
3.3.3 การเผาซินเตอร์	42
3.4 การตรวจสอบสมบัติของเซรามิก	44
3.4.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	44
3.4.2 การตรวจสอบร้อยละการหดตัวเชิงปริมาตร	45
3.4.3 การตรวจสอบความหนาแน่น	46
3.4.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า	44
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	53
4.1 เซรามิกสารละลายของแข็งระบบ $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$	53
4.2 เซรามิกสารละลายของแข็งระบบ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ (BST-FN)	79
4.3 เซรามิกสารละลายของแข็งระบบ $(1-x)Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{0.8}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{0.2}]O_3 - xBiZn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ (BSTFN - BZT)	84
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	89
5.1 สรุปผลการทดลอง	89
5.2 ข้อเสนอแนะ	91
เอกสารอ้างอิง	93

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	แสดงโครงสร้างของ BaTiO ₃	4
2.2	แสดงการเปลี่ยนโครงสร้างของ BaTiO ₃	5
2.3	แสดงโครงสร้างของ BaTiO ₃ ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ	5
2.4	ความสัมพันธ์ระหว่างกลุ่มฟิสิกส์เล็กทรอนิกส์และกลุ่มย่อยที่มีพื้นฐานของความ	8
2.5	สมมาตร	9
	แสดงปรากฏการณ์ 2 แบบ คือ (a) direct effect และ (b) converse effect ใน	
2.6	สารฟิสิกส์เล็กทรอนิกส์	9
2.7	การโพลาไรเซชันของวัสดุเซรามิกเพื่อสร้างปรากฏการณ์ฟิสิกส์เล็กทรอนิกส์	11
2.8	แสดงลักษณะของวงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก	13
2.9	การกระจายในโพลาไรเซชันของวัสดุไดอิเล็กทริก	13
2.10	แสดงการจัดเรียงไดโพลภายในเนื้อสารก่อน และภายหลังการให้สนามไฟฟ้า	14
2.11	ตัวเก็บประจุแผ่นขนาน	17
2.12	แสดงการกำหนดทิศทางในสารฟิสิกส์เล็กทรอนิกส์	18
2.13	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอิมพีแดนซ์เทียบกับความถี่	21
	แสดงการซินเตอร์ (a) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (b) ช่วงสุดท้ายของการซินเตอร์ช่วง	
2.14	เริ่มต้น (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย	23
2.15	แสดงการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเมื่อมีการซินเตอร์	24
2.16	แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของการซินเตอร์ช่วงกลางของโซล – เจลอะลูมินา	27
2.17	โครงสร้างของอุปกรณ์ surface acoustic wave	30
3.1	แสดงหน่วยเซลล์แบบ ABO ₃ ของ BZT	38
	แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผงสารละลายของแข็งระบบ Ba _{1-x} Sr _x [Ti ₁₋	
3.2	γ (Fe _{1/2} Nb _{1/2}) _{γ} O ₃	39
3.3	แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผง Ba _{0.9} Sr _{0.1} [Ti _{1-x} (Fe _{0.5} Nb _{0.5}) _x]O ₃ (BST-FN)	40
	แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผง (1-x)Ba _{0.9} Sr _{0.1} [Ti _{0.8} (Fe _{0.5} Nb _{0.5}) _{0.2}]O ₃ –	
3.4	xBiZn _{0.5} Ti _{0.5} O ₃	41

รูปที่	หน้า
3.5	แผงผังแสดงอุณหภูมิการเผาแคลไซต์ 41
3.6	แม่พิมพ์ขณะทำการอัดสารและชิ้นงานที่ได้จากการอัด 42
3.7	แผงผังแสดงอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ 43
3.8	แสดงการเปลี่ยนแปลงระหว่างอนุภาคในระหว่างการเผาผนัง 45
3.9	แสดงเครื่อง X-ray diffractometer 48
3.10	แสดงเครื่อง E4980A 20 Hz – 2 MHz Precision LCR meter 49
3.11	แสดงชุดควบคุมและประมวลผลเพื่อทดสอบสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ 50
3.12	แสดงชุดทดสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก 51
3.13	แสดงเครื่องมือในการโพลสารเซรามิก 51
4.1	แสดงเครื่อง KCF S5865 d ₃₃ meter 53
4.2	แสดงลักษณะของเซรามิก Ba _{1-x} Sr _x [Ti _{1-y} (Fe _{1/2} Nb _{1/2}) _y]O ₃ ก่อนและหลังการเผา 55
4.3	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าความหนาแน่นกับอุณหภูมิในการเผาแคลไซต์ 56 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าความหดตัวกับอุณหภูมิในการเผาแคลไซต์ผง ของเซรามิก Ba _{1-x} Sr _x [Ti _{1-y} (Fe _{1/2} Nb _{1/2}) _y]O ₃ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ
4.4	1,350°C 59 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ε _r) (ก) และค่าการสูญเสีย ไดอิเล็กทริก (tanδ) (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก Ba _{1-x} Sr _x [Ti ₁₋
4.5	y(Fe _{1/2} Nb _{1/2}) _y]O ₃ ที่ X=0.00, Y=0.00-0.50 by step 0.10 61 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ε _r) (ก) และค่าการสูญเสีย ไดอิเล็กทริก (tanδ) (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก Ba _{1-x} Sr _x [Ti ₁₋
4.6	y(Fe _{1/2} Nb _{1/2}) _y]O ₃ ที่ X=0.02, Y=0.00-0.50 by step 0.10 63 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ε _r) (ก) และค่าการสูญเสีย ไดอิเล็กทริก (tanδ) (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก Ba _{1-x} Sr _x [Ti ₁₋
4.7	y(Fe _{1/2} Nb _{1/2}) _y]O ₃ ที่ X=0.04, Y=0.00-0.50 by step 0.10 65 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ε _r) (ก) และค่าการสูญเสีย ไดอิเล็กทริก (tanδ) (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก Ba _{1-x} Sr _x [Ti ₁₋
	y(Fe _{1/2} Nb _{1/2}) _y]O ₃ ที่ X=0.06, Y=0.00-0.50 by step 0.10

รูปที่	หน้า
4.8	67
	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$
4.9	69
	$\sqrt{(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y}O_3$ ที่ $X = 0.08, Y = 0.00 - 0.50$ by step 0.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$
4.10	71
	$\sqrt{(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y}O_3$ ที่ $X = 0.10, Y = 0.00 - 0.50$ by step 0.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) (ก), (ข) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) (ค) เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$
4.11	72
	$\sqrt{(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y}O_3$ ที่ $X = 0.00, Y = 0.00 - 0.50$ by step 0.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) (ก), (ข) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) (ค) เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$
4.12	73
	$\sqrt{(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y}O_3$ ที่ $X=0.02, Y=0.00-0.50$ by step 0.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก), (ข) (ϵ_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) (ค) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$
4.13	75
	$\sqrt{(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y}O_3$ ที่ $X=0.04, Y=0.00-0.50$ by step 0.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) (ก), (ข) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) (ค) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$
4.14	76
	$\sqrt{(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y}O_3$ ที่ $X = 0.06, Y = 0.00 - 0.50$ by step 0.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) (ก), (ข) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) (ค) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$
4.15	78
	$\sqrt{(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y}O_3$ ที่ $X = 0.08, Y = 0.00 - 0.50$ by step 0.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) (ก), (ข) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) (ค) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$
4.16	80
	$\sqrt{(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y}O_3$ ที่ $X = 0.10, Y = 0.00 - 0.50$ by step 0.10 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$
4.17	81
	$\sqrt{(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_x}O_3$

รูปที่	หน้า
4.18	82
แสดงค่าคงที่แลตทิซของเซรามิก $Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$	
แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกระบบ	
4.19	83
$Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$	
แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกระบบ	
4.20	84
$Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$	
แสดงค่าการหดตัวเชิงปริมาตร และความหนาแน่นเมื่อเทียบกับปริมาณ x ใน	
4.21	85
ระบบ	
4.22	86
$(1-x)BSTFN - xBZT$	
4.23	88
แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกระบบ $(1-x)BSTFN - xBZT$	
แสดงค่าคงที่แลตทิซของเซรามิก $(1-x)BSTFN - xBZT$	
แสดงความสัมพันธ์ของสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกระบบ	
$(1-x)BSTFN - xBZT$	

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	สารเคมีที่ใช้เตรียมเซรามิกโดยวิธี Mixed Oxide	34
3.2	วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมโดยวิธี Mixed Oxide	35
3.3	เครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบสมบัติ	36
4.1	แสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1,350^{\circ}C$ แซ่เป็นเวลา 4 ชั่วโมงโดยมีอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ผงที่แตกต่างกัน	54
4.2	แสดงค่าความหดตัวของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1,35^{\circ}C$ แซ่เป็นเวลา 4 ชั่วโมงโดยมีอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ผงเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่แตกต่างกัน	56
4.3	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริก ณ อุณหภูมิห้องของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่ความถี่ 1kHz	58
4.4	สรุปสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกระบบ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$	82
4.5	แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)BSTFN - xBZT$ ที่อุณหภูมิห้อง	86

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำ

นับตั้งแต่มีการค้นพบสารกลุ่มไพโซอิเล็กทริก ในปลายศตวรรษที่ 18 โดยชองส์ และปีแอร์ คูรี [1] สารกลุ่มไพโซอิเล็กทริกเป็นสารที่มีสมบัติโดดเด่นทางไฟฟ้า นั่นคือวัสดุสามารถเปลี่ยนแปลงพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกล หรือจากพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ หลังจากนั้นก็ได้มีการศึกษาวิจัย และพัฒนาสมบัติด้านต่างๆ ของสารไพโซอิเล็กทริกอย่างต่อเนื่อง จนสามารถพัฒนานำวัสดุไพโซอิเล็กทริกมาประยุกต์ใช้งานกันอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถนำมาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์ที่เป็นประโยชน์มากมาย อาทิเช่น เครื่องแปลงความถี่และกระแส (piezoelectric transducer) หัวจุดแก๊ส (gas igniters) ไมโครโฟน (microphone) ลำโพง (speaker) ตัวเก็บประจุ (capacitor) เครื่องตรวจจับ (sensors) และตัวขับเคลื่อน (actuator) เป็นต้น วัสดุไพโซอิเล็กทริกส่วนใหญ่ที่ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานเป็นสารที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ ที่มีสูตรทางเคมีทั่วไปคือ ABO_3 เมื่อ A เป็นไอออนในกลุ่มที่มีประจุเป็นหนึ่ง (mono) หรือสองเวเลนซ์ (divalent) ส่วน B จะมีไอออนในกลุ่มสาม (tri) สี่ (tetra) หรือ ห้าเวเลนซ์ (pentavalent) ซึ่งสารกลุ่มนี้ได้รับความสนใจในการวิจัยกันอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งได้มีความสนใจที่ศึกษาการเติมไอออนบางชนิดเข้าไปในโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ตรงตำแหน่งไอออนบวกเพื่อปรับปรุงสมบัติของสาร จนเกิดเป็นโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์เชิงซ้อน (Complex Perovskite) เช่น สารในกลุ่มของเลดเซอร์โคเนตไททานเนต ($Pb(Zr,Ti)O_3$, PZT) เลดแมกนีเซียมไนโอเบต ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, PMN) เลดซิงค์ไนโอเบต ($Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, PZN) และเลดนิเกิลไนโอเบต ($Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, PNN) เป็นต้น

จากการสำรวจ และการศึกษาปัญหาการใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในกลุ่มงานเซ็นเซอร์ที่ใช้ในช่วงอุณหภูมิสูง และในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในเครื่องยนต์ต่างๆ จะเห็นได้ว่าความต้องการที่แท้จริงในการใช้งานอุปกรณ์เครื่องแปลงความถี่และกระแส (transducer) และเครื่องตรวจจับ (detector) ที่ทำจากวัสดุไพโซอิเล็กทริกนั้น จะต้องสามารถทำงานได้ในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้นกว่าเดิม นั่นคือสูงกว่า $300^{\circ}C$ โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าต่างๆ ซึ่งสารที่ถูกนำมาใช้งานในสภาวะแบบนี้ได้แก่ สารเลดเซอร์โคเนตไททานเนต (PZT) เป็นสารที่แสดงสมบัติไพโซอิเล็กทริกได้ดี มีค่าสัมประสิทธิ์คูลัมไฟฟ้าเชิงกลสูง มีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ประมาณ $390^{\circ}C$ และที่สำคัญคือสามารถเตรียม

ง่ายและใช้อุณหภูมิในการเตรียมไม่สูงนัก และสาร PZT ยังมีค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคู่ควบที่สูงมาก แต่สาร PZT ก็มีจุดเสียตรงที่มีการสูญเสียพลังงานค่อนข้างสูง ดังนั้นถ้าต้องการใช้สาร PZT ให้ได้รับประโยชน์สูงสุดจะต้องทำที่อุณหภูมิที่สูงใกล้เคียงกับ T_C และสารเลดไททาเนต (PbTiO_3 : PT) ที่มีอุณหภูมิคูรีสูงถึง 490°C แต่สาร PT เป็นสารที่เตรียมได้ยากมากเนื่องจากมีความเป็น anisotropy สูง จึงต้องมีการเจือสาร เช่น แคลเซียม (Calcium) หรือ ซามาเรียม (Samarium) [2-4] ซึ่งการเจือสารนี้ทำให้ลดอัตราส่วน c/a ในผลึก และลดอุณหภูมิคูรีที่เป็นที่ต้องการตามไปด้วย

สารที่กล่าวมาในข้างต้นนั้นล้วนเป็นสารที่ประกอบไปด้วยสารตะกั่ว จึงทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม และในปัจจุบันรัฐบาลเกือบทุกประเทศได้มีการรณรงค์ในเรื่องสิ่งแวดล้อมกันอย่างมาก จึงทำให้เกิดการค้นคว้าวิจัยหาสารชนิดใหม่มาใช้ทดแทนสารพิโซอิเล็กทริกเหล่านี้ และยังคงมีสมบัติตามที่ต้องการ จากการค้นคว้าที่ผ่านมาพบว่าไอออน Bi^{3+} เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่จะสามารถนำมาแทนที่ Pb ในระบบ PZT เนื่องจากมีโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ที่คล้ายคลึงกันมาก จึงได้มีการศึกษาสารในกลุ่มเพอร์รอฟสไกต์ที่มี Bi เป็นฐานกันอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะการทำเป็นสารละลายของแข็ง (solid solution)

สารบิสมัทซิงค์ไนโอเบต ($\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$: BZT) เป็นสารหนึ่งที่น่าสนใจในปัจจุบัน เนื่องจากมีค่าอุณหภูมิคูรี และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง แต่อย่างไรก็ตามสาร BZT อยู่ในสถานะไม่เสถียรเมื่อฟอร์มเป็นสารบริสุทธิ์ แต่จะเสถียรในสถานะความดันสูงเท่านั้น หรือเมื่อทำเป็นสารละลายของแข็งร่วมกับสารอื่นๆ ในการศึกษาวิจัยที่ผ่านมาได้พัฒนาสาร BZT จึงมีนำเอาสาร BZT ทำเป็นสารละลายของแข็ง 2 หรือ 3 องค์ประกอบ (binary and ternary system) เช่น สารละลายของแข็งระหว่าง $\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ [5] หรือ $\text{BiScO}_3 - \text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ [6] เป็นต้น จากการค้นคว้าที่ผ่านมา และประสบการณ์งานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าสารแบเรียมไอรอนไนโอเบต ($\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$: BFN) เป็นสารหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงในช่วงอุณหภูมิที่กว้างนั้น ซึ่งเกิดมาจากการเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบของไอออนตรงตำแหน่ง B ในโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ ซึ่งนำไปสู่การไม่สมมาตรของสารประกอบ โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 40,000 ที่อุณหภูมิห้อง อีกทั้งยังมีงานวิจัยที่รายงานว่า เมื่อเติมสาร BFN ลงไปยังสาร PZT [7] ในอัตราส่วนที่เหมาะสมจะสามารถพัฒนาสมบัติทางไดอิเล็กทริกและเพโรอิเล็กทริกได้

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะพัฒนาสารกลุ่มที่มีสาร BZT เป็นฐาน ซึ่งเป็นสารที่ไม่มีสารตะกั่ว โดยวิธีแทนที่ไอออนตรงตำแหน่งบีไซด์ของโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ดังกล่าว และการทำให้เป็นสารละลายของแข็งร่วมกับสารอื่น ทั้งที่มีตะกั่วและไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ โดยจะทำการ

เปรียบเทียบสมบัติของทั้งสองระบบ เช่น สารละลายของแข็งระหว่าง PZT-BZT ในกลุ่มที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ และ BZT-BFN ในกลุ่มที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ และซึ่งวิธีนี้จะเป็นวิธีที่ทำการเตรียมได้มีสมบัติที่แตกต่างออกไปจากเดิม จึงเป็นที่คาดหวังว่าอาจจะมีการพัฒนาสารกลุ่มไพโซอิเล็กทริกที่มีอุณหภูมิคูรีสูง ให้มีสมบัติทางไพโซอิเล็กทริกที่ดีขึ้นทัดเทียมกับสารในกลุ่ม PZT หรือ PZN ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันได้ ซึ่งอาจจะทำให้พบสารใหม่ที่สมบัติไฟฟ้าที่ดีขึ้นนำไปสู่การพัฒนาวัสดุที่ใช้ในวงการอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

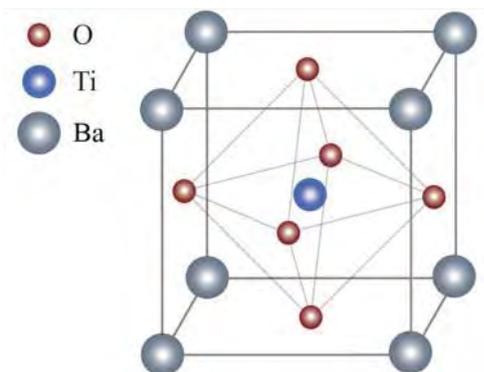
1. ศึกษาการเตรียมสารเซรามิกฐานบิสมีตซิงค์ไนโอเบต และพัฒนาเซรามิกในกลุ่มนี้ให้มีอุณหภูมิคูรีสูงขึ้น โดยการแทนที่อะตอมในตำแหน่งบีไซด์ และทำให้เป็นสารละลายของแข็งเป็นสารต่างๆ
2. ศึกษาวิวัฒนาการของเฟสและโครงสร้างจุลภาคของของผงและสารเซรามิกที่เตรียมได้
3. ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และไพโซอิเล็กทริกของสารเซรามิกที่เตรียมได้
4. หาความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขการเตรียม โครงสร้างจุลภาค เฟส และสมบัติต่างๆของเซรามิกที่เตรียมได้
5. เพื่อนำผลงานวิจัยที่ได้ไปเผยแพร่ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ
6. ศึกษาหาความเป็นไปได้ในการนำไปสู่การประยุกต์ใช้งานต่อไป

บทที่ 2

ทฤษฎีและทบทวนเอกสารทางวิชาการ

2.1 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite)

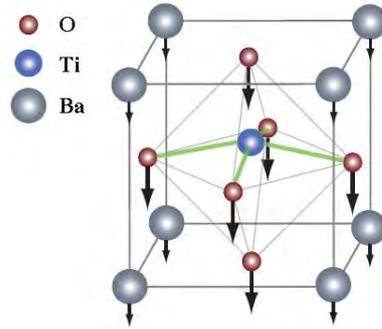
โครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไกต์ เป็นโครงสร้างที่มีสมการทางเคมีแบบ ABO_3 มีรูปแบบพื้นฐานเป็นคิวบิก โดย AO_3 จะจับกันอย่างหนาแน่น และมีไอออน B ซึ่งมีขนาดเล็กแต่มีประจุมาก แทรกอยู่ในช่องว่างออกเตดราฮีดรอลของออกซิเจน โดยประจุ O จะล้อมรอบด้วยประจุ A ทั้งหมด 4 ตัว และที่ตำแหน่งประจุ A จะมีประจุ O ล้อมรอบทั้งหมด 12 ตัวบริเวณผิวหน้าของคิวบิก (face center cubic) และประจุ B จะถูกล้อมรอบด้วยประจุ O ทั้ง 6 ตัว [8] ดังตัวอย่างโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ เช่น $BaTiO_3$



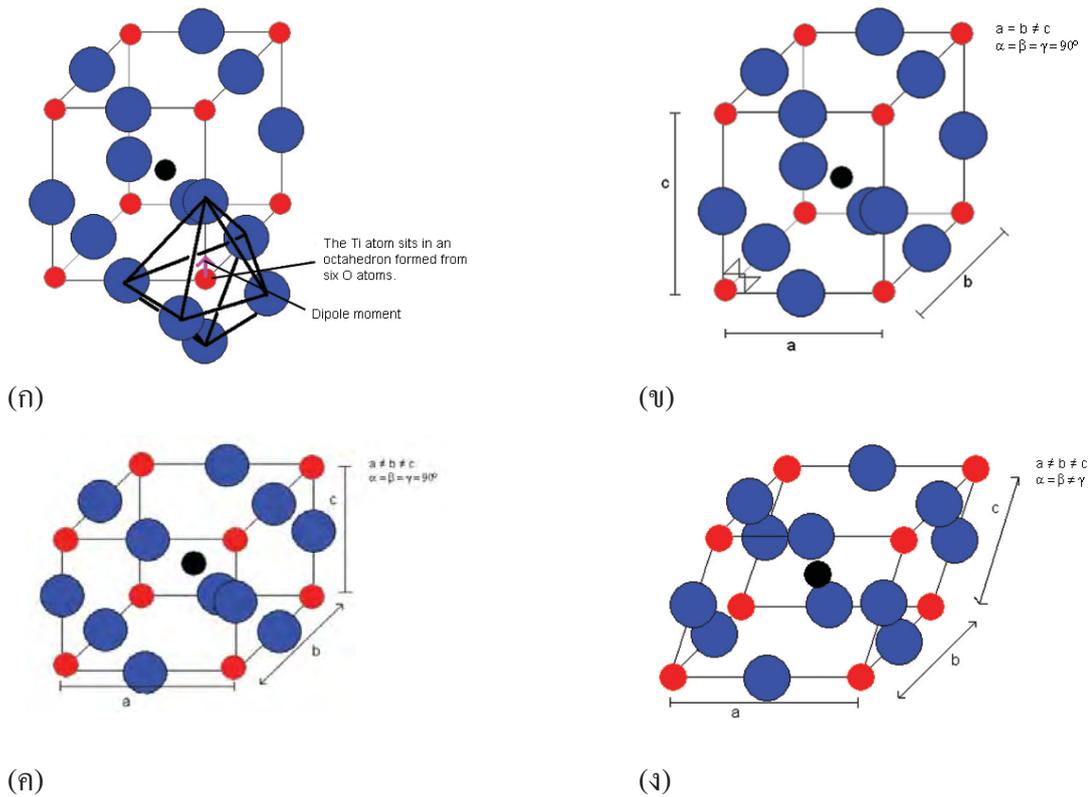
รูป 2.1 แสดงโครงสร้างของ $BaTiO_3$ [9]

จากรูปที่ 2.1 ไอออน Ba^{2+} และ O^{2-} จะจับพันระกัน และเกิด lattice แบบ primitive cell นอกจากนี้ยังมีตัวอย่างผลึกชนิดอื่นที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ เช่น $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$ เป็นต้น [10] โดยในกรณี $BaTiO_3$ พบว่าการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจะขึ้นกับอุณหภูมิ โดยเมื่ออุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิคูรี (โดยอุณหภูมิคูรีของ $BaTiO_3$ มีค่าประมาณ 130 องศาเซลเซียส) จะมีโครงสร้างในระบบคิวบิก แต่เมื่อลดอุณหภูมิลงจนต่ำกว่า 130 องศาเซลเซียส จะมีโครงสร้างเป็นแบบเทตระโกนอล ซึ่งจะเกิดโพลาไรเซชันถาวรขึ้น [8] โดยการเปลี่ยนแปลงนี้เกิดจากไอออนของแบเรียมและออกซิเจนเคลื่อนที่ไปทำให้ไอออนไทเทเนียมกับไอออนออกซิเจนใกล้ชิดกัน 1 คู่ และไอออนของไทเทเนียมนี้จะห่างมากกับไอออนของออกซิเจนที่อยู่ในทิศทางตรงข้าม ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทิศ

ทางตรงในแนวตั้ง ดังแสดงในรูปที่ 2.2 โดยผลึก $BaTiO_3$ มักเป็นผลึกที่ใช้ในการศึกษาสมบัติพื้นฐานของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก และเป็นสารพีโซอิเล็กทริกชนิดหนึ่ง



รูป 2.2 แสดงการเปลี่ยนโครงสร้างของ $BaTiO_3$ [9]



รูป 2.3 แสดงโครงสร้างของ $BaTiO_3$ ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ [11]

- ก. โครงสร้างคิวบิกเปลี่ยนเป็นเทตระโกนอล
- ข. โครงสร้างเทตระโกนอล
- ค. โครงสร้างออร์โธโรมบิก
- ง. โครงสร้างรอมโบฮีดรอล

เมื่อพิจารณาโครงสร้าง BaTiO_3 ที่อุณหภูมิต่างๆพบว่าโครงสร้างของ BaTiO_3 จะเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิ โดยที่ ณ อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส โครงสร้างของผลึกจะเปลี่ยนจาก tetragonal ไปเป็น orthorhombic โดยมีแกนโพลาไรซ์ขนานกับระนาบหน้าของแนวทแยง และที่อุณหภูมิ -90 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนเป็น rhombohedral โดยมีแกนโพลาไรซ์ทแยงตามเซลล์ ดังแสดงในรูปที่ 2.3

ดังนั้นในขณะที่อุณหภูมิลดลงจาก 130 องศาเซลเซียส เป็นผลให้อะตอมของไททาเนียมที่อยู่ตรงกลางของโครงสร้างผลึกขยับขึ้นหรือลง ทำให้โครงสร้างของผลึกไม่สมมาตร เป็นสาเหตุให้เกิดโพลาไรเซชันถาวร [10]

2.2 พิโซอิเล็กทริก (piezoelectric)

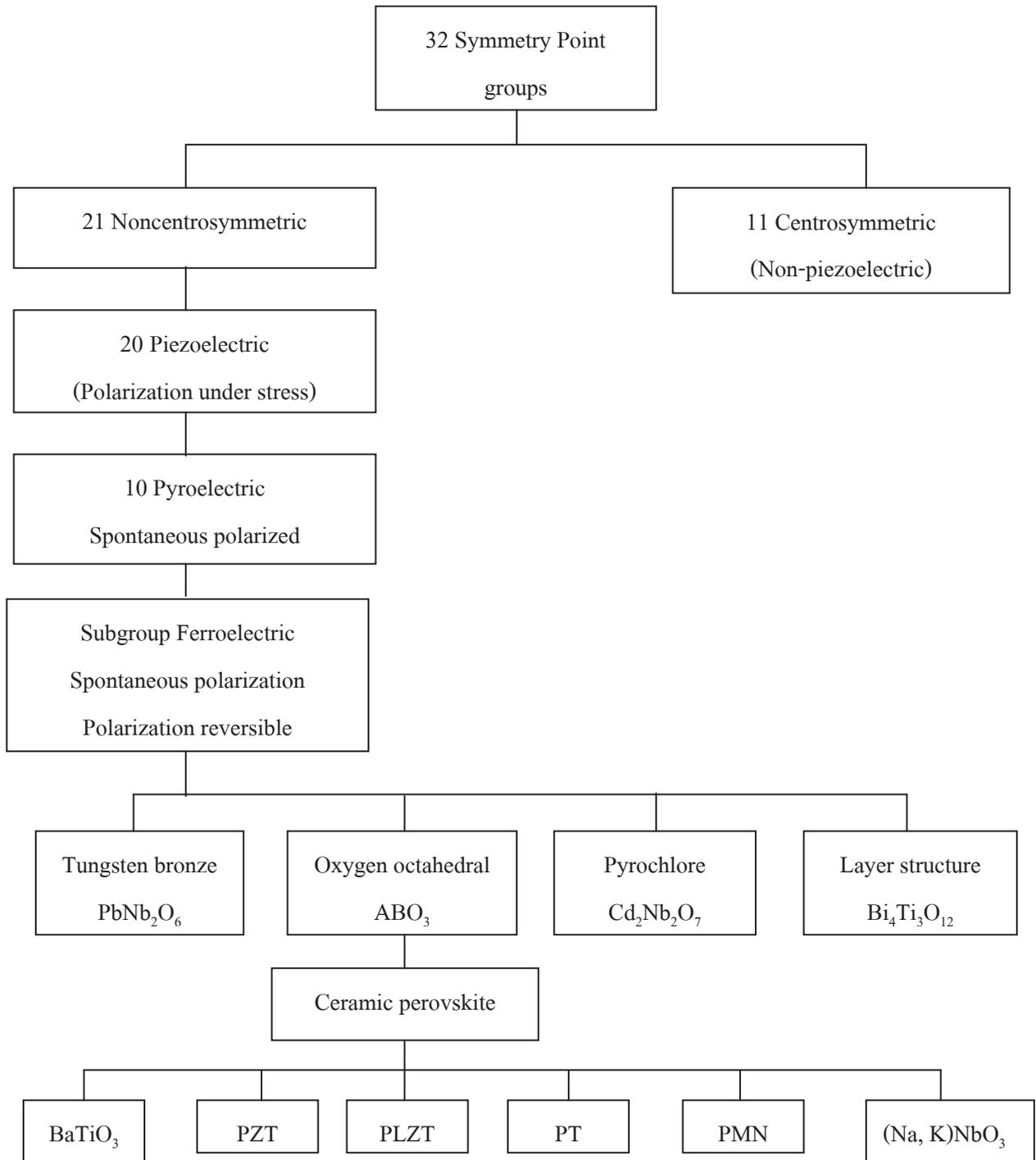
พิโซอิเล็กทริกได้ถูกค้นพบเป็นครั้งแรกโดย Pierre และ Jacques Curie [12] ได้ทำการทดลองครั้งแรกเกี่ยวกับความสัมพันธ์ของปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกกับโครงสร้างทางผลึกวิทยา โดยการวัดประจุบนผิวของสารตัวอย่าง (สมัยนั้นคือ tourmaline, quartz, topaz, cane sugar และ rochelle salt) ซึ่งประจุดังกล่าวแปรผันกับแรงเค้น เมื่อพิจารณาด้านกระบวนการทางวิทยาศาสตร์ในปัจจุบัน สมบัติดังกล่าวภายหลังถูกขนานนามว่า “สมบัติพิโซอิเล็กทริก” คำว่า “พิโซ” (piezo) มาจากภาษากรีกที่มีความหมายว่า “กด” (press) ดังนั้นสภาพพิโซอิเล็กทริกจึงเป็นการเกิดขึ้นของสภาพทางไฟฟ้าจากแรงกดที่เข้าไปกับผลึกซึ่งเป็นแรงทางกล ทำให้เกิดความเครียด (strain) ในผลึกซึ่งเกิดการจัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกันเรียกว่าการโพลาไรเซชัน (polarization) และให้กระแสไฟฟ้าออกมา ปริมาณและเครื่องหมายของการโพลาไรเซชันจะแปรผันตามความเครียดที่ได้รับ

เป็นที่รู้กันว่าสภาพความเป็นพิโซอิเล็กทริกพิจารณาได้จากระดับโครงสร้างอะตอมของผลึก และหลักการการแพร่กระจายของไอออนภายในโครงสร้างผลึก การจัดกลุ่มของไอออนจะถูกจำกัดด้วยตำแหน่งที่มีพลังงานสูงสุด ผลึกมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่ และประกอบด้วยไอออนเรียงตัวกันซ้ำๆ ต่อกันเป็นเครือข่าย เกิดเป็นระบบผลึก (lattice) หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตรเรียกว่าหน่วยเซลล์ (unit cell) และเป็นตัวบอกความเป็นไปได้ของการมีสมบัติพิโซอิเล็กทริกในผลึก การแบ่งกลุ่มของผลึกจึงพิจารณาจากสมมาตรของผลึกโดยแบ่งเป็น 32 กลุ่มผลึก ใน 32 กลุ่มจะแบ่งเป็นผลึก 11 กลุ่มที่มีสมมาตรแบบจุดศูนย์กลางสมมาตรของหน่วยเซลล์ ดังนั้นจึงไม่มีขั้วไฟฟ้า (non-polar) และผลึก 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรแบบจุดศูนย์กลางสมมาตรของหน่วยเซลล์ ในผลึก 21 กลุ่ม

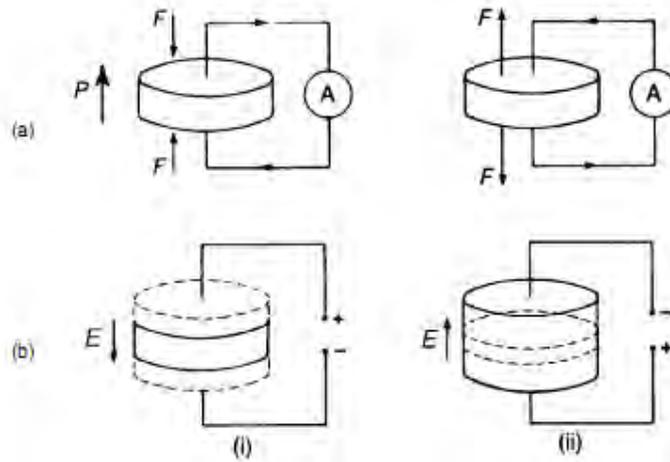
แบ่งเป็น 20 กลุ่มที่แสดงสมบัติไพโซอิเล็กทริก และอีก 1 กลุ่มซึ่งอยู่ในระบบลูกบาศก์มีลักษณะของสมมาตรเมื่อรวมกันแล้วจะไม่แสดงปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกออกมา ดังแสดงในรูปที่ 2.4

การไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะสำคัญที่ทำให้เกิดสภาพไพโซอิเล็กทริก เนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลาง จึงทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและประจุลบสามารถสร้างไดโพลไฟฟ้าขึ้นมาหรือที่เรียกว่าเกิดโพลาริเซชันสภาพไพโซอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้สองแบบคือแบบที่เป็นเส้นตรง (direct effect) และแบบที่เกิดขึ้นโดยอ้อม (converse effect) ซึ่งก็คือการเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้เกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันเมื่อสารถูกแรงกลกระทำ หรือเกิดความเค้น (stress) เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าเป็นปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกแบบเส้นตรง และการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกลจะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงขนาดหรือเกิดความเครียด (strain) ในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป เรียกว่าเป็นปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกแบบผกผัน ดังแสดงในรูปที่ 2.5 และระดับการเกิดโพลาริเซชันจะขึ้นกับระดับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ และเครื่องหมายของประจุที่เกิดขึ้นขึ้นอยู่กับว่าแรงที่ให้เข้าไปเป็นแรงดึงหรือแรงกด [8, 13-15]

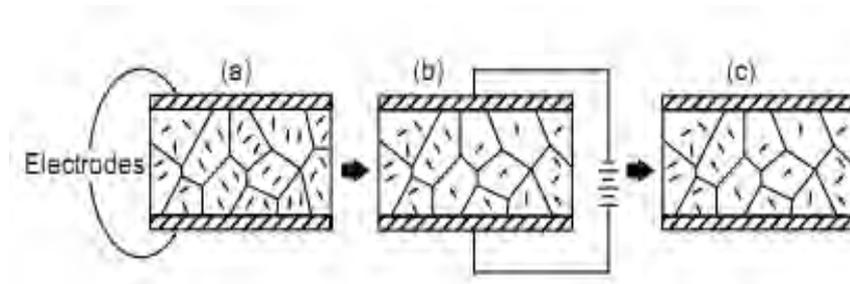
กระบวนการโพลิง (poling) เป็นกระบวนการที่สำคัญที่จะทำให้เกิดสภาพไพโซอิเล็กทริกในเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก ในระหว่างกระบวนการโพลิงวัสดุจะเกิดการขยายตัวตามแนวแกนสนามไฟฟ้าเล็กน้อย และเกิดการหดตัวในทิศทางที่ตั้งฉากทั้งสองทิศทางเล็กน้อยเช่นกัน ระดับความแรงของสนามไฟฟ้า และอุณหภูมิในการโพลิงเป็นปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดการจัดทิศทางและสมบัติที่ได้ของวัสดุ เซรามิกทุกชนิดที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้วจะมีสมบัติโดยรวมทั้งเหมือนกันในทุกทิศทาง (isotropic) หากไม่มีการโพลิง เซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะมีสมบัติไพโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตามดังแสดงในรูปที่ 2.6 เซรามิกที่ผ่านการโพลิงมีประโยชน์มากมายเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกินอุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_c) เพราะเซรามิกจะเสียสภาพโพลาริเซชันที่เกิดจากการโพลิงที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี (T_c)



รูป 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างกลุ่มฟิสิกส์และกลุ่มย่อยที่มีพื้นฐานของความสมมาตร [14]



รูป 2.5 แสดงปรากฏการณ์ 2 แบบ คือ (a) direct effect และ (b) converse effect ในสารพีโซอิเล็กทริกเมื่อ i แสดงการหดตัว และ ii แสดงการขยายตัว [8]



รูป 2.6 การโพลาริเซชันของวัสดุเซรามิกเพื่อสร้างปรากฏการณ์พีโซอิเล็กทริก
(a) ก่อนทำการโพล (b) ระหว่างการโพล (c) ภายหลังการโพล [16]

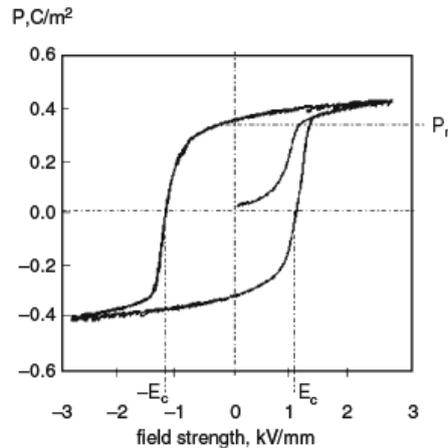
2.3 เฟร์โรอิเล็กทริก [8, 14-15]

จาก 20 กลุ่มจุด (point group) ของผลึกที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (non-centrosymmetric) ที่เป็นวัสดุพีโซอิเล็กทริกจะมีอยู่ 10 point group ที่มีขั้วและเกิดไดโพลโมเมนต์ได้เองแม้จะไม่มีแรงภายนอกมากกระทำจะเรียกรวมกลุ่มนี้ว่าโพลาริเซชันเกิดขึ้นได้เอง (spontaneous polarization) โดยผลึกเหล่านี้จะมีสภาพเป็นพีโซอิเล็กทริกที่ดี ในกรณีให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่แรงมากพอที่จะทำให้ทิศทางของเวกเตอร์โพลาริเซชันเกิดการเปลี่ยนแปลงได้

จึงเรียกสารกลุ่มนี้ว่าเฟอร์โรอิเล็กทริก กล่าวคือสารเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดมีสภาพเป็นไพโซอิเล็กทริก แต่สารไพโซอิเล็กทริกไม่จำเป็นต้องมีสภาพเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก

โครงสร้างผลึกและหลักการการทำงานของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกได้มีการอธิบายโดย Safari *et al.* (1996) [17] โดย Safari ได้ให้คำจำกัดความของวัสดุ เฟอร์โรอิเล็กทริกว่าเป็นวัสดุที่มีการแสดงเฟสเฟอร์โรอิเล็ก-ทริกหนึ่งเฟสหรือมากกว่าในช่วงของการเปลี่ยนความดันและอุณหภูมิในวัสดุนั้นๆ ในเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก ผลึกจะเป็นแบบมีขั้วทางไฟฟ้าที่สามารถเกิดขึ้นได้เองและการโพลาริเซชันมีมากกว่าหนึ่งแบบของการจัดเรียงตัวที่จุดสมดุลซึ่งจะแสดงในโครงสร้างของโดเมน สภาพเฟอร์โรอิเล็ก-ทริกที่แสดงในวัสดุนั้นอาจจะมาจากการโพลาริเซชันที่สามารถจัดเรียงตัวกันใหม่ระหว่างการจัดเรียงตัว (โดเมน) ที่ต่างกัน โดยสนามไฟฟ้าที่สามารถปรับค่าได้ และการปรับตัวใหม่ของโดเมนที่เกิดขึ้นภายใต้สนามไฟฟ้าภายนอกส่งผลทำให้มีการเปลี่ยนโครงสร้างด้วย

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกจะแสดงสมบัติของโมเมนต์คู่ควบ (dipole moment) ถึงแม้ว่าจะไม่มีสนามไฟฟ้าแล้วก็ตาม จากเหตุผลที่จุดศูนย์กลางประจุบวกของผลึกไม่ได้อยู่ในตำแหน่งเดียวกับประจุลบมีผลทำให้เกิดโมเมนต์คู่ควบถาวรอยู่ในผลึกในสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริก และเมื่อนำสารเฟอร์โรอิเล็ก-ทริกมาอยู่ในสนามไฟฟ้าพร้อมทั้งลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ แสดงให้เห็นว่าสารเหล่านี้มีโมเมนต์คู่ควบถาวรอยู่แล้ว หรือแสดงให้เห็นว่าสารเหล่านั้นแสดงสภาพเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยไม่ต้องให้สนามไฟฟ้าเข้าไป เมื่อสารเฟอร์โรอิเล็กทริกอยู่ภายใต้สนามไฟฟ้าที่แรงมากพอ ทิศทางของโพลาริเซชันจะเปลี่ยนตามทิศทางของสนามแต่เมื่อลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ ค่าโพลาริเซชันจะไม่เป็นศูนย์ แต่โพลาริเซชันจะเป็นศูนย์เมื่อให้สนามไฟฟ้าในทิศทางตรงข้ามมาหักล้างโพลาริเซชันให้เป็นศูนย์ ทำให้เกิดการเหลื่อมหลัง (lag) ระหว่างโพลาริเซชัน P กับสนาม E เป็นวงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกดังแสดงในรูปที่ 2.7 [18]



รูป 2.7 แสดงลักษณะของวงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [18]

จากรูปที่ 2.7 P_r คือค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (remanent polarization) เป็นค่าโพลาไรเซชันที่ค้างอยู่ในระบบเฟอร์โรอิเล็กทริกเมื่อขนาดของสนามภายนอกเป็นศูนย์ ซึ่งจะมีทั้งสองด้าน (บวกหรือลบ) ตามทิศทางของสนาม ส่วน E_c คือค่าสนามหักล้าง (coercive field) เป็นค่าสนามภายนอกที่ต้องใช้ในการหักล้างให้สภาพโพลาไรเซชันมีขนาดเป็นศูนย์ ซึ่งจะมีทั้งสองด้าน (บวกหรือลบ) ตามทิศทางของสภาพโพลาไรเซชันขณะนั้น

2.3.1 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส (Curie temperature and phase transition) [19]

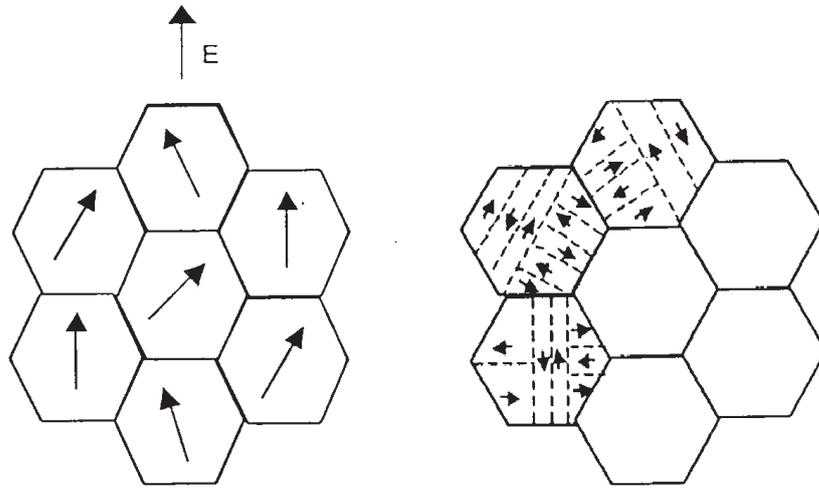
การเปลี่ยนแปลงของเฟสในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก จะสอดคล้องกับการเกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและการโพลาไรเซชันทางไฟฟ้าของวัสดุ อุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_c) เป็นอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเฟสจากพาราอิเล็กทริก (paraelectric phase) ที่อุณหภูมิ $T > T_c$ ซึ่งวัสดุจะไม่แสดงสมบัติการโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเองได้ (spontaneous polarization) ไปยังเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric phase) ที่อุณหภูมิ $T < T_c$ วัสดุนี้จะแสดงสมบัติโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเอง นอกจากนี้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) ของวัสดุจะมีการเปลี่ยนแปลงและมีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิคูรีด้วย ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี โครงสร้างเฟสจะมีโครงสร้างเป็นพาราอิเล็กทริกและจะไม่มีการแสดงสมบัติความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกใดๆ ออกมา ซึ่งโครงสร้างเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเกิดขึ้นจากการบิดเบี้ยว หรือเสียรูปร่างไปของโครงสร้างพาราอิเล็กทริก โดยที่โครงสร้างเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีสมมาตร

ของโครงสร้างที่น้อยกว่าโครงสร้างพาราอเล็กทริก ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีไอออนจะมีการเคลื่อนในตำแหน่งสมดุล ซึ่งจะทำให้เกิดโพลาริเซชันแบบเกิดขึ้นเองเกิดขึ้น

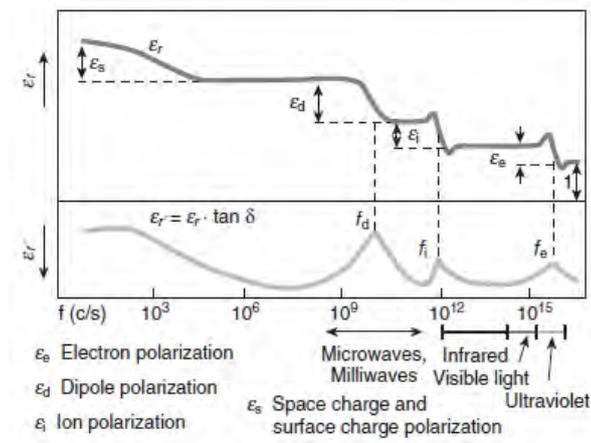
2.3.2 โพลาริเซชัน (polarization) [8, 14, 20]

เมื่อให้สนามไฟฟ้ากับวัสดุเซรามิก ประจุไฟฟ้าภายในวัสดุจะเกิดการเลื่อนและการโพลาริเซชันจะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดขึ้นเป็นสัดส่วนกับสนามไฟฟ้า ขึ้นอยู่กับขนาดของบริเวณที่ได้รับผลกระทบนั้น โดยประกอบไปด้วยโหมดที่ต่างกัน 5 โหมดของการเกิดโพลาริเซชันสามารถที่จะอธิบายได้คือการเกิดโพลาริเซชันระดับอิเล็กตรอน (electron polarization, ϵ_e) การโพลาริเซชันระดับไอออน (ion polarization, ϵ_i) การโพลาริเซชันแบบขั้วคู่ (dipole polarization, ϵ_d) การโพลาริเซชันของประจุอากาศ และแบบประจุพื้นผิว (space and surface charge polarization, ϵ_s) และแนวการเรียงตัวของโพลาริเซชันแบบการจัดกลุ่ม (orientation polarization, ϵ_o) การโพลาริเซชัน 4 แบบแรกจะเกิดที่อุณหภูมิไม่มีการเปลี่ยนแปลง ในขณะที่การโพลาริเซชันแบบที่ 5 นั้นจะมีการจัดวางแนวของขั้วคู่ในทิศทางตามสนามไฟฟ้าที่ให้ ซึ่งจะเป็นสัดส่วนอย่างตรงกันข้ามกับอุณหภูมิ ในการปรากฏของกระแสที่มาแทนที่ การโพลาริเซชันของวัสดุสามารถที่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงตามสนามไฟฟ้าทั้งหมดในช่วงของความถี่ต่ำมาก และเมื่อความถี่สูงขึ้น การโพลาริเซชันจะไม่เป็นแบบช่วงยาวตามการเปลี่ยนแปลงของสนามไฟฟ้าและในทางตรงกันข้ามการกระจายค่าของสภาพยอมไดอิเล็กทริกจะเกิดขึ้นเมื่อความถี่มีค่าเพิ่มขึ้น (แสดงในรูปที่ 2.8)

หากพิจารณาสารเซรามิก ที่ประกอบด้วยผลึกขนาดเล็กที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ มีผลทำให้เซรามิกไม่สามารถแสดงสมบัติ และวัดค่าพิโซอิเล็กทริกได้ แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไป จะเป็นการสร้างขั้วให้แก่สาร ซึ่งจะทำให้เกิดโพลาริเซชัน หรือไดโพลภายในเนื้อสารให้อยู่ในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ดังรูป 2.9 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นพิโซอิเล็กทริก และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย



รูป 2.8 การกระจายในโพลาไรเซชันของวัสดุไดอิเล็กทริก [20]



รูป 2.9 แสดงการจัดเรียงไดโพลภายในเนื้อสารก่อน และภายหลังจากให้สนามไฟฟ้า [8]

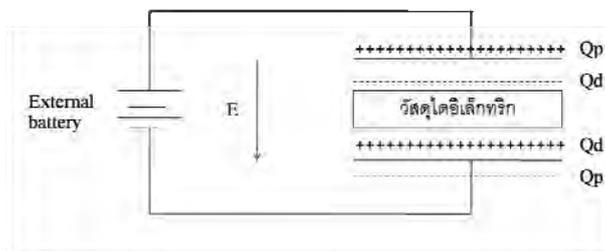
2.4 สมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric properties) [8, 15]

วัสดุไดอิเล็กทริก ถือได้ว่าเป็นวัสดุที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากในทางอุตสาหกรรม โดยทั่วไปวัสดุไดอิเล็กทริกจะมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าซึ่งไม่นำไฟฟ้า แต่จะมีความแตกต่างจากฉนวนไฟฟ้าทั่วไปคือมีสมบัติของการเก็บประจุไฟฟ้า ซึ่งความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริกนี้จะเรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) เมื่อทำการให้สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็ก-

ทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิดโพลาไรเซชันขึ้นซึ่งมีค่าเท่ากับผลรวมของโพลาไรเซชันต่อหนึ่งหน่วย ปริมาตร ซึ่งถ้ามีค่าการโพลาไรเซชันสูงจะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีความจุไฟฟ้าสูงขึ้นตามไปด้วย สมบัติพื้นฐานของวัสดุไดอิเล็กทริกคือ

1. ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant)
2. ความทนต่อการพังทลายด้านไฟฟ้าของไดอิเล็กทริก (dielectric breakdown strength)
3. การสูญเสียในวัสดุไดอิเล็กทริก (loss factor)

2.4.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก [14-15, 21]



รูป 2.10 ตัวเก็บประจุแผ่นขนาน [21]

พิจารณาตัวเก็บประจุแผ่นขนานจากรูปเมื่อให้สนามไฟฟ้า E ตัวเก็บประจุแผ่นขนานจะเกิดประจุ Q_p และที่ผิววัสดุไดอิเล็กทริกเกิดประจุ Q_d วัสดุไดอิเล็กทริกเมื่อผ่านสนามไฟฟ้า E จะเกิดประจุขึ้นที่ผิว ในลักษณะขั้วคู่ เรียกว่าเกิดโพลาไรเซชัน (polarization) ได้ความสัมพันธ์

$$P = qd \quad (2.1)$$

เมื่อ p = โพลาไรเซชัน

q = ประจุ

d = การกระจัดระหว่างประจุลบและประจุบวก

สำหรับตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริกที่มีค่าสภาพยอมสัมพันธ์ ϵ_r จะได้ว่า

$$(2.2)$$

เพราะฉะนั้น ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะได้อัตราสมการ

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (2.3)$$

เมื่อ C = ความจุ มีหน่วยคูลอมป์/โวลต์ หรือฟารัด (F)

ϵ_0 = สภาพยอมของสุญญากาศ (permittivity of free space) = 8.85×10^{-12} F/m

A = พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m^2)

d = ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

2.4.2 ความทนต่อการพังทลายด้านไฟฟ้าของไดอิเล็กทริก [20]

Dielectric strength คือปริมาณพลังงานที่วัสดุสามารถเก็บไว้ได้ที่ความต่างศักย์สูงๆ หรือค่าของปริมาณสนามไฟฟ้าสูงสุดที่วัสดุยังคงรักษาความเป็นฉนวนไว้ได้ dielectric strength มีหน่วยเป็น kV/mm กรณีวัสดุไดอิเล็กทริกได้รับความต่างศักย์ที่สูงมากเกินไปเกินกว่าค่า dielectric strength วัสดุจะถูกทำลายและมีการไหลของกระแสไฟฟ้าขึ้น การพังทลายของวัสดุไดอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้ดังต่อไปนี้

Intrinsic breakdown เริ่มจากอิเล็กตรอนจำนวนน้อยในแถบการนำ อาจทำให้เกิดไอออนได้ สิ่งที่มาคือจำนวนอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นมากจนแผ่นเซรามิกเสียไป อาจจะมีมากถึง 100 MV/m นอกจากนี้ยังมี

Thermal breakdown เพราะมีการสูญเสียความร้อนและถ่ายเทสู่สิ่งแวดล้อมไม่ทัน เกิดอุณหภูมิสูงขึ้นทำให้สมบัติทางไฟฟ้าพังทลายไป การเกิดการพังทลายด้วยความร้อน (thermal breakdown) จะนำไปสู่การพังทลายด้วยไฟฟ้า (electrical breakdown) นอกจากนี้การเกิดการรั่วของประจุอาจเกิดในรูพรุนในเซรามิก การพังทลายของเซรามิกจะขึ้นอยู่กับขนาดของรูพรุนหรืออณูหนึ่ง หากรูพรุนใหญ่จะเกิดการพังทลายได้ง่ายขึ้น

2.4.3 การสูญเสียในวัสดุไดอิเล็กทริก [22]

พลังงานบางส่วนเป็นการสูญเสียไปของความร้อนเมื่อวัสดุไดอิเล็กทริกเกิดการโพลาไรในสนามไฟฟ้า สัดส่วนของพลังงานที่หายไปในระหว่างการกลับขั้วของไดโพลก็คือการสูญเสียทางได

เล็กทริก (dielectric loss) การสูญเสียของพลังงานเนื่องมาจากสองปัจจัยหลักคือการรั่วของกระแส และการเสียดสี (friction) ของไดโพล การสูญเสียที่เกิดขึ้นเนื่องจากกระแสรั่วจะเกิดขึ้นได้น้อยถ้า ความต้านทานทางไฟฟ้ามีค่าสูง ส่วนการเสียดสีของไดโพล จะเกิดขึ้นเมื่อมีการจัดเรียงตัวใหม่ของไดโพลซึ่งมีความเป็นไปได้ยากในโมเลกุลของสารอินทรีย์แบบเชิงซ้อน การสูญเสียที่สูงจะเกิดขึ้นที่ความถี่ของการเกิดขึ้นของไดโพล แต่ไม่เกิดขึ้นโดยทั้งหมด แต่สามารถเกิดซ้ำใหม่ได้ ที่ความถี่ต่ำ การสูญเสียจะเกิดขึ้นได้น้อย เนื่องจากไดโพลมีเวลาพอที่เคลื่อนที่ และที่ความถี่สูงการสูญเสียมักสูงเนื่องจากไดโพลไม่สามารถเคลื่อนที่ได้

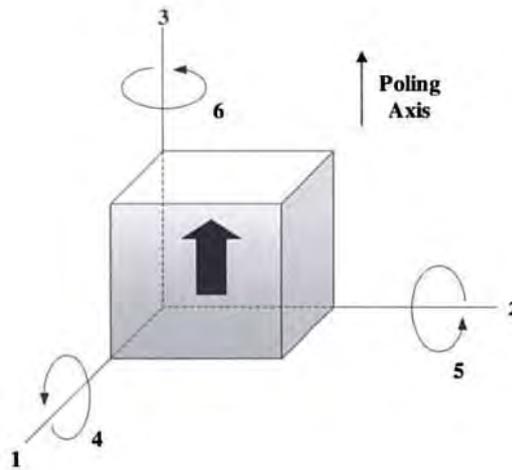
2.5 สัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric coefficient) [23]

ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องได้แก่ ความเครียดเชิงกล (mechanical strain; S) ความเค้นเชิงกล (mechanical stress; T) สนามไฟฟ้า (electrical field; E) และการกระจัดไดอิเล็กทริก (dielectric displacement; D) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant; ϵ^T) ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric charge constant; d) และค่าคงที่ยืดหยุ่น (elasticity constant; S^E) เนื่องจากเป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับสมบัติที่ไม่เหมือนกันในทุกทิศทาง (anisotropy) ของวัสดุไพโซอิเล็กทริก

$$D = dT + \epsilon^T E \quad (2.4)$$

$$S = S^E T + dE \quad (2.5)$$

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ^T) นั้นมีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า (E) การกระจัดไดอิเล็กทริก (D) ความเค้นเชิงกล (T) และความเครียดเชิงกล (S) ซึ่งมีผลมาจากทิศทางเป็นสำคัญ พารามิเตอร์ในด้านของทิศทางนั้นถูกกำกับไว้ด้วยตัวเลข 1 2 และ 3 ซึ่งจะสอดคล้องกับทิศทางในแนวแกน x y และ z ตามลำดับ ความเค้นเฉือนเชิงกล และความเครียดเฉือนในทิศทางแกน x y และ z ซึ่งแสดงออกด้วยตัวเลข 4 5 และ 6 ตามลำดับดังแสดงในรูป 2.11



รูป 2.11 แสดงการกำหนดทิศทางในสารไพโซอิเล็กทริก [8]

สัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (d_{33} และ d_{31}) และสัมประสิทธิ์ความต่างศักย์ (voltage coefficient; g_{33} g_{31} และ g_{15}) แสดงให้เห็นถึงพารามิเตอร์ทางด้านไฟฟ้าทางกลของวัสดุไพโซอิเล็กทริกระหว่างการกระจัด และความเค้น หรือความเครียดและสนามไฟฟ้า โดยมีความสัมพันธ์ดังนี้

$$d = \frac{D}{T} = \frac{S}{E} \quad (2.6)$$

ขณะที่สัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (d) เป็นค่าสัมประสิทธิ์ที่เหมือนกันในทางตัวเลขของทั้งสองปรากฏการณ์ ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกที่มีค่าสูงนั้นจะนิยมนำมาใช้ในด้านของการเคลื่อนที่หรืออุปกรณ์ที่ต้องการการสั่น นอกจากนี้สัมประสิทธิ์ความต่างศักย์ยังมีความสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) ดังสมการ

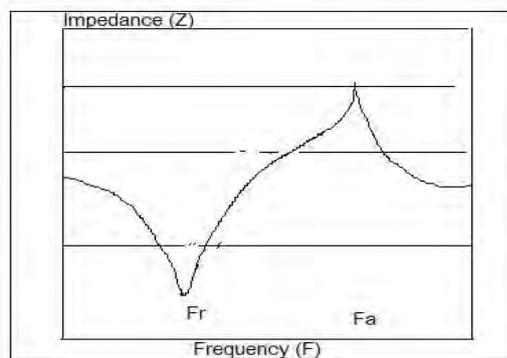
$$g = \frac{d}{\epsilon_r \epsilon_0} = \frac{E}{T} = \frac{S}{D} \quad (2.7)$$

ค่าสัมประสิทธิ์ความต่างศักย์ (g) ที่มากนั้นจะนิยมนำมาใช้ในด้านของวัสดุที่ต้องการสร้างความต่างศักย์ในการตอบสนองต่อความเค้นเชิงกล ตัวอย่างเช่น หัวจุดแก๊ส และเครื่องบันทึกเสียงเป็นต้น

2.6 แฟกเตอร์กลไฟฟ้าคู่ควบ (electromechanical coupling factor; k) [23-25]

แฟกเตอร์กลไฟฟ้าคู่ควบ (electromechanical coupling factor, k) เป็นค่าที่สามารถแสดงให้เห็นถึงความสามารถ หรือความได้เปรียบที่เกิดขึ้นกับวัสดุพิโซอิเล็กทริก โดยจะเป็นตัวบอกประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานในสารพิโซอิเล็กทริก โดยการเปลี่ยนแปลงรูปแบบพลังงานจากพลังงานไฟฟ้าไปเป็นพลังงานกล หรือในทางกลับกัน เปลี่ยนแปลงพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยอาศัยค่า k ซึ่งวัดจากทิศทางของการให้สนามไฟฟ้า และทิศทางของการวัดพลังงานกลที่ให้ออกมา โดยค่า k สามารถเขียนเป็นปริมาณเทนเซอร์ (k_{ij}) และผลึกของสารพิโซอิเล็กทริก พบว่าค่า k จะน้อยกว่า 0.1 แต่เซรามิกบางชนิดอาจจะมีค่าแฟกเตอร์กลไฟฟ้าคู่ควบมีค่าค่อนข้างสูง ($0.4 \leq k \leq 0.7$) สำหรับในกรณีผลึกเชิงเดี่ยวของสารบางชนิดอาจจะมีค่าสูงมาก ($k \leq 0.9$) อย่างไรก็ตามค่า k จะมีค่าน้อยกว่า 1 เสมอเนื่องจากการเปลี่ยนรูปพลังงานไม่สมบูรณ์ โดยสามารถหาค่า k โดยอาศัยพฤติกรรมทางไฟฟ้ากระแสสลับของผลึกของสารพิโซอิเล็กทริก ทำการวัดค่ารีแอกแตนซ์ (reactance) หรือค่าอิมพีแดนซ์ (impedance) เทียบกับความถี่ ลักษณะความสัมพันธ์แสดงดังรูป 2.12 เมื่อ F_r เป็นความถี่ที่อิมพีแดนซ์ต่ำสุดและ F_o เป็นความถี่ที่อิมพีแดนซ์สูงสุด ในกรณีของสารที่มีลักษณะเป็นแผ่นจานกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 10 เท่าของความหนาจะแทนด้วยตัวแปร k_p หรือตัวประกอบคู่ควบระนาบ (planar coupling factor) ซึ่งหาได้โดยสมการ [16]

(2.8)



รูป 2.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงอิมพีแดนซ์เทียบกับความถี่ [25]

2.7 แฟกเตอร์ทางคุณภาพเชิงกล (mechanical quality factor; Q_M) [25]

วิธีการโดยส่วนมากที่ใช้อธิบายสมบัติเรโซแนนซ์ (resonance) ของวัสดุพิโซอิเล็กทริกจะประกอบไปด้วยการวัดอิมพีแดนซ์ (impedance) ของวัสดุพิโซอิเล็กทริกผ่านจุดต่ำสุดที่ความถี่เรโซแนนซ์และจุดสูงสุดที่ความถี่แอนติเรโซแนนซ์ ช่วงระหว่างความถี่เรโซแนนซ์ (F_r) และความถี่แอนติเรโซแนนซ์ (F_o) วัสดุจะเป็นตัวนำในขณะที่ยิ่งต่ำกว่าความถี่เรโซแนนซ์และเหนือความถี่แอนติเรโซแนนซ์วัสดุพิโซอิเล็กทริกจะเป็นเก็บประจุ แฟกเตอร์ทางคุณภาพเชิงกล (Q_M) จะเป็นการอธิบายอัตราส่วนของความต้านทานต่อกระแสไฟฟ้า (reactance) ต่อการต้านทาน (resistance) ในวงจรรวม ค่า Q_M สามารถนำมาใช้อธิบายความแหลม (sharpness) ของพีคเรโซแนนซ์ เช่น ค่า Q_M มากแสดงว่าพีคเรโซแนนซ์มีความแหลมมาก ค่า Q_M คำนวณได้จากสมการ 2.13

$$Q_M = \frac{1}{2\pi F_r Z_m C_o} \left(\frac{F_o^2}{F_o^2 - F_r^2} \right) \quad (2.9)$$

- เมื่อ F_r คือ ความถี่เรโซแนนซ์ในหน่วยเฮิรตซ์ (Hz)
 F_o คือ ความถี่แอนติเรโซแนนซ์ในหน่วยเฮิรตซ์ (Hz)
 Z_m คือ อิมพีแดนซ์ในหน่วยโอห์ม (Ω) วัดที่ F_r
 C_o คือ ค่าความจุไฟฟ้าในหน่วยฟารัด (F) วัดที่ 1 kHz

2.8 วิธีการประดิษฐ์เซรามิก

การทำอันตรกิริยาของสารตั้งต้นในระหว่างการเตรียมเซรามิก และการทำปฏิกิริยาของเซรามิก การดำเนินการประดิษฐ์วัสดุเซรามิกมีความซับซ้อนมากซึ่งเป็นไปได้ยาก ที่จะเข้าใจภาพรวมของกระบวนการทางเซรามิกทั้งหมด ซึ่งขั้นตอนสำคัญในการประดิษฐ์มีดังต่อไปนี้

การบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling) เป็นขั้นตอนทำลายการรวมตัวเป็นก้อนแล้วสร้างองค์ประกอบของผงให้เป็นเนื้อเดียวกันวิธีที่นิยมใช้คือการบดแบบเปียก (wet-milling) เนื่องจากมีความรวดเร็ว ได้ผงที่มีขนาดอนุภาคขนาดเล็กและสะดวกในการแยกสารออกจาก milling media แต่จะทำให้สารปนเปื้อนเพิ่มมากขึ้นหากใช้เวลาในการบดย่อยนานขึ้น

การแคลไซน์ (calcine) เป็นขั้นตอนที่ทำในองค์ประกอบในสารมาทำอันตรกิริยา โดยการแพร่ผ่านกันของไอออน อุณหภูมิในการแคลไซน์ และบรรยากาศ มีอิทธิพลอย่างมากต่อสมบัติของผง ถ้าอุณหภูมิในการแคลไซน์สูง จะช่วยการเกิดปฏิกิริยา แต่หากสูงเกินไปจะทำให้เกิดการซินเตอร์ (sinter) ขึ้นได้ และยากต่อการทำให้แตกหรือหัก หากว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์ต่ำเกินไป พลังงานจลน์ของปฏิกิริยาจะลดลง ส่งผลให้การเป็นเนื้อเดียวกันของสารน้อยลง

การขึ้นรูปต้องเติมสารยึดเหนี่ยว (binder) เพื่อให้สารยึดเหนี่ยวกันได้ดีขึ้น และต้านทานการสัมผัสในระหว่างการขึ้นรูป กระบวนการที่นิยมนำมาใช้ในการผลิตชิ้นส่วนต่างๆ ของเซรามิก ได้แก่ การอัดรูปแบบแห้ง การฉีดยา และการรีดให้เป็นแผ่น เป็นต้น หลังจากการขึ้นรูปแล้วจึงนำชิ้นงานส่วนต่างๆ เหล่านี้ ไปทำการให้แน่นด้วยการซินเตอร์ ซึ่งกระบวนการซินเตอร์มีผลทำให้เกิดการกำจัดสารยึดเหนี่ยวออกจากเม็ดสารจะทำให้เกิดรูพรุนในเนื้อสาร กระบวนการเผาซินเตอร์เซรามิก PZT นั้นจะมีความสลับซับซ้อนอยู่บ้าง เนื่องจากอาจมีการระเหยออกไปของเลดออกไซด์ (PbO) ที่อุณหภูมิสูงๆ (1250 ถึง 1300 °ซ)

การเผาซินเตอร์เป็นกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิสูง โดยมี 2 รูปแบบ ได้แก่

1. การเผาซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid state sintering : SSS)
2. การเผาซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering : LPS)

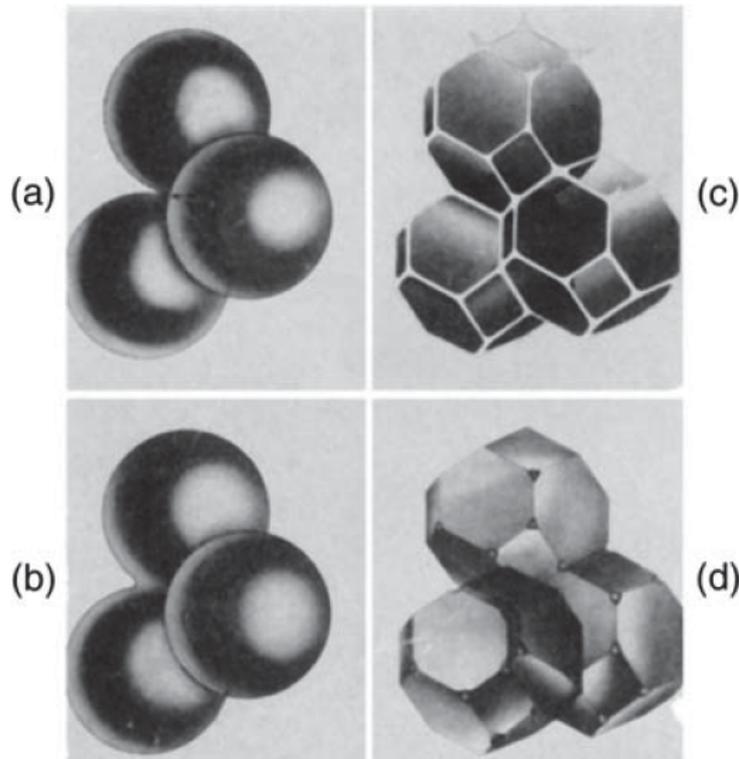
ในการศึกษาและวิจัยครั้งนี้เป็นการเผาซินเตอร์แบบสถานะของแข็งซึ่งเป็นกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้เกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่างๆ ที่มักจะเกิดพันธะเชื่อมต่อกัน ดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสมบูรณ์และมีพลังงานลดลง อาจกล่าวได้ว่าการซินเตอร์ หมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยการอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกันของเกรนต่างๆ โดยกระบวนการนี้เกิดขึ้นในขณะที่มีการให้ความร้อนแก่ชิ้นงานและถูกควบคุมด้วยลักษณะเฉพาะของสาร เช่น บรรยากาศการเผา ความเค้นที่เกิดขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการซินเตอร์ ระยะเวลาในการเผา และรวมไปถึงอัตราการขึ้น/ลง ของอุณหภูมิที่ใช้

โดยทั่วไปแล้ว เมื่อใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์ที่สูง จะทำให้อะตอมเกิดการแพร่ขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้อนุภาคผงเกิดการเชื่อมต่อกันเป็นอนุภาคที่โตมากขึ้น ได้โดยไม่จำเป็นต้องใช้เวลาในการเผามากนัก แต่ในทางกลับกันการใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ต่ำ การแพร่ของอะตอมจะเป็นไปอย่างช้าๆ แต่ใช้เวลานานมากพอ ก็สามารถเตรียมเซรามิกที่มีความแข็งแรงขึ้นมาได้เช่นกัน

ส่วนในกรณีของ อิทธิพลของอัตราขึ้น/ลง ของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ ที่พบบ่อยๆ ได้แก่ การเกิดรอยร้าวในเซรามิก เมื่อใช้อัตราการลดลงของอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว หรือการสูญเสียสารที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ

2.9 กระบวนการซินเตอร์ [8]

การซินเตอร์นั้นเกิดขึ้นได้ผ่าน 3 ช่วงที่สำคัญ คือ การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น การซินเตอร์ช่วงกลางและการซินเตอร์ช่วงสุดท้าย การแบ่งช่วงซินเตอร์นั้นจะพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคที่มาเชื่อมต่อกันและการหายไปของรูพรุน สำหรับวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกเชิงซ้อนแสดงดังรูป 2.13 ซึ่ง แสดงโครงสร้างรูปทรงเรขาคณิตในอุดมคติที่ผ่านกระบวนการซินเตอร์ 3 ช่วงดังกล่าว สำหรับวัสดุที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐานจะมีโครงสร้างทางเรขาคณิตของการซินเตอร์ในช่วงกลางที่แตกต่างจากรูป 2.13 (c) เป็นอย่างมาก



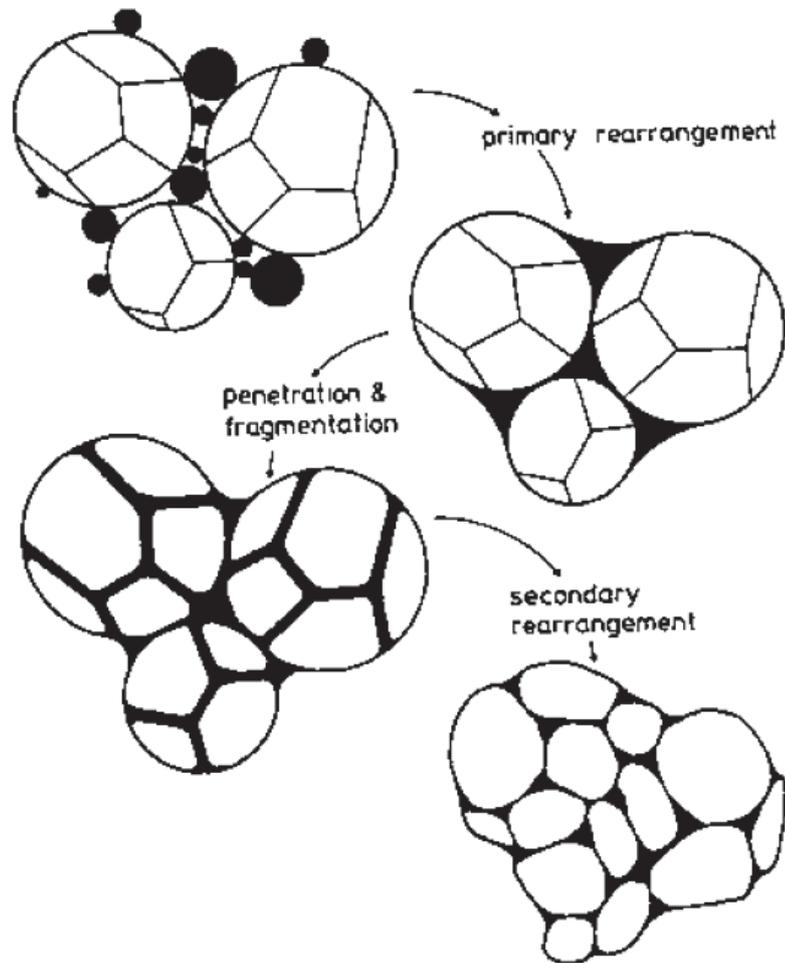
รูป 2.13 แสดงการซินเตอร์ (a) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (b) ช่วงสุดท้ายของการซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย [8]

การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial stage of sintering)

การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้นจะประกอบด้วยการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาค (rearrangement of particles) และการเกิดการเติบโตของบริเวณระหว่างแต่ละอนุภาค หรือที่เรียกว่า คอ (neck) อย่างรวดเร็วในเบื้องต้น โดยการเติบโตนี้จะเกิดจากการแพร่ การขนส่งแบบไอ การไหลแบบพลาสติกหรือการไหลหนืด สำหรับระบบผงที่ประกอบด้วยอนุภาคกลมจะมีการหดตัวหรือการแน่นตัวเกิดขึ้นพร้อมกับการเติบโตของคอ ทำให้ความแตกต่างของความโค้งที่ผิวจะหายไป การซินเตอร์ในช่วงนี้จะเกิดขึ้นจนกระทั่งรัศมีของคามีค่าประมาณ 0.4-0.5 เท่าของรัศมีอนุภาค และสำหรับระบบผงที่มีความหนาแน่นเบื้องต้นประมาณ 0.5-0.6 เท่าของความหนาแน่นทางทฤษฎี ซึ่งมีค่าสัมพันธ์กับการหดตัวเชิงเส้นประมาณร้อยละ 3-5 หรือการเพิ่มความหนาแน่นประมาณ 0.65 เท่าของความหนาแน่นทางทฤษฎี

การซินเตอร์ช่วงกลาง(intermediate stage of sintering)

การซินเตอร์ช่วงกลางจะเริ่มต้นเมื่อรูพรุนมีรูปร่างสมดุล (equilibrium shape) ซึ่งจะพิจารณาได้จากแรงตึงผิวและแรงระหว่างผิว ส่วนเฟสของรูพรุนก็ยังคงมีความต่อเนื่องกันอยู่ การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคในการซินเตอร์นี้แสดงดังรูป 2.13 (b) และตัวอย่างโครงสร้างทางจุลภาคของระบบผงจริงที่ผ่านการซินเตอร์ช่วงกลางนี้แสดงดังรูป 2.14 ซึ่งจะเห็นได้ว่าขนาดของคอจะใหญ่ขึ้น ปริมาตรรูพรุนจะน้อยลง และจุดศูนย์กลางของอนุภาคจะเข้ามาใกล้กันมากขึ้นจึงส่งผลให้การหดตัวสัมพันธ์กันกับปริมาณของรูพรุนที่น้อยลงส่วนขอบเกรนจะเริ่มเคลื่อนทำให้อนุภาคหนึ่งๆ หรือที่เรียกว่า “เกรน” เริ่มโตและเกรนที่อยู่ข้างเคียงนั้นหายไปในเกรนดังกล่าวดังนั้นจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปทรงเรขาคณิตของเกรน คอ และรูพรุนต่อไป การซินเตอร์ช่วงกลางนี้จะเกิดขึ้นได้โดยใช้เวลานานที่สุด จะเกิดจนกว่ารูพรุนจะมาเชื่อมต่อกันและสิ้นสุดเมื่อรูพรุนเริ่มแยกตัวออกจากกันเป็นรูพรุนเดี่ยวๆ (isolated pores) การหดตัวในการซินเตอร์ช่วงนี้จึงมากกว่าช่วงอื่นๆ ส่งผลให้ความหนาแน่นมีค่าประมาณ 0.9 เท่าของความหนาแน่นทางทฤษฎี



รูป 2.14 แสดงการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเมื่อมีการซินเตอร์ [8]

การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage of sintering)

การพัฒนาโครงสร้างทางจุลภาคของการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ จะมีได้หลากหลายรูปแบบ รูพรุนจะถูกกำจัดออกจากระบบโดยการแพร่ของวาเคนซึ่งตามขอบเกรน ดังนั้นรูพรุนจะยังคงอยู่ใกล้กับขอบเกรนและการควบคุมการเติบโตของเกรนได้ อย่างไรก็ตามถ้าการเติบโตของเกรนนั้นเร็วเกินไปของเกรนก็จะเคลื่อนที่เร็วกว่ารูพรุน ส่งผลให้รูพรุนแยกตัวไปอยู่ในตัวเกรน เมื่อเกรนเติบโตต่อไปจะทำให้รูพรุนถูกแยกออกจากเกรน ซึ่งจะช่วยให้ลดโอกาสการถูกกำจัดออกไปได้ ดังนั้นการเติบโตของเกรนควรได้รับการควบคุมเป็นอย่างดี เพื่อให้การกำจัดรูพรุนเป็นไปได้มากที่สุด การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้แสดงไว้ดังรูป 2.15



รูป 2.15 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของการซินเตอร์ช่วงกลางของโซล - เจลอะลูมินา [20]

2.10 อุปกรณ์ไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric devices) [8, 26-27]

ไพโซอิเล็กทริก ได้ถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางในการประดิษฐ์อุปกรณ์ต่างๆ เช่น ทรานสดิวเซอร์ (transducers) แอคทูเอเตอร์ (actuators) อุปกรณ์ตรวจจับคลื่นเสียงที่ผิว (surface acoustic wave) อุปกรณ์ตรวจจับ (sensor) และอุปกรณ์อื่นๆอีกมากมาย

2.10.1 เครื่องกำเนิดไฟฟ้า (generators)

ไพโซอิเล็กทริกเซรามิกสามารถทำให้เกิดความต่างศักย์สูง ซึ่งทำให้เกิดประกายไฟระหว่างช่องห่างตัวนำได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นตัวจุดประกายไฟ อุปกรณ์การเชื่อม ซึ่งมีขนาดเล็ก และไม่ซับซ้อนอีกด้วย

2.10.2 แอคทูเอเตอร์ (actuators)

การนำไพโซอิเล็กทริกเซรามิกมาใช้เป็นแอคทูเอเตอร์นั้น เป็นการดึงเอาสมบัติที่โดดเด่นของวัสดุชนิดนี้ในด้านของ การเปลี่ยนสัญญาณไฟฟ้าให้กลายเป็นการเปลี่ยนแปลงขนาด หรือใช้ในการควบคุมการเปลี่ยนแปลงทิศทาง ซึ่งสามารถนำไปใช้ในอุปกรณ์ทางกล เลนส์ และอุปกรณ์ทางแสงที่ต้องการความแม่นยำได้เป็นอย่างดี การลดขนาดลงของมอเตอร์ และอุปกรณ์ควบคุมการเคลื่อนไหว เป็นอีกเหตุผลหนึ่งที่ทำให้มีการพัฒนาไพโซอิเล็กทริกมอเตอร์ ซึ่งมีขนาดเล็ก และมีประสิทธิภาพในการทำงานที่สูง

2.10.3 แทรนส์ดิวเซอร์ (transducer)

ไพโซอิเล็กทริกทรานสดิวเซอร์ เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการแปลงสัญญาณไฟฟ้าไปเป็นพลังงานในรูปแบบอื่นเช่น พลังงานกล พลังงานเสียง เป็นต้น ซึ่งปัจจุบันได้มีการนำไปใช้งานอย่างแพร่หลาย หนึ่งในนั้นคือการนำไปเป็นเครื่องกำเนิดการสั่นแบบเหนือเสียง (ultrasonic vibrations) ซึ่งนำไปใช้เป็นอุปกรณ์ทำความสะอาด ตัวทำละอองจากของเหลว ตัวเจาะและบดเซรามิก หรือวัสดุที่มีความแข็ง การเชื่อมพลาสติก อุปกรณ์การวินิจฉัยโรค เป็นต้น จากเหตุผลที่วัสดุไพโซอิเล็กทริกสามารถเกิดปรากฏการณ์แบบผันกลับได้ทั้งการสร้างสัญญาณเหนือเสียง และการรับสัญญาณการสะท้อนได้นั้น จึงเกิดการนำปรากฏการณ์ทั้งสองมาใช้ประโยชน์ อย่างกว้างขวางในเรื่องของการวัดระยะทาง อัตราการไหล รวมไปถึงการวัดระดับของของเหลว ซึ่งอาศัยสมบัติของความแตกต่างของการเคลื่อนที่ของเสียงในของเหลว และในอากาศ

2.10.4 ตัวตรวจจับ (sensor) [26-27]

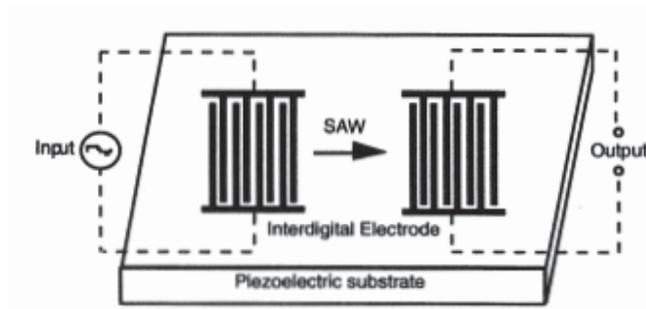
ตัวตรวจจับหรือเซนเซอร์คืออุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณ หรือปริมาณทางฟิสิกส์ต่างๆ เช่น อุณหภูมิ แสง เสียง แรงทางกล ความเร็ว ความดัน เป็นต้น จากนั้นตัวทรานสดิวเซอร์ก็จะทำการเปลี่ยนให้เป็นสัญญาณออกหรือ ปริมาณเอาต์พุตที่ได้จากการวัดในอีกรูปแบบหนึ่ง (measurable output) ที่สามารถนำไปประมวลผลได้ สัญญาณที่ได้ออกมาจากเซนเซอร์มีมากมายหลายรูปแบบ การนำสัญญาณไปใช้งานจึงต้องพิจารณางานที่ใช้ และความเหมาะสมของงานที่ต้องการวัด การนำเอาไพโซอิเล็กทริกเซรามิกมาประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์เซนเซอร์จะทำโดยอาศัยปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกมาใช้ โดยจะมีทรานสดิวเซอร์ทำหน้าที่เป็นอุปกรณ์เปลี่ยนจากสัญญาณทางกลเป็นสัญญาณทางไฟฟ้าหรือที่เรียกว่าปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกแบบ direct effect เช่น อัลตราโซนิคเซนเซอร์ (ultrasonic sensor) น็อคกิ้งเซนเซอร์ (knocking sensors) เซนเซอร์วัดความดัน (Pressure sensor) เซนเซอร์วัดแรง (force sensor) เซนเซอร์วัดความเร็ว (velocity sensor) เซนเซอร์วัดอุณหภูมิ (temperature sensor) เซนเซอร์ตรวจจับคลื่นเสียงที่ผิว (surface acoustic wave sensor) เป็นต้น การนำวัสดุไพโซอิเล็กทริกมาใช้งานในเซนเซอร์จะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของการวัด ซึ่งวัสดุจะถูกสร้างให้มีรูปร่างหรือการทำงานในโหมดที่ต่างกันเช่นเป็นแบบวงกลม แผ่นบางหรือแบบแท่งตามความเหมาะสมของการใช้งาน และเพื่อให้ได้สมบัติของตัวเซนเซอร์ที่ดี เช่น มีความแม่นยำสูง (accuracy) ฮิสเทอรีซิส (hysteresis) ผลของการตอบสนอง (response) ความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสัญญาณ (sensitivity) รวมไปถึงอายุการใช้งาน (reliability) เป็นต้น

2.10.5 อุปกรณ์ตรวจจับ surface acoustic wave sensor (SAW) [26]

SAW หรือที่เรียกว่าคลื่น Rayleigh เป็นอุปกรณ์ที่อาศัยปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกทั้งแบบ direct และ converse effect เป็นอุปกรณ์ที่อาศัยโหมมการแพร่กระจายของพลังงานแบบยืดหยุ่นตามผิวของวัสดุ SAW เป็นคลื่นทางกลซึ่งเกิดขึ้นบนผิวของวัสดุ เมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าเข้าไปผ่านทางอินเตอร์ดิจิตอลทรานสดิวเซอร์ (interdigital transducer) (ขั้วไฟฟ้า) โดยพื้นฐานอุปกรณ์นี้จะมีการเชื่อมต่อระหว่างคลื่นตามยาวและคลื่นในแนวตัดขวาง พลังงานที่ถูกส่งผ่านโดย SAW จะเป็นพลังงานที่ใกล้บริเวณผิว คลื่นไฟฟ้าสถิตที่เกิดขึ้นยังคงอยู่ที่ฐานรองพิโซอิเล็กทริก ตามด้วยการเชื่อมต่อทางไฟฟ้าของเสียง (electroacoustic) โดยอุปกรณ์ ทรานสดิวเซอร์ ข้อดีของเทคโนโลยี SAW คือ [27-28]

- 1) คลื่นสามารถส่งเข้าไปในลักษณะของคลื่นไฟฟ้าทางเสียงและสามารถปล่อยออกมาที่พื้นผิวของซบสเตรทและความเร็วของคลื่นจะมีค่าประมาณ 10^4 ซึ่งจะช้ามากกว่าคลื่นไฟฟ้าแม่เหล็ก
- 2) ความยาวคลื่นของ SAW จะมีความเหมือนกันในส่วนของค่าสูงสุดเมื่อเทียบกับขนาดของ line ที่สร้างขึ้นโดย photolithography และ ความยาวทั้งสิ้นและยาวที่ delay สามารถที่ส่งไปยังบนฐานรองได้

อุปกรณ์นี้จึงมีช่วงของการนำมาประยุกต์ใช้งานในทางการค้าเป็นอย่างมาก ซึ่งประกอบด้วย front-end และ IF filter, CATV และ VCR ซึ่งอุปกรณ์เหล่านี้จะเป็นส่วนประกอบในโทรศัพท์มือถือ ในเคเบิลทีวี เป็นต้น ในทรานสดิวเซอร์ SAW จะมีขั้วไฟฟ้าที่ยื่นออกมาเพื่อต่อกับชิ้นงานหรือปล่อยคลื่นและให้เกิดช่องว่างที่ขั้วไฟฟ้า SAW filter จะประกอบไปด้วยทรานสดิวเซอร์อย่างน้อย 2 ตัว แผนภาพแสดงลักษณะของ SAW filter ที่มี 2 ทิศทางแสดงในรูปที่ 2.16 โดยทรานสดิวเซอร์ทั้งสองทิศทางจะปล่อยพลังงานด้วยปริมาณเท่ากันจากแต่ละข้างของทรานสดิวเซอร์ พลังงานที่ปล่อยออกมาจะไม่สอดคล้องกับสัญญาณที่ได้รับซึ่งจะถูกดูดกลืนเพื่อป้องกันการสะท้อนที่อาจเกิดขึ้น



รูป 2.16 โครงสร้างของอุปกรณ์ surface acoustic wave [26]

วัสดุต่างๆจะมีการนำมาใช้ในอุปกรณ์ SAW โดยส่วนมากที่เป็นที่นิยมจะเป็นกลุ่มของวัสดุผลึกเชิงเดี่ยวเช่น ลิเทียมไนโอเบตและลิเทียมไททาเนต นอกจากนี้ยังมีกลุ่มของ PZT วัสดุที่นำมาใช้จะมีสมบัติที่ต่างกันโดยจะขึ้นอยู่กับการตัดของวัสดุและทิศทางของการแพร่กระจายของคลื่นพารามิเตอร์ที่จะนำมาพิจารณาสำหรับอุปกรณ์ SAW ประกอบไปด้วยความเร็วของ SAW สัมประสิทธิ์ทางอุณหภูมิของ delay (TCD) พารามิเตอร์คู่ควบไฟฟ้าเชิงกลและการสูญเสียในการแพร่ที่มีปริมาณน้อย คลื่นเสียงที่ผิวสามารถที่จะสร้างขึ้นและสามารถที่จะตรวจพบได้โดยในช่วงเวลาชั่วไฟฟ้าบนระนาบผิวของแผ่นพิโซอิเล็กทริก และสนามไฟฟ้าในช่วงเวลาจะสร้างขึ้นเมื่อแหล่งกำเนิดรังสี RF เชื่อมต่อกับขั้วไฟฟ้า ดังนั้น คู่ควบพิโซอิเล็กทริกจะเคลื่อนไปยังคลื่นผิว ถ้าแหล่งกำเนิด RF กับความถี่ f ถูกให้ไปยังที่ขั้วไฟฟ้าทำให้เกิด periodicity ดังนั้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานจากพลังงานไฟฟ้าเป็นเชิงกลในรูปแบบของค่าสูงสุดคือ

$$(2.20)$$

เมื่อ v_s เป็นความเร็วของ SAW และ f_0 เป็นความถี่ที่จุดศูนย์กลางของอุปกรณ์ ความเร็วของ SAW จะเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำการอธิบายความถี่ที่ศูนย์กลาง ปัจจัยที่มีความสำคัญอื่นๆ ที่เหมาะสมสำหรับการนำมาใช้งานก็คือความไวต่ออุณหภูมิ ยกตัวอย่างความมีเสถียรภาพของอุณหภูมิของความถี่ที่ศูนย์กลางของ SAW bandpass filters ซึ่งจะเป็นฟังก์ชันโดยตรงกับสัมประสิทธิ์เชิงอุณหภูมิสำหรับความเร็วและการทำงานของวัสดุที่นำมาใช้

พารามิเตอร์คู่ควบของคลื่นที่ผิว k_s^2 จะอธิบายในเทอมของการเปลี่ยนแปลงความเร็วของ SAW ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อคลื่นเคลื่อนที่ผ่านไปยังผิวอีกด้านหนึ่งที่ถูกเคลือบด้วยตัวนำที่ความหนาบาง

มาก ดังนั้นแสดงว่าสนามพิโซอิเล็กทริกจะสัมพันธ์กับคลื่น พารามิเตอร์คู่ควบ k_s^2 สามารถอธิบายได้ โดย

$$(2.21)$$

เมื่อ v_f เป็นความเร็วของคลื่นผิวอิสระและ v_m เป็นความเร็วบนผิวที่เป็นโลหะ ในการประยุกต์ใช้งานของอุปกรณ์ SAW ในทุกวันนี้ ค่า k_s^2 จะสัมพันธ์กับค่าความกว้างแถบสูงสุด (bandwidth) ที่สามารถรับได้และปริมาณของการสูญเสียของสัญญาณระหว่างที่ให้เข้าไปกับที่ได้ ออกมา จะเป็นการอธิบายสัดส่วนของแถบกว้างเทียบกับการสูญเสียของการแทรกสอดต่ำสุดสำหรับให้กับวัสดุ และการกรอง (filter) การสูญเสียจากการแพร่กระจายเป็นอีกหนึ่งอย่างซึ่งเป็นปัจจัยหลักที่จะอธิบายการสูญเสีย โดยการกระจายของคลื่นที่จุดบกพร่องของผลึกและความไม่เรียบของผิว วัสดุที่แสดงองค์ประกอบคู่ควบทางไฟฟ้าเชิงกลค่าสูงรวมกันกับสัมประสิทธิ์เชิงอุณหภูมิของการ delay ค่าน้อย ซึ่งโดยส่วนมากจะเหมาะสมต่อการนำมาใช้งานมากที่สุด ความเร็วที่ผิวอิสระ (หรือความเร็วเริ่มต้น) v_0 ของวัสดุจะเป็นฟังก์ชันในมุมของการตัดและทิศทางของการแพร่กระจายของคลื่น TCD จะเป็นสัญญาณของความถี่ที่เลือกซึ่งจะแสดงผลโดยทรานดิวเซอร์เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และนอกจากนี้แผ่นฐานรองที่นำมาใช้เป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์นี้จะถูกออกแบบ โดยเฉพาะซึ่งประกอบไปด้วยการควบคุมอุณหภูมิในการทำงาน สัดส่วนของแถบกว้าง (fraction bandwidth) และการสูญเสียของการแทรกสอด (insertion loss)

2.11 ทบทวนเอกสารที่เกี่ยวข้อง

วัสดุพิโซอิเล็กทริกเซรามิกที่ใช้กันอยู่อย่างแพร่หลายสำหรับการประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์ อิเล็กทรอนิกส์ และเครื่องมือในการเปลี่ยนแปลงสัญญาณ ทำมาจากสารประกอบ 2 หรือ 3 องค์ประกอบ (binary and ternary system) ของสารเซรามิก ซึ่งมีตะกั่วเป็นส่วนประกอบที่สำคัญ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารที่รู้จักกันดี คือ เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (lead zirconate titanate) หรือ PZT

เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) [8] เป็นสารพิโซอิเล็กทริกที่มีการนิยมนำมาใช้อย่างแพร่หลายในวงการอุตสาหกรรม เนื่องจากแสดงสมบัติพิโซอิเล็กทริกได้ดี มีค่าสัมประสิทธิ์คู่ควบไฟฟ้าเชิงกลสูง มีอุณหภูมิคูรีที่สูงส่งผลให้สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงสุดได้ดี ที่สำคัญสามารถเตรียมได้ง่าย

และอุณหภูมิที่ใช้เตรียมไม่สูงมากนัก เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) นั้นถูกจัดให้อยู่ในกลุ่มของเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ โครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แบบอุดมคติ (Ideal perovskite) (ABO_3) ตำแหน่งอะตอม A และ อะตอม B เป็นตำแหน่งของธาตุชนิดเดียว ส่วนโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แบบเชิงซ้อน (Complex perovskite) ($AA'BB'O_3$) ณ ตำแหน่งของอะตอม A และอะตอม B เป็นการอยู่ร่วมกันของธาตุอย่างน้อย 2 ธาตุซึ่งเป็นการเรียงตัวในระดับนาโนเมตรโดยที่ ณ ตำแหน่งอะตอม A จะเป็นที่อยู่ของธาตุที่มีขนาดอะตอมโตกว่าธาตุที่อยู่ ณ ตำแหน่งอะตอม B โครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ที่มีการศึกษากันอย่างแพร่หลายเป็นโครงสร้างที่ตำแหน่งอะตอม A เป็นตะกั่ว (Pb) ซึ่งสามารถเกิดรูปแบบเชิงซ้อนได้หลากหลาย โดยมักนิยมศึกษาสมบัติพีโซอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก (lead-base) ซึ่งสามารถแบ่งย่อยออกได้เป็นแบบปกติ (normal) ซึ่งสมบัติของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกพวกนี้คือ จะไม่เปลี่ยนแปลงสมบัติตามความถี่มากนัก และพวกรีแลกเซอร์ (Relaxor) ซึ่งสมบัติจะเปลี่ยนแปลงตามความถี่

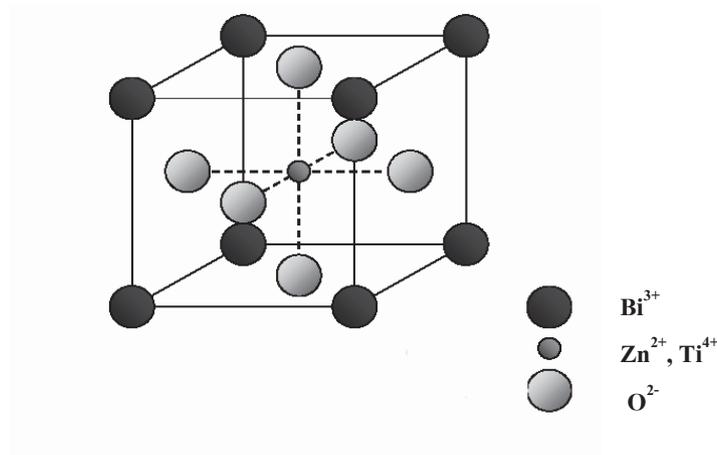
หากพิจารณาสมบัติโดยทั่วไปของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต จะมีโครงสร้างแบบเททระโกนอล (tetragonal) โดยมีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ประมาณ 390° ซ [29] ซึ่งอุณหภูมิคูรีนี้จะเปลี่ยนแปลงเมื่อองค์ประกอบของสารเปลี่ยนแปลงไปโดย ณ ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี เลดเซอร์โคเนตไททาเนตจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเพอร์รอฟสไกต์ ที่มีหน่วยเซลล์แบบคิวบิกซึ่งส่งผลให้แสดงสมบัติเป็นพาราอิเล็กทริก เมื่อทำการลดอุณหภูมิให้ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี ลักษณะของหน่วยเซลล์จะเปลี่ยนแปลงไปเป็นแบบเททระโกนอล (Tetragonal) หรือรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) ซึ่งส่งผลให้สมบัติของเซรามิกเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และยังพบอีกว่า สมบัติทางด้านไฟฟ้าของเลดเซอร์โคเนตไททาเนตนั้น แสดงสมบัติที่โดดเด่นมากในสัดส่วนของ Zr/Ti อยู่ที่ 52/48 หรือ 53/47 ซึ่งอยู่ ณ บริเวณที่เรียกว่า มอร์โฟโทรปิกเฟสบาแดรี (Morphotropic Phase Boundary : MPB) อย่างไรก็ตาม เนื่องจากสาร PZT มีค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคู่ควบที่สูงมาก แต่สาร PZT ก็มีจุดเสียตรงที่มีการสูญเสียพลังงานค่อนข้างสูง เนื่องจากวงฮีสเทอรีซิสของสารชนิดนี้มีขนาดใหญ่ นอกจากนี้สาร PZT ยังมีอุณหภูมิคูรี (Curie temperature : T_C) ที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นถ้าต้องการใช้สาร PZT ให้ได้รับประโยชน์สูงสุดจะต้องทำที่อุณหภูมิที่สูงใกล้เคียงกับ T_C ซึ่งไม่เป็นที่ต้องการในทางปฏิบัติ ดังนั้นจึงเป็นจุดเริ่มต้นของการวิจัยที่จะพัฒนาสมบัติของ PZT กันอย่างกว้างขวาง โดยมีแนวทางหลักๆ ของหลายประการ เช่น การเจือสารบางชนิดเข้าไปในโครงสร้าง (doped) การสร้างสารละลายของแข็ง (solid solution) หรือแม้กระทั่งการทำให้เป็นเซรามิกของสารผสม (Composite ceramics) เพื่อที่จะดึงเอาสมบัติเด่นของสารที่นำไปผสมแต่ละอย่างขึ้นมา

อย่างไรก็ตาม การที่ออกไซด์ของตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักของวัสดุประเภทนี้ ก่อให้เกิดปัญหาหลายประการ ทั้งในการผลิตและการใช้งาน เนื่องจาก

1. ออกไซด์ของตะกั่วมีจุดระเหยต่ำ (ประมาณ 800 องศาเซลเซียส) ทำให้ต้องควบคุมบรรยากาศในการเผาผนึก (sintering) อย่างรัดกุมเพื่อให้อัตราส่วนของส่วนผสมของวัสดุที่ถูกเผาถูกต้อง
2. ออกไซด์ของตะกั่วระเหยได้ง่ายทำให้ความสามารถในการผลิตซ้ำให้เหมือนเดิม (reproducibility) นั้นทำได้ยาก
3. ออกไซด์ของตะกั่วเป็นพิษ ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะทางอากาศ ซึ่งหลายประเทศ โดยเฉพาะประเทศสหรัฐอเมริกาได้เพิ่มข้อจำกัดสำหรับปริมาณการใช้ของสารประเภทนี้มากขึ้น และในปัจจุบันสารชนิดนี้จัดเป็นวัตถุอันตรายชนิดที่ 3 ตามระเบียบของกระทรวงอุตสาหกรรมในประเทศไทย

ดังนั้นการวิจัยและพัฒนาส่วนของวัสดุไพโซอิเล็กทริก ให้เป็นสารประกอบที่ปลอดจากออกไซด์ของตะกั่ว หรือ ให้มีสารประเภทนี้เป็นองค์ประกอบในปริมาณที่น้อยที่สุด จึงเป็นเรื่องที่สำคัญ และสามารถช่วยในการลดปัญหาทางมลภาวะจากการใช้ออกไซด์ของตะกั่วได้ และอาจมีผลกระทบต่ออุตสาหกรรมวัสดุไพโซอิเล็กทริกในอนาคตอันใกล้

บิสมัทซิงค์ไททาเนต (bismuth zinc titanate: $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$) หรือเรียกสั้นๆ ว่า BZT เป็นสารประกอบไพโซอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite) ที่มีความซับซ้อน โดยทั่วไปสารประกอบซึ่งมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์จะมีสูตรโครงสร้างเป็น ABO_3 ดังรูป 2.17



รูป 2.17 แสดงหน่วยเซลล์แบบ ABO_3 ของ BZT

บิสมัทซิงค์ไททาเนต (BZT) เป็นสารประกอบไร้สารตะกั่วชนิดใหม่ ที่มีค่าโพลาไรเซชันของไอออน (ionic polarization) จากการคำนวณมากกว่า $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และมีค่าโพลาไรเซชันของประจุ (point-charge polarization) จากการคำนวณมากที่สุดนับตั้งแต่มีการรายงานในสารกลุ่มเพอร์รอฟสไกต์ที่มีตะกั่ว และบิสมัทเป็นฐาน [30] อีกทั้งสาร BZT ยังเป็นสารที่มีโครงสร้างจุลภาคแบบเทตระโกนอล ที่มีค่าอัตราส่วน c/a เท่ากับ 1.211 ซึ่งเป็นค่าที่มากที่สุดนับตั้งแต่มีการรายงานในสารกลุ่มเพอร์รอฟสไกต์ที่มีตะกั่ว และบิสมัทเป็นฐานเช่นกัน [30] แต่อย่างไรก็ตามสาร BZT อยู่ในสถานะไม่เสถียรเมื่อฟอร์มเป็นสารบริสุทธิ์ แต่จะเสถียรในสถานะความดันสูงเท่านั้น หรือเมื่อทำเป็นสารละลายของแข็งร่วมกับสารเพอร์รอฟสไกต์ชนิดอื่นๆ [31-32] เช่น สารละลายของแข็งระหว่าง $(x)\text{PbTiO}_3 - (1-x)\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3 : x\text{PT}-(1-x)\text{BZT}$ โดยมีการแปรปริมาณ $x = 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ และ 1.0 พบว่าโครงสร้างทางจุลภาคของสารละลายของแข็งระบบนี้มีโครงสร้างแบบเทตระโกนอล และมีอัตราส่วน c/a มากที่สุดเท่ากับ 1.11 ที่ x เท่ากับ 0.6 ซึ่งการที่มีอัตราส่วน c/a มากนี้ยังนำไปสู่ค่าอุณหภูมิคูรีที่สูงถึง 700 องศาเซลเซียส [5] นอกจากนี้จะศึกษาสารละลายของแข็งร่วมกับสารในกลุ่มที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบแล้ว ยังมีการศึกษาสารละลายของแข็งร่วมกับสารที่ไร้สารตะกั่ว เช่น โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต โดยมีสูตรดังนี้ $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3 : (1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$ ซึ่ง KNN เป็นสารพีโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีอุณหภูมิคูรีสูง ประมาณ 420 องศาเซลเซียส มีสมบัติเพโรอิเล็กทริกที่ดี ($P_r = 33 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) มีค่าคงที่พีโซอิเล็กทริกที่สูงเช่นกัน ($d_{33} \sim 160 \text{pC}/\text{N}$) แต่อย่างไรก็ตามการเตรียม KNN ให้มีความหนาแน่นสูงนั้นทำได้ยาก เนื่องจากการระเหยของโลหะอัลคาไลน์ที่อุณหภูมิสูง จึงมีแนวคิดที่จะทำให้เป็นสารละลายของแข็งระหว่าง KNN – BZT เพื่อที่จะเป็นการปรับปรุงสมบัติของสารทั้งสอง และทำให้เตรียมเป็นเซรามิกได้ง่ายขึ้น จากการศึกษาเซรามิกในระบบนี้แล้วพบว่า โครงสร้างจุลภาคมีการเปลี่ยนแปลงตามปริมาณ x ที่ปริมาณ x น้อยกว่า 0.01 จะมีโครงสร้างเป็นออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) และที่ค่า x ระหว่าง 0.01 ถึง 0.03 นั้น เซรามิกจะมีโครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) แต่เมื่อมากกว่านั้นโครงสร้างจะกลายเป็นคิวบิก ทำให้สมบัติเพโรอิเล็กทริกหายไปด้วย [13] นอกเซรามิกสององค์ประกอบแล้วยังมีการศึกษาเซรามิกสามองค์ประกอบ เช่น $\text{BiScO}_3 - \text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3 - \text{BaTiO}_3$ ซึ่งพบว่าในเซรามิกที่มีองค์ประกอบของ BT มากกว่า 50% จะมีโครงสร้างเป็นเพอร์รอฟสไกต์ และยังพบว่า MPB ของระบบอยู่ที่ 5 – 10 mol% BS – BZT สารในระบบนี้ยังแสดงพฤติกรรมความเป็นรีแลกเซอร์เฟโรอิเล็กทริกอีกด้วย เนื่องจากบิดเบี้ยวของโครงสร้างตรงตำแหน่ง A site และ B site [6] การเจือใน

ตำแหน่ง A-site และการเจือในตำแหน่ง B-site ซึ่งการเจือในตำแหน่งต่าง ๆ และปริมาณต่าง จะส่งผลต่อสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก และผลของการเจือในตำแหน่งต่าง ๆ เช่น [14]

- การเจือในตำแหน่ง A-site จะทำให้ จะใช้ปริมาณ (mol %) น้อยกว่าการเจือในตำแหน่ง B-site เพื่อที่จะรักษาความเสถียรของเฟสเพอร์รอฟสไกต์ นั่นคือเมื่อเจือในตำแหน่ง A-site จะใช้ปริมาณ $\sim 10-15$ mol % แต่เมื่อเจือในตำแหน่ง B-site จะต้องใช้ถึง $\sim 40-50$ mol %
- การเจือในตำแหน่ง A-site จะเพิ่มความแข็งแรงเชิงกล ลดความหนาแน่นทางทฤษฎี แต่จะเพิ่มอุณหภูมิในการเผา
- การเจือในตำแหน่ง A-site จะเพิ่มความต้านทานทางไฟฟ้า และเพิ่มการนำความร้อนด้วย
- การเจือในตำแหน่ง A-site จะลดอุณหภูมิคูรี (Curie Temperature : T_C) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงสุด
- การเจือในตำแหน่ง B-site จะเพิ่มอุณหภูมิคูรี (Curie Temperature : T_C) และลดอุณหภูมิในการเผา

สารแบเรียมไอรอนไนโอเบต ($\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$: BFN) เป็นสารหนึ่งที่น่าสนใจ และมีนักวิจัยหลายกลุ่มได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับสารตัวนี้ เช่น YokoSuka [35], Tezuka *et al.* [36], Raevski *et al.* [37] และ Saha [38] ซึ่งพวกเขาได้รายงานว่สาร BFN เป็นสารที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง แต่อย่างไรก็ตามในกระบวนการเผาผนึกสารนี้เพื่อที่จะได้ความหนาแน่นสูงนั้น มีความจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิเผาผนึกสูงมาก ประมาณ $1350-1400^\circ\text{C}$ จึงจะได้เซรามิกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 40,000 ในการที่จะลดอุณหภูมิการเผาผนึกนั้น โดยทั่วไปจะมีการเติมสารเข้าไปเพื่อให้เป็นฟลักซ์ เช่น สารในกลุ่มเกลือของลิเทียม หรือเกลือฟลูออไรด์ จากวิจัยของ Intatha และคณะในปี 2006 [39] ศึกษาการเจือสาร LiF ลงไปใน BFN โดยทำการเตรียม BFN จากกระบวนการทำให้เกิดปฏิกิริยาของของแข็ง (solid-state reaction) แล้วจึงนำมาผสมสาร LiF ด้วยอัตราส่วน 1-5% ตามน้ำหนัก ซึ่งจะเห็นได้ว่าปริมาณสารเจือ LiF และอุณหภูมิการเผาผนึกมีอิทธิพลต่อความหนาแน่นของเซรามิก โดยเมื่อเพิ่มปริมาณ LiF มากขึ้นจะทำให้ค่าความหนาแน่นลดลง เนื่องมาจากเกิดเฟสของของเหลวขึ้นในกระบวนการเผาผนึก ซึ่งเกิดขึ้นจากการหลอมของสาร LiF ที่มีจุดหลอมเหลวที่ 845°C และการระเหยออกของสาร LiF จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะเห็นได้ว่าสารตัวอย่างทุกเงื่อนไขการเจือสาร LiF นั้น เกิดเฟสของสารคิวบิก BFN เพียงอย่างเดียว ไม่มีเฟสของสาร

แปลกปลอมใดๆ เจือปน และผลการทดลองที่ได้นี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Rama *et al.* [40] ที่เตรียมสาร BFN โดยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาของของแข็งเช่นเดียวกัน แต่อย่างไรก็ตามยังมีนักวิจัยอีกกลุ่ม Saha และ Sinha [41] ได้ใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ (POWD) ในการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า สาร BFN นั้นมีโครงสร้างแบบมอนอคลินิก (monoclinic) จากตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ LiF อาจเนื่องมาจากการอิทธิพลของแอนไอออน โดยที่มีกลไกการแพร่ของ LiF เข้าไปยังขอบเกรนของ BFN ดังนี้ ในระยะแรกเกิดการหลอมของ LiF ที่อุณหภูมิ 845 °C แล้วเกิดการเคลื่อนที่อย่างรวดเร็วเข้าไปยังขอบเกรน ทำให้บริเวณขอบเกรนมี LiF อยู่ และเกิด anionic ($F^- O^{2-}$) substitution ขึ้น ประพจน์ตัวเป็นกลางจึงทำให้ลดการนำไฟฟ้าของสาร ในปี 2006 Eitssayeam และคณะ [7] ซึ่งนักวิจัยเป็นกลุ่มแรกที่ได้ทำการศึกษาการเตรียมเซรามิกของสารละลายของแข็งระหว่าง PZT และ BFN โดยแปรอัตราส่วนระหว่าง $(1-x)PZT-xBFN$ ตั้งแต่ $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ และ 0.5 จากงานวิจัยนี้พบว่า ปริมาณสาร BFN อิทธิพลต่อสมบัติทางกายภาพ สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก โดยที่ส่วนประกอบที่สามารถปรับปรุงสมบัติของเซรามิก PZT คือ เจือไนซ์ที่มีอัตราส่วนของ $x = 2$ ดังเหตุผลที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่างานวิจัยทางด้าน BFN ที่ผ่านมายังเป็นไปในเรื่องของพัฒนาสารในวิธีแบบสารละลายของแข็ง งานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะพัฒนาสาร BFN ในวิธีแบบเจือสารเข้าไปตำแหน่งบีไซด์ เพื่อพัฒนาสมบัติของสาร BFN ดังกล่าวให้สามารถใช้งานในอุณหภูมิที่กว้างขึ้นได้อีกวิธีหนึ่ง การคัดเลือกสารที่จะนำมาผสมกับ BNT จะต้องคำนึงถึงหลักการสำคัญคือ ความแตกต่างของรัศมีอะตอมของ cation ของสารที่จะมาผสมควรจะมีมากกว่าไอออนในเมทริกซ์ประมาณ 15%

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะพัฒนาสารกลุ่มที่มีสาร BZT เป็นฐาน ซึ่งเป็นสารที่ไม่มีสารตะกั่ว โดยวิธีแทนที่ไอออนตรงตำแหน่งเอไซด์ และบีไซด์ของโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ดังกล่าว และการทำให้เป็นสารละลายของแข็งร่วมกับสารอื่น ทั้งที่มีตะกั่วและไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ โดยจะทำการเปรียบเทียบสมบัติของทั้งสองระบบ เช่น สารละลายของแข็งระหว่าง PZT-BZT ในกลุ่มที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ และ BZT-BFN ในกลุ่มที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ และซึ่งวิธีนี้จะเป็นวิธีที่ทำสารที่เตรียมได้มีสมบัติที่แตกต่างออกไปจากเดิม จึงเป็นที่คาดหวังว่าอาจจะมีการพัฒนาสารกลุ่มพิโซอิเล็กทริกที่มีอุณหภูมิคูรีสูง ให้มีสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกที่ดีขึ้นทัดเทียมกับสารในกลุ่ม PZT หรือ PZN ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันได้ ซึ่งอาจจะทำให้พบสารใหม่ที่สมบัติไฟฟ้าที่ดีขึ้นนำไปสู่การพัฒนาวัสดุที่ใช้ในวงการอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ต่อไป

บทที่ 3

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้ได้กล่าวถึงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย ในการเตรียมตัวอย่าง และการศึกษาสมบัติ ลักษณะเฉพาะของเซรามิก ทั้งหมด 4 ระบบ ได้แก่

- เซรามิกสารละลายของแข็งระบบ $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$
- เซรามิกสารละลายของแข็งระบบ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ (BST-FN)
- เซรามิกสารละลายของแข็งระบบ $(1-x)Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{0.8}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{0.2}]O_3 - xBiZn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ (BSTFN - BZT)

ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้แบ่งขั้นตอนการวิจัยออกเป็น 2 ส่วนหลักๆ ได้แก่ การเตรียมและศึกษาสมบัติของ ผงเซรามิกระบบต่างๆ และ การเตรียมและศึกษาสมบัติของเซรามิกระบบต่างๆ

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเซรามิก

ตาราง 3.1 สารเคมีที่ใช้เตรียมเซรามิกโดยวิธี Mixed Oxide

สารเคมี	สูตรทางเคมี	แหล่งที่มา
- แบเรียมคาร์บอเนต (Barium carbonate); $\geq 98.50\%$	$BaCO_3$	Fluka
- ไอรอนออกไซด์ (Iron Oxide)	Fe_2O_3	Riedel-de Haën
- ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide); 99%	ZnO	Sigma Aldrich
- ไนโอเบียมออกไซด์ (Niobium oxide); 99.95%	Nb_2O_5	CERAC
- ไททาเนียมออกไซด์ (Titanium (IV) oxide); 99-105%	TiO_2	Sigma Aldrich
- บิสมัทออกไซด์ (Bismuth Oxide)	Bi_2O_3	Fluka
- เซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconium (IV) oxide); 99%	ZrO_2	Sigma Aldrich
- แคลเซียมคาร์บอเนต (Barium carbonate)	$CaCO_3$	Sigma Aldrich
- สตรอนเทียมคาร์บอเนต (Strontium carbonate); 98%	$SrCO_3$	Sigma Aldrich
- เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol); 99.9%	C_2H_5OH	Fluka

สารเคมี	สูตรทางเคมี	แหล่งที่มา
- โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol: PVA)	CH ₃ COOH ₃	Fluka
- อะซิโตน (Acetone); 99.8%		Merck
- น้ำ DI (DI water)	Al ₂ O ₃	
- ผงอะลูมินา (Alumina oxide)		Fluka
- กาวเงิน (Silver)		Merck

3.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมเซรามิก

ตาราง 3.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมโดยวิธี Mixed Oxide

วัสดุและอุปกรณ์
- ปีกเกอร์ขนาด 500 ลูกบาศก์เซนติเมตร
- แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
- ถ้วยอะลูมินาสำหรับเผาสารพร้อมฝาปิด
- ซ้อนตักสารสแตนเลส
- ครกบดสารที่ทำด้วยหยก
- อะลูมิเนียมเปลว
- ตะแกรงร่อนสาร
- กระจุกบดสาร
- เม็ดบดสารเซอร์โคเนีย
- เครื่องผสมสารแบบ ball mill
- เตาแผ่นความร้อน (hot plate)
- เเวอร์เนียดิจิตอล
- กระจกทรายเบอร์ 220 400 800 และ 1200
- เครื่องขัดไฟฟ้า
- เครื่องชั่งดิจิตอล ผลิตโดยบริษัท AND
- เตาเผาสารอุณหภูมิสูง
- แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร

วัสดุและอุปกรณ์

- เครื่องอัดขึ้นรูประบบไฮดรอลิก
 - แผ่นพลาสมา
 - หลอดหยดสาร
 - เข็มฉีดยา
 - เตาแผ่นความร้อน (hot plate)
 - แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
 - แผ่นแผ่นฐานรองTi/SiO₂/Si
 - เครื่องล้างอัลตราโซนิก
 - เครื่องปลูกชั้นออกไซด์แบบ PECVD
 - เครื่องปลูกชั้นฟิล์มโลหะ Ti แบบสปัตเตอร์
 - เครื่องตัดแผ่นซิลิกอน
 - เครื่องเป่าไนโตรเจน
-

ตาราง 3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบสมบัติ

เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบ

- เครื่องกำเนิดรังสีเอกซ์ รุ่น D500
 - เครื่อง L-C-R meter รุ่น Agilent E4980A 20 Hz- 2MHz
 - เครื่องวัดฮิสเทอรีซิส model 6093
 - เครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก รุ่น S5865 d₃₃ meter
 - เครื่องโพลสาร (poling)
 - เครื่องควบคุมความต่างศักย์
 - เครื่องควบคุมอุณหภูมิและชุดประมวลผล
-

3.3 การเตรียมเซรามิกด้วยกระบวนการผสมแบบออกไซด์ชั้นตอนเดียว (Mixed oxide)

3.3.1 การเตรียมผงเซรามิก

ในงานวิจัยนี้จะทำการเตรียมผงเซรามิกในระบบต่างๆ ที่จะทำการศึกษา ดังนี้

- สารละลายของแข็งระบบ $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$
- สารละลายของแข็งระบบ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ (BST-FN)
- สารละลายของแข็งระบบ $(1-x)Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{0.8}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{0.2}]O_3 - xBiZn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ (BSTFN - BZT)
- สารละลายของแข็งระบบ $(1-x)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3-x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_2$ (BCT-BZT)

ด้วยวิธีการผสมแบบออกไซด์ชั้นตอนเดียว (Mixed oxide) ขั้นตอนการเตรียมผงเซรามิกแสดงในรูป 3.1 – 3.4 โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.3.1.1 เริ่มจากการชั่งสารตั้งต้นในปริมาณตามที่คำนวณได้จากสมการด้านบน นำสารที่ชั่งเรียบร้อยแล้วใส่ลงในกระปุกพลาสติกที่มีลูกบดเซอร์โคเนียแล้วเติมเอทานอล ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวช่วยกระจาย (dispersion) ให้ทั่วสารที่เตรียม

3.3.1.2 จากนั้นนำไปบดโดยเครื่อง ball milling เพื่อให้ขนาดอนุภาคเล็กลงตามที่ต้องการเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารที่ได้มากรองลงในบีกเกอร์ด้วยตะแกรงกรองแล้วนำไปทำการระเหยเอทานอลออกด้วยความร้อนพร้อมกับคนสารด้วย magnetic stirrer บนเตาแผ่นความร้อนเพื่อให้สารกระจายตัวได้ดีขึ้นและไม่ให้สารเกิดการตกตะกอน

3.3.1.3 นำสารไปอบที่อุณหภูมิ 120 °ซ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำมาบดให้ละเอียดแล้วนำสารไปเผาแคลไซน์ แผลงผังเงื่อนไขการเผาแคลไซน์ แสดงในรูปที่ 3.4 แล้วนำสารมาบดให้ละเอียดเพื่อนำไปทำการขึ้นรูปต่อไป

3.3.2 การขึ้นรูปเซรามิก

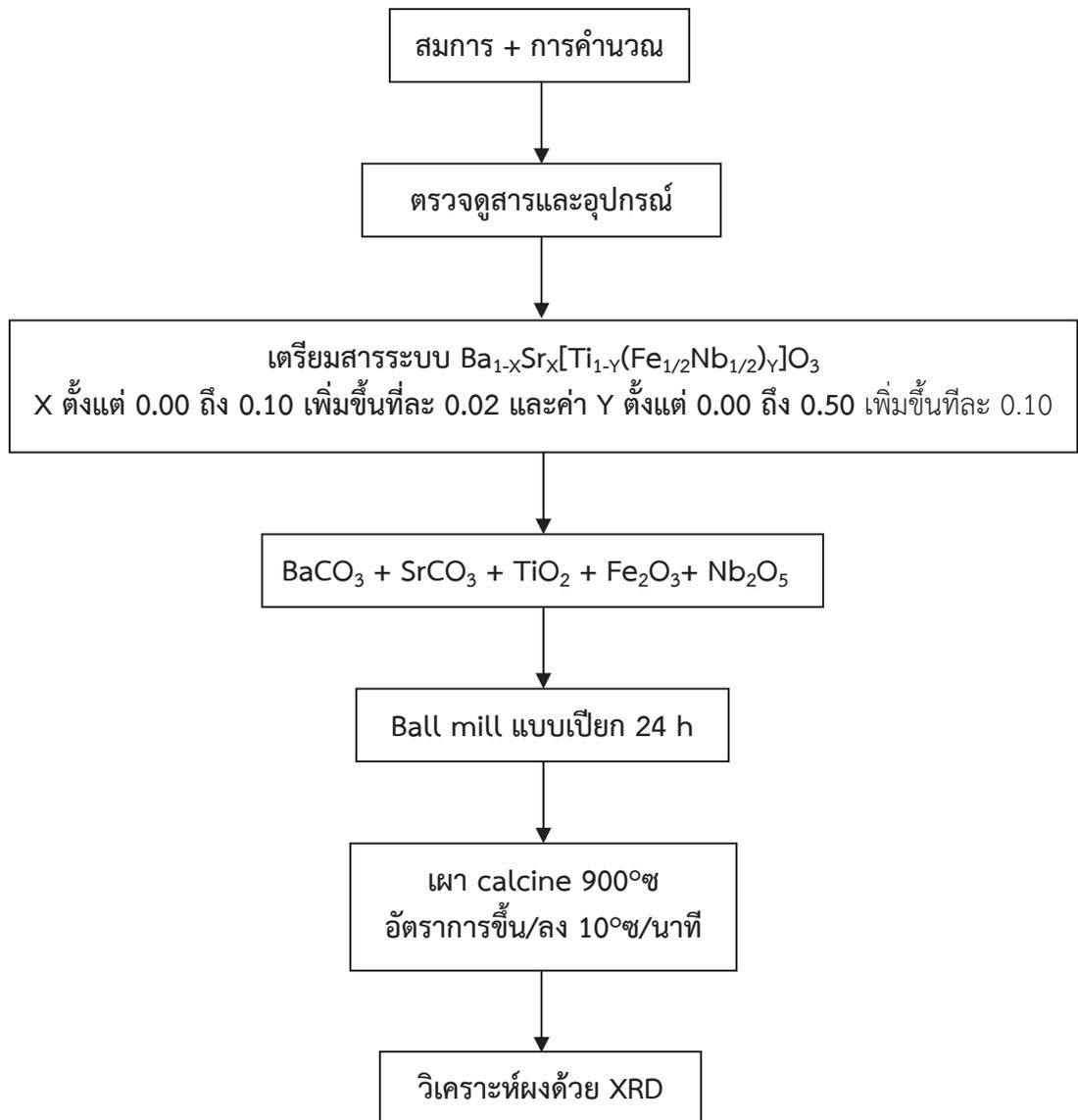
3.3.2.1 นำผงเซรามิกที่เตรียมได้มาชั่งในปริมาณ 1.0 กรัม บดผสมกับสารละลายโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol; PVA) ที่มีความเข้มข้น 4% จำนวน 1 หยดจนผงเป็นเนื้อเดียวกัน

3.3.2.2 นำสารมาใส่ในแม่พิมพ์โลหะทำการขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิกที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร โดยทำการขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิก (hydraulic press) อัดแบบทิศทางเดียว (uniaxial pressing) ด้วยแรงอัดประมาณ 25 kg/m^2 เป็นเวลา 15 วินาที

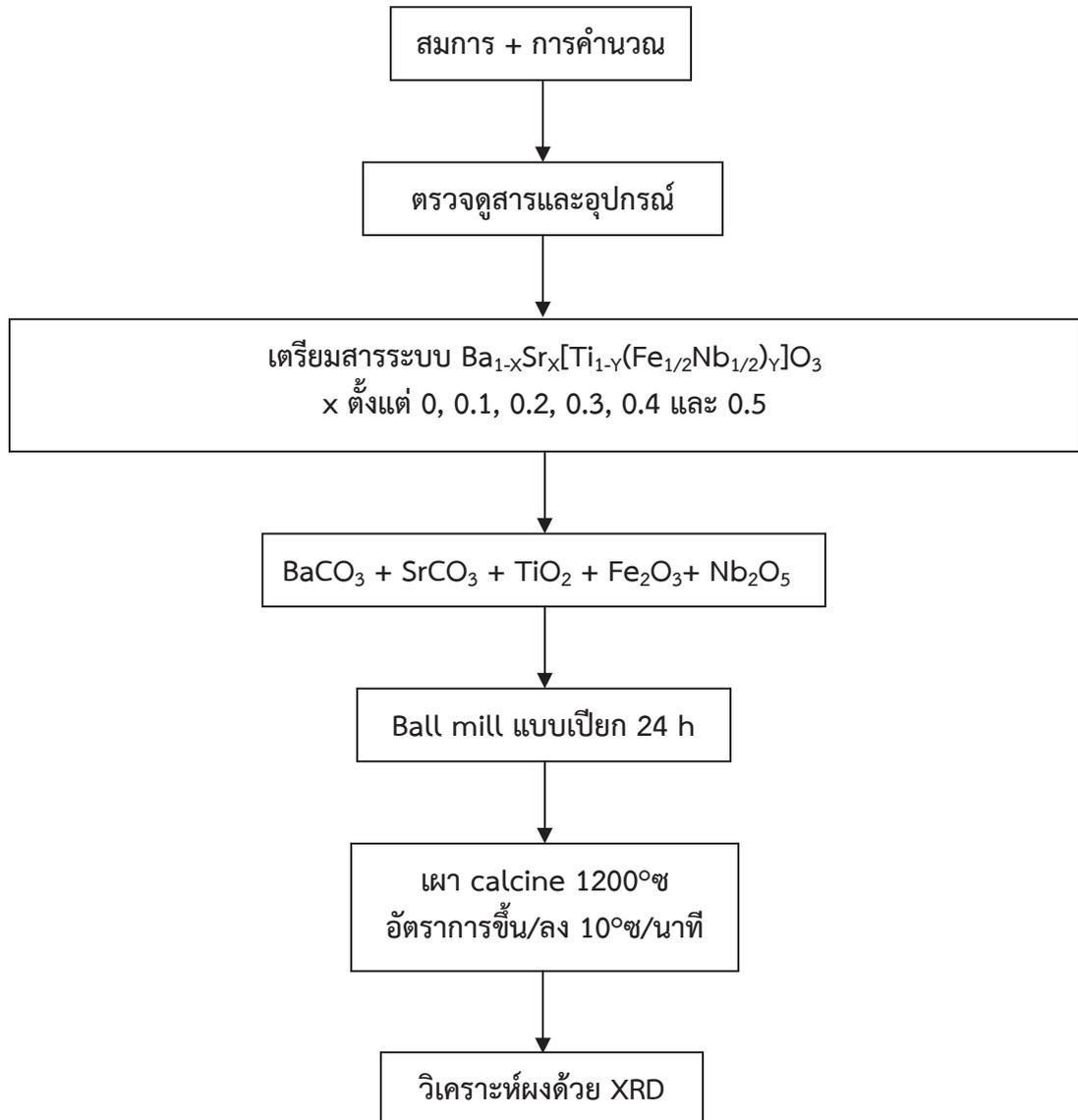
3.3.2.3 จากนั้นนำสารที่อัดขึ้นรูปเรียบร้อยแล้วมาทำการวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง และ

ความหนา ก่อนเผา นำชิ้นงานวางเรียงในถ้วยอะลูมินาโดยใช้ ผงอะลูมินากลับด้านล่างสุดของถ้วย อะลูมินา ตามด้วยผง PSZT-ZN กลับชิ้นงานทั้งด้านบนและด้านล่าง จากนั้นกลับด้วย ผงอะลูมินา ด้านบนของผง PSZT-ZN อีกชั้นหนึ่ง

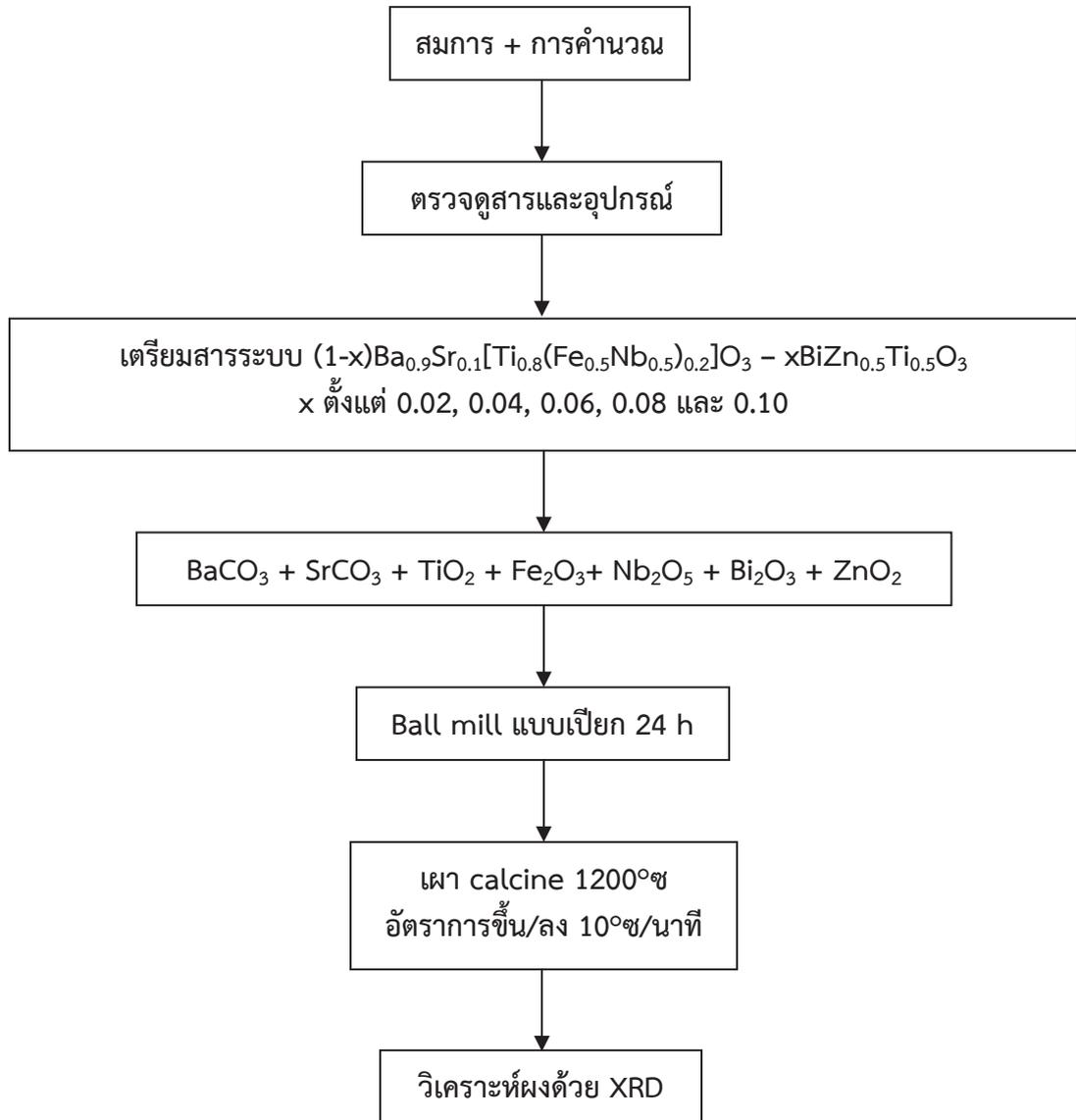
3.3.2.4 นำสารไปทำการเผาซินเตอร์ (sintering) แผลงผังแสดงอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ แสดงในรูปที่ 3.5 สกัดทำย่นำสารเซรามิกที่ผ่านการเผามาตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้า



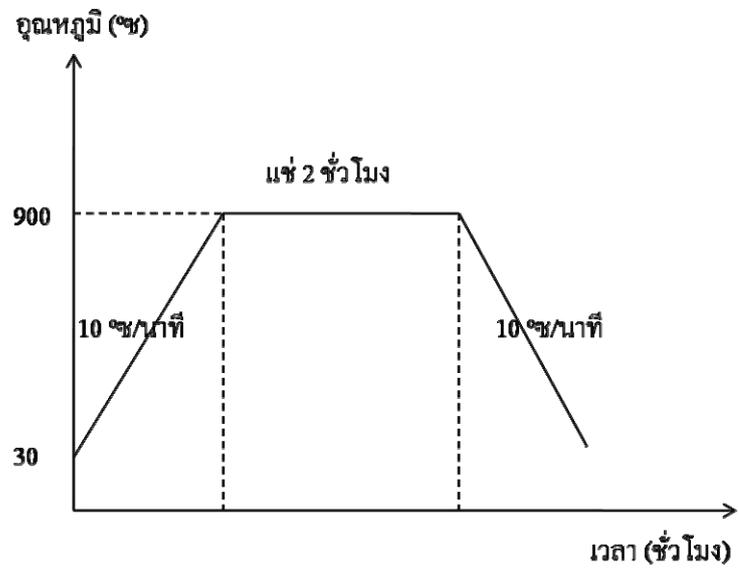
รูป 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผงสารละลายของแข็งระบบ $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$



รูป 3.2 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผง $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$ (BST-FN)



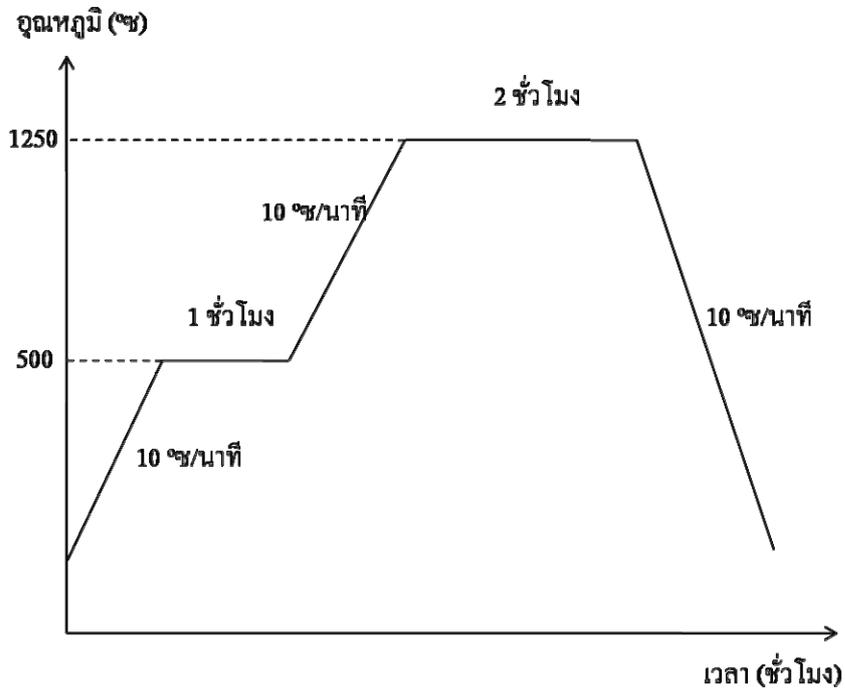
รูป 3.3 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผง $(1-x)\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{0.8}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.2}]\text{O}_3 - x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$



รูป 3.4 แผงผังแสดงอุณหภูมิการเผาแคล์ซีน



รูป 3.5 แม่พิมพ์ขณะทำการอัดสารและชิ้นงานที่ได้จากการอัด

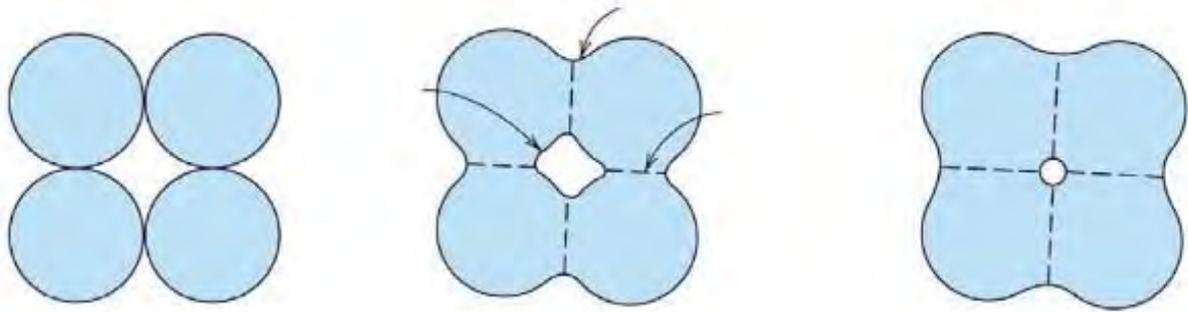


รูป 3.6 แผนผังแสดงอุณหภูมิการเผาซินเตอร์

3.3.3 การเผาซินเตอร์ (Sintering)

กระบวนการเผาซินเตอร์ เป็นกระบวนการที่ทำให้ผงของสารตัวอย่าง ที่ผ่านการขึ้นรูปแล้ว เกิดกระบวนการแน่นตัว แล้วกลายเป็นเซรามิกที่มีความแข็งแรงพอ ที่จะคงรูปร่างเซรามิกทำการขึ้นรูปไว้ได้ ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีการใช้อุณหภูมิสูง เพื่อให้อะตอมของสารเกิดการแพร่เข้าหากัน ทำให้เกิดจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผงที่อยู่ติดกันมากขึ้น ที่เรียกว่า คอ (neck) มีความหนาเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ โดยในการเผาซินเตอร์ที่มีเพียงสถานะของแข็ง (solid state sintering) นั้นสามารถแบ่งออกเป็น 3 ระยะด้วยกันคือ

1. ระยะแรก(initial stage) เป็นช่วงที่มีการเกิดคอ ขึ้นมาระหว่างอนุภาค ที่อยู่ติดกัน
2. ระยะกลาง(intermediate stage) เป็นช่วงที่มีการจำกัดโพรงแบบเปิด (open pore) โดยในระยะนี้ คอจะมีขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้เกิดการเชื่อมต่อของอนุภาคมากขึ้น
3. ระยะสุดท้าย (final stage) เป็นระยะที่มีการจำกัดโพรงแบบปิด (close pore) ซึ่งจะส่งผลให้สารตัวอย่างนั้นเกิดการหดตัว และทำให้มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 3.7



รูป 3.7 แสดงการเปลี่ยนแปลงระหว่างอนุภาคในระหว่างการเผาผนึก [28]

- ก. ลักษณะของอนุภาคหลังการอัดขึ้นรูป
- ข. การรวมตัวกันของอนุภาคทำให้เกิดรูพรุนในช่วงเริ่มต้นการเผาผนึก
- ค. หลังการเผาผนึกจะทำให้ขนาดและรูปร่างของรูพรุนเปลี่ยนไป

ทั้งนี้การเกิดคอ จำนวนมากและมีขนาดใหญ่ จะช่วยให้สารตัวอย่างมีความหนาแน่นและความแข็งแรงเพิ่มขึ้นมากกว่าเดิมนั่นเอง โดยมีอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์เป็นปัจจัยสำคัญ แต่อย่างไรก็ตาม เวลาที่ใช้ในการเผาซินเตอร์นั้น จะมีความเกี่ยวข้องกันอยู่ กล่าวคือ เมื่อให้อุณหภูมิซินเตอร์สูงๆนั้น อะตอมของสารจะเกิดการแพร่อย่างรวดเร็ว ทำให้สามารถเตรียมเซรามิกได้โดย ใช้เวลาในการเผาแซ่สั้น แต่ในทางกลับกัน ถ้าใช้อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำ จะทำให้การแพร่เป็นไปอย่างช้าๆ แต่ถ้าใช้เวลาในการเผาซินเตอร์ที่นานมากพอ ก็สามารถที่เตรียมเซรามิกที่มีความแข็งแรงขึ้นมาได้เช่นกัน นอกจากนี้ อัตราการขึ้น-ลง ของอุณหภูมิ ที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ก็เป็นปัจจัยที่สำคัญ เช่นกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับการเกิดรอยร้าวในเซรามิก หรือการสูญเสียสารที่มีจุดหลอมเหลวต่างๆ ดังนั้นจึงต้องมีการใช้ปัจจัยดังกล่าวนี้ ควบคู่กับปัจจัยอีก 2 ข้อ ที่กล่าวมาแล้ว อย่างเหมาะสม เพื่อให้ได้เซรามิกที่มีคุณภาพดีต่อไป

เนื่องจากในระหว่างการขึ้นรูปสารตัวอย่างในการวิจัยครั้งนี้ ได้มีการใช้สารพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) เป็นตัวช่วยประสานในการขึ้นรูป ดังนั้นจึงต้องมีการเผาซินเตอร์ โดยมีการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดตัวช่วยประสานนี้ออกไปให้หมดก่อน การเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการใช้ในการเผาซินเตอร์ เพื่อลดปัญหาที่อาจเกิดมาจากการ

สูญเสีย PVA ณ อุณหภูมิสูงๆ เช่นการเกิดรูพรุน (pore) หรือรอยร้าวเป็นต้น โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการนำสารตัวอย่างที่ขึ้นรูปแล้ว มาทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1,350 °C

3.4 การตรวจสอบสมบัติของเซรามิก (bulk ceramics)

3.4.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

เทคนิคนี้เป็นการตรวจสอบโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique) เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบบนผิววัสดุซึ่งมีโครงสร้างเป็นรูปผลึก และมีการจัดเรียงของอะตอมอย่างมีระเบียบที่มีลักษณะเป็นระนาบ (hkl) จะทำให้เกิดการกระเจิง (scattering) ของรังสีเอกซ์เกิดขึ้นหลังจากนั้นรังสีเอกซ์จะเกิดการเลี้ยวเบน โดยที่มุมเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ออกจากผลึกจะเป็นลักษณะเฉพาะตามชุดระนาบนั้นๆ และสามารถที่จะเกิดการแทรกสอดเสริมกันได้เมื่อเป็นรังสีที่เลี้ยวเบน ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่ารังสีที่ตรวจจับได้นั้นมาจากระนาบใดและมีปริมาณเท่าใด โดยดูจากค่ามุมและความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ ซึ่งสารแต่ละชนิดก็จะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไปตามลักษณะโครงสร้าง การตรวจสอบเริ่มจากนำผงตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆมาบดให้ละเอียด จากนั้นนำผงตัวอย่างที่ผ่านการบดละเอียดแล้วบรรจุลงในแผ่นบรรจุสารตัวอย่าง (sample holder) เคลือบผงตัวอย่างให้เรียบโดยใช้กระจกสไลด์ ส่วนชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปก็นำไปขัดให้ผิวหน้าของเซรามิกมีความเรียบและสม่ำเสมอ แล้วนำชิ้นงานไปติดกับแผ่นบรรจุสารตัวอย่าง นำแผ่นบรรจุสารตัวอย่างที่ติดชิ้นงานเรียบร้อยแล้วใส่ในเครื่อง XRD (แสดงในรูป 3.9) และเริ่มทำการทดสอบโดยให้มุมเริ่มต้นที่ 2θ เท่ากับ 15° และมุมสุดท้าย 2θ เท่ากับ 60° จากนั้นผลที่แสดงออกมาจะอยู่ในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม กับมุม 2θ นำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้ม JCPDS เพื่อตรวจสอบเฟสและความบริสุทธิ์ของผงตัวอย่างที่เกิดขึ้นโดยนำค่ามุม 2θ ที่ได้มาหาค่า d-spacing จากกฎของแบรอก

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.1)$$

โดยที่ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ในกรณีนี้ ($\lambda = 1.54439 \text{ \AA}$)



รูป 3.8 แสดงเครื่อง X-ray diffractometer

3.4.2 การตรวจสอบร้อยละการหดตัวเชิงปริมาตร

ค่าร้อยละการหดตัวเชิงปริมาตร (% shrinkage) นำเซรามิกที่ผ่านการอัดขึ้นรูปและการเผาซินเตอร์มาทำการตรวจวัดการหดตัวโดยการวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง และความหนาของเซรามิก (d) ทั้งก่อนเผาและหลังเผาซินเตอร์ตามลำดับ จากนั้นนำมาคำนวณดังสมการที่ 3.2 และ 3.3

$$v = \pi r^2 \times d \quad (3.2)$$

เมื่อ v คือ ปริมาตรของเซรามิก

r คือ รัศมีของเส้นผ่านศูนย์กลาง

d คือ ความหนาของเซรามิก

$$S = \left[\frac{v_1 - v_2}{v_1} \right] \times 100 \quad (3.3)$$

เมื่อ S คือ ร้อยละของการหดตัวเชิงปริมาตรของเม็ดเซรามิก

v_1 คือ ปริมาตรของเซรามิกก่อนเผา

v_2 คือ ปริมาตรของเซรามิกหลังเผา

3.4.3 การตรวจสอบความหนาแน่น

โดยการนำเอาเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ไปหาค่าความหนาแน่น (density) ด้วยหลักการแทนที่ของน้ำของ Archimedes โดยนำเซรามิกที่เตรียมได้ต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศ แล้วนำไปชั่งน้ำหนักในน้ำ (W_3) และชั่งในอากาศขณะเปียก (W_2) แล้วนำไปอบในตู้อบสารเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมาชั่งน้ำหนักในอากาศ (W_1) แล้วคำนวณหาความหนาแน่นของเซรามิกดังสมการ 3.4

$$\rho_c = \left[\frac{W_1}{W_2 - W_3} \right] \times \rho_{H_2O} \quad (3.4)$$

เมื่อ ρ_{H_2O} คือ ความหนาแน่นของน้ำ

ρ_c คือ ความหนาแน่นของเซรามิก

W_1 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศ

W_2 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะเปียก

W_3 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ

3.4.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าจะเริ่มจากการเตรียมชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ไปขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 800 1000 และ 1200 ให้ชิ้นงานบางลงประมาณ 1 มิลลิเมตร และผิวชิ้นงานเซรามิกมีความเรียบ จากนั้นทำความสะอาดผิว แล้วจึงนำมาทำขั้วไฟฟ้าเพื่อนำไปวัดสมบัติทางไฟฟ้า ประกอบด้วย สมบัติไดอิเล็กทริกเพอร์โรอิเล็กทริก พิโซอิเล็กทริก และสัมประสิทธิ์คู่ควบไฟฟ้าทางกล ดังรายละเอียดต่อไปนี้

3.4.4.1 การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric properties) ที่อุณหภูมิห้อง

ในการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ในการทดลองนี้ได้ทำการตรวจสอบที่อุณหภูมิห้อง (ที่ประมาณ 25 ° ซ) สามารถหาค่าได้โดยใช้เครื่อง L C R มิเตอร์ ดังรูปที่ 3.11 ซึ่งสามารถวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ในช่วงความถี่ 20 Hz – 2 MHz โดยเริ่มจากการนำชิ้นงานตัวอย่างที่ทราบค่าความหนาและเส้นผ่านศูนย์กลางไปทำขั้วไฟฟ้าโดยการทากาวเงินแบบเผา ทั้ง 2 ด้านของชิ้นงาน นำชิ้นงานไปเผาเพื่อทำให้กาวเงินยึดติดกับผิวเซรามิกได้ดีที่อุณหภูมิ 600 ° ซ เป็นเวลานาน 15 นาที อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 10 ° ซ/นาที จากนั้นนำชิ้นงานมาทำการวัดที่ความถี่ 1 kHz 10 kHz 20 kHz และ 100 kHz โดยทำการเก็บข้อมูลความถี่ละ 2 ข้อมูลเพื่อใช้ในการหาค่าเฉลี่ย ทำการจดบันทึกค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกตามช่วงความถี่ที่กำหนด จากนั้นนำค่าความจุไฟฟ้ามาทำการคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจากสมการ 3.5

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (3.5)$$

เมื่อ ϵ_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์

C คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)

d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

A คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m²)

ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศมีค่าเท่ากับ 8.854×10^{-12} F/m



รูปที่ 3.9 แสดงเครื่อง E4980A 20 Hz – 2 MHz Precision LCR meter

3.4.4.2 การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกสัมพันธ์กับอุณหภูมิ (dielectric constant VS temperature)

ในการทดลองนี้ได้ตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิซึ่งสามารถทำให้ทราบถึงช่วงอุณหภูมิที่เซรามิกเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสองค์ประกอบโดยเมื่อ เซรามิกเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสองค์ประกอบขึ้นนั้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) จะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว และชัดเจนในช่วงอุณหภูมินั้นๆ ซึ่งในเซรามิกแต่ละชนิดจะมีช่วงอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสที่แตกต่างกันออกไป โดยในงานทดลองนี้ได้ทำการตรวจสอบในช่วงของอุณหภูมิตั้งแต่ ประมาณ 30°C ไปจนถึง 400°C ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิที่ประมาณ $5^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$ โดยใช้เครื่อง E4980A 20 Hz – 2 MHz Precision LCR meter ซึ่งต่อเข้ากับชุดควบคุมอุณหภูมิและชุดประมวลผลดังแสดงในรูปที่ 3.11



รูป 3.10 แสดงชุดควบคุมและประมวลผลเพื่อทดสอบสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ

3.4.4.3 การตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric measurement)

ในงานทดลองนี้ได้ทำการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก PSZT-ZN ที่ผ่านการทำขั้วไฟฟ้าด้วยกาวเงิน มาทำการตรวจสอบสมบัติของเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยการวิเคราะห์จากวงฮีสเทอรีซิส เพื่อทำการศึกษถึงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้า และโพลาริเซชันของเซรามิก อีกทั้งยังได้ทำการศึกษาถึงสภาพคงเหลือของโพลาริเซชัน (remanent polarization; P_r) และค่าสนามไฟฟ้าลบกลับของโพลาริเซชัน (coercive electric field; E_c) โดยใช้เครื่องวัดฮีสเทอรีซิส (hysteresis analyzer) Precision High Voltage Interface ซึ่งสามารถให้สนามไฟฟ้าได้สูงสุดที่ 20 kV/cm แสดงในรูป 3.12 โดยการนำชิ้นงานที่ผ่านการทำขั้ววางใน holder ซึ่งชิ้นงานจะจุ่มในน้ำมันซิลิโคน (silicone oil) เพื่อป้องกันการพังทลายทางไฟฟ้า (electric breakdown) ในงานวิจัยนี้จะให้สนามไฟฟ้าสูงสุด 3 kV จากนั้นชิ้นงานจะถูกเชื่อมต่อกับเครื่องเก็บประจุไฟฟ้ามาตรฐาน (standard capacitor) บนเครื่อง Sawyer Tower circuit (รูปที่ 3.12) ทำการเก็บข้อมูลซึ่งประกอบไปด้วยวงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) C/V Characterization และ IV Characterization



รูป 3.11 แสดงชุดทดสอบสมบัติเพโรอิเล็กทริก

3.6.4.4 การตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric coefficient, d_{33})

ในการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก PSZT-ZN สามารถทำได้โดยเริ่มจากการนำชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการทำขั้วไฟฟ้าโดยใช้กาวเงินแบบเผา ทั้ง 2 หน้าของชิ้นงาน มาผ่านกระบวนการโพลลิง (poling) เพื่อให้เกิดการจัดเรียงตัวของไดโพลโมเมนต์ และทำให้สารเซรามิกสามารถแสดงพฤติกรรมการเกิดสมบัติไพโซอิเล็กทริก ทำการโพลในน้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิ 60°C ให้สนามไฟฟ้า dc เท่ากับ 3 kV/mm เป็นเวลา 30 นาที เครื่องโพลสารแสดงในรูปที่ 3.13 จากนั้นนำเม็ดเซรามิกที่ทำการโพลเรียบร้อยแล้วนำมาเก็บไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนที่จะนำมาทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกโดยใช้เครื่อง KCF S5865 d_{33} meter (รูปที่ 3.14)



รูป 3.12 แสดงเครื่องมือในการโพลสารเซรามิก



รูป 3.13 แสดงเครื่อง KCF S5865 d_{33} meter

3.6.4.5 แฟกเตอร์คู่ควบไฟฟ้าเชิงกล (electromechanical coupling factor; k)

แฟกเตอร์คู่ควบไฟฟ้าเชิงกล (electromechanical coupling factor, k) เป็นค่าที่สามารถแสดงให้เห็นถึงความสามารถ หรือความได้เปรียบที่เกิดขึ้นกับวัสดุไพโซอิเล็กทริกในการเปลี่ยนแปลงรูปแบบพลังงานจากพลังงานไฟฟ้าไปเป็นพลังงานกล หรือในทางกลับกัน เปลี่ยนแปลงจากพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยอาศัยค่า k ซึ่งวัดจากทิศทางของการให้สนามไฟฟ้า และทิศทางของการ

วัดพลังงานกลที่ให้ออกมา สามารถหาค่า k ได้โดยอาศัยพฤติกรรมทางไฟฟ้ากระแสสลับของผลึกของสารไพโซอิเล็กทริก ทำการวัดค่ารีแอกแตนซ์ (reactance) หรือค่าอิมพีแดนซ์ (impedance) เทียบกับความถี่ ในงานวิจัยนี้จะศึกษาสัมประสิทธิ์คู่ควบไฟฟ้ากลเชิงระนาบ (k_p) ทำการวัดค่าอิมพีแดนซ์ที่ความถี่ในช่วง 100 kHz – 500 kHz โดยนำชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการโพลิงที่สนามไฟฟ้า 3 kV/mm เป็นเวลา 30 นาที โดยวัดจากเครื่อง E4980A 20 Hz – 2 MHz Precision LCR meter จากนั้นนำค่าที่ได้จากการวัดมาคำนวณหาค่า k ดังสมการที่ 3.6 [16] เมื่อ F_r เป็นความถี่ที่อิมพีแดนซ์ต่ำสุดและ F_a เป็นความถี่ที่อิมพีแดนซ์สูงสุด ในกรณีของสารที่มีลักษณะเป็นแผ่นจานกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 10 เท่าของความหนาจะแทนด้วยตัวแปร k_p หรือตัวประกอบคู่ควบเชิงระนาบ (planar coupling factor)

$$k_p = \sqrt{2.5 \left(\frac{F_a - F_r}{F_r} \right)} \quad (3.6)$$

เมื่อ F_r คือ ความถี่อิมพีแดนซ์ต่ำสุด (minimum impedance frequency) หรือความถี่ เรโซแนนซ์ (resonance frequency) ในหน่วย Hz

F_a คือ ความถี่อิมพีแดนซ์สูงสุด (maximum impedance frequency) หรือความถี่ แอนติเรโซแนนซ์ (anti-resonance frequency) ในหน่วย Hz

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง เพื่อให้สอดคล้องกับขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย จึงแบ่งผลการทดลองออกเป็น 4 ส่วน คือ

ส่วนที่ 1 เซรามิกสารละลายของแข็งระบบ $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$

ส่วนที่ 2 ศึกษาเซรามิกสารละลายของแข็งระบบ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ (BST-FN)

ส่วนที่ 3 เซรามิกสารละลายของแข็งระบบ $(1-x)Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{0.8}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{0.2}]O_3 -$

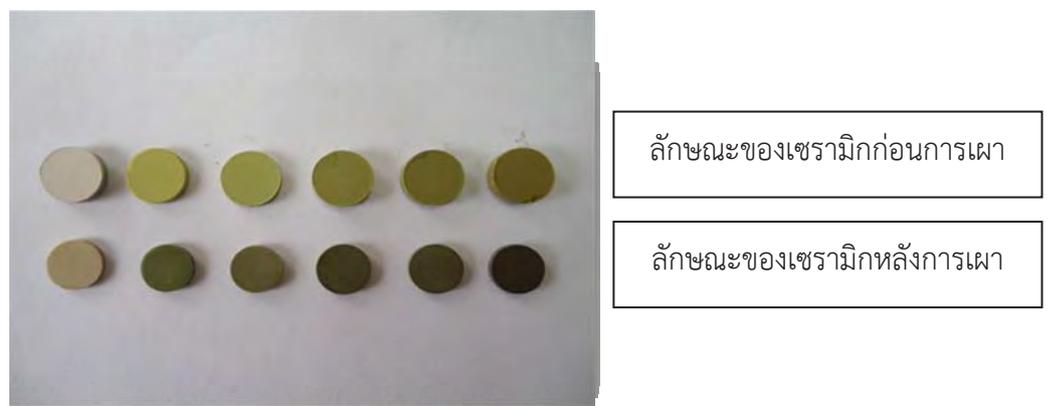
$xBiZn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ (BSTFN - BZT)

จากนั้นนำผลการทดลองที่ได้มาศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขการเตรียมกับสมบัติของเซรามิกต่อไป

4.1 เซรามิกสารละลายของแข็งระบบ $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$

4.1.1 สีและลักษณะของเม็ดเซรามิกหลังการเผาซินเตอร์

ลักษณะรูปร่างและสีของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่ผ่านการขึ้นรูปก่อนการนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1,350^\circ C$ โดยทั่วไปแล้วจะมีลักษณะเป็นสีขาว หรือ สีเขียวอ่อน ซึ่งหลังจากการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1,350^\circ C$ แล้วจะได้เซรามิกที่มีสีเหลืองเข้มหรือเขียวเข้มอีกทั้งยังส่งผลให้ค่าความหนาแน่นและค่าการหดตัวเปลี่ยนแปลงไป ดังแสดงในรูป 4.1



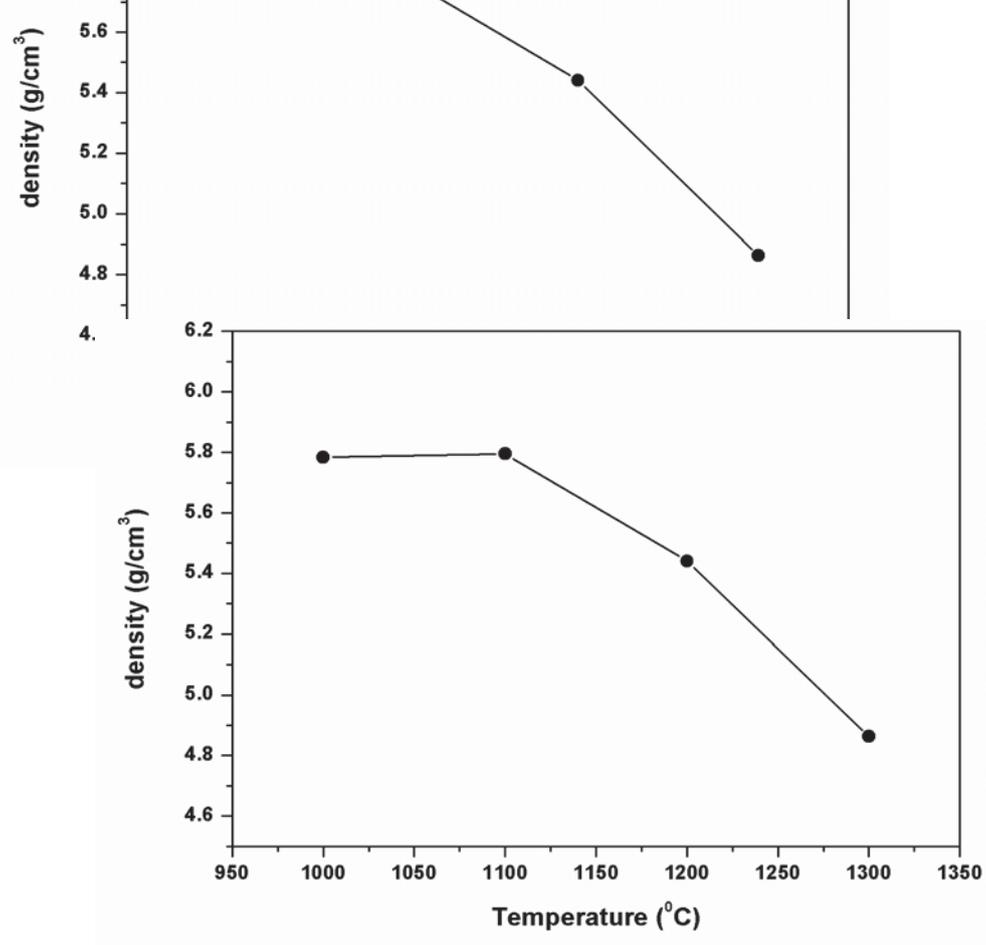
รูป 4.1 แสดงลักษณะของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ก่อนและหลังการเผา

4.1.2 ผลการหาความหนาแน่น

จากการนำเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้วมาหาค่าความหนาแน่นโดยวิธีการแทนที่น้ำ ได้ผลไว้ในตารางที่ 4.2 และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ผงเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ กับความหนาแน่นที่ได้จากการแทนที่น้ำของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.2 จะเห็นได้ว่า เซรามิกที่ผ่านการเผาแคลไซน์ผง $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่อุณหภูมิ $1,000^{\circ}C$ มีค่าความหนาแน่นเท่ากับ 5.7838 g/cm^3 ที่อุณหภูมิ $1,100^{\circ}C$ มีค่าความหนาแน่นเท่ากับ 5.7951 g/cm^3 ที่อุณหภูมิ $1,200^{\circ}C$ มีค่าความหนาแน่นเท่ากับ 5.4409 g/cm^3 และที่อุณหภูมิ $1,300^{\circ}C$ มีค่าความหนาแน่นเท่ากับ 4.8629 g/cm^3 จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ $1,100^{\circ}C$ มีค่าความหนาแน่นมากที่สุด แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ผง $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่ต่างกันมีผลต่อค่าความหนาแน่นของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1,350^{\circ}C$ และยิ่งอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ผงสูงก็จะทำให้เซรามิกมีค่าความหนาแน่นน้อยตามไปด้วย ดังนั้นอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ผง $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่เหมาะสมต่อการศึกษาในงานวิจัยนี้คือที่อุณหภูมิ $1,100^{\circ}C$ เนื่องจากมีค่าความหนาแน่นมากที่สุด

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1,350^{\circ}C$ แซ่เป็นเวลา 4 ชั่วโมงโดยมีอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ผงที่แตกต่างกัน

อุณหภูมิในการแคลไซน์ผงเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$	ค่าความหนาแน่น (g/cm^3)
$1,000^{\circ}C$	5.7838
$1,100^{\circ}C$	5.7951
$1,200^{\circ}C$	5.4409
$1,300^{\circ}C$	4.8629



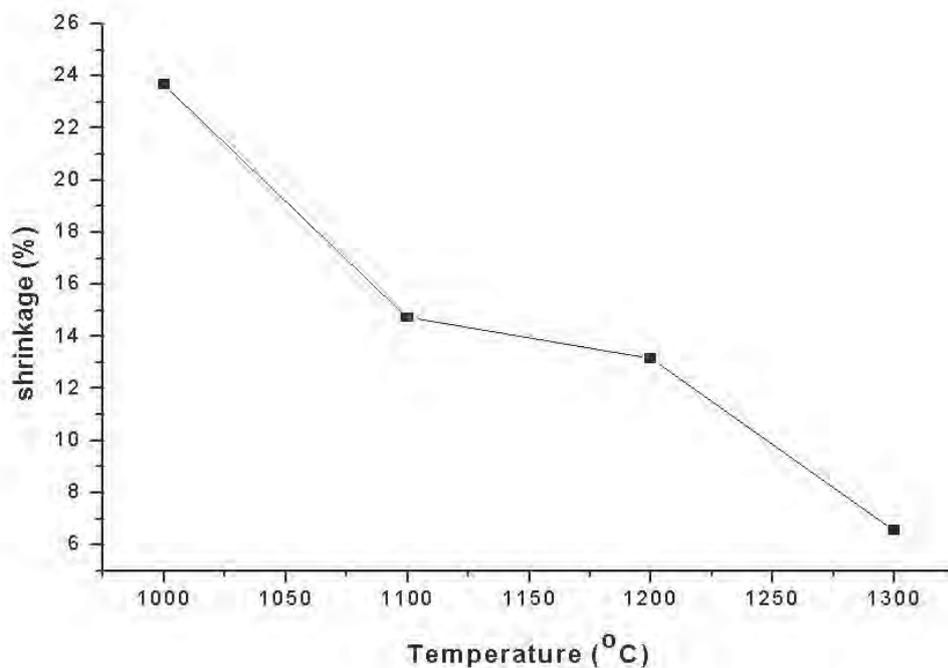
รูป 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกับอุณหภูมิในการเผาเคลือบของ เซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1,350^\circ C$

4.1.3 ผลการวัดความหดตัว

หลังจากที่ทำการเผาซินเตอร์เซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่ทำการขึ้นรูปไว้แล้ว นั้น ทำการวัดค่าความหดตัวในแนวเส้นผ่านศูนย์กลาง ได้ผลดังที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่า เซรามิกที่ผ่านการเผาเคลือบเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่อุณหภูมิ $1,000^\circ C$ มีค่าความหดตัวเท่ากับ 23.67 % ที่อุณหภูมิ $1,100^\circ C$ มีค่าความหดตัวเท่ากับ 14.71 % ที่อุณหภูมิ $1,200^\circ C$ มีค่าความหดตัวเท่ากับ 13.13 % และที่อุณหภูมิ $1,300^\circ C$ มีค่าความหดตัวเท่ากับ 6.54 % และพบว่าที่อุณหภูมิ $1,300^\circ C$ มีค่าความหดตัวมากกว่าที่สุด แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการเผาเคลือบเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่ต่างกันมีผลต่อค่าความหดตัวของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1,350^\circ C$ และยิ่งอุณหภูมิในการเผาเคลือบสูงก็จะทำให้เซรามิกมีค่าความหดตัวมากตามไปด้วย

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าความหดตัวของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1,350^\circ C$ แช่เป็นเวลา 4 ชั่วโมงโดยมีอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ผงเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่แตกต่างกัน

อุณหภูมิในการแคลไซน์ผงเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$	ค่าความหดตัวในแนวเส้นผ่านศูนย์กลาง
$1,000^\circ C$	23.67 %
$1,100^\circ C$	14.71 %
$1,200^\circ C$	13.13 %
$1,300^\circ C$	6.54 %



รูป 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าความหดตัวกับอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ผงของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1,350^\circ C$

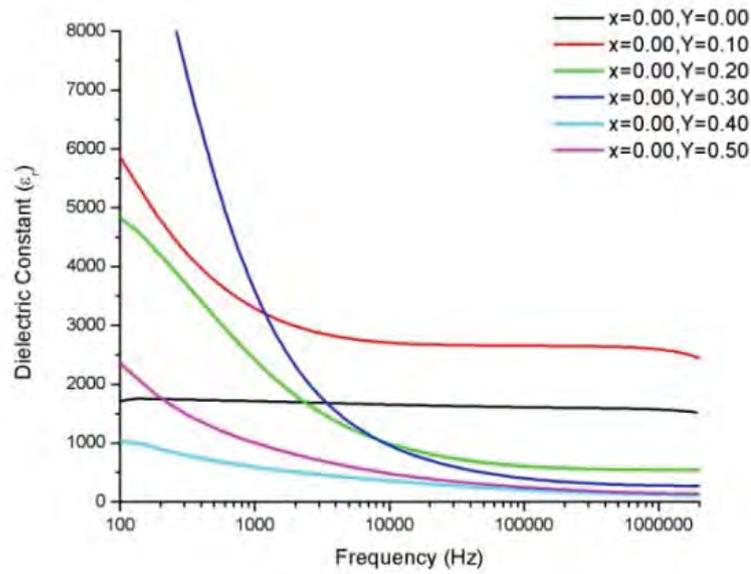
4.1.4 ผลการวัดสมบัติทางไฟฟ้า

ผลการทดลองส่วนนี้จะรายงานผลการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ในที่นี้ได้เลือกเซรามิกที่ได้จากผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1,100^{\circ}\text{C}$ เนื่องจากเซรามิกที่ได้มีค่าความหนาแน่นมากที่สุด ซึ่งคาดว่าจะได้ค่าทางไฟฟ้าที่ดีกว่าเซรามิกที่มีค่าความหนาแน่นต่ำหลังจากที่ทำการหาค่าความหนาแน่นแล้วก็นำเซรามิก $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1,350^{\circ}\text{C}$ มาทำการขัดผิวหน้าให้เรียบเพื่อนำไปทากาวเงิน (Silver paste) สำหรับการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก โดยทำการวัดในอุณหภูมิห้องและทำการวัดในช่วงอุณหภูมิประมาณ 30°C ไปจนถึงอุณหภูมิประมาณ 500°C ซึ่งได้ผลดังนี้

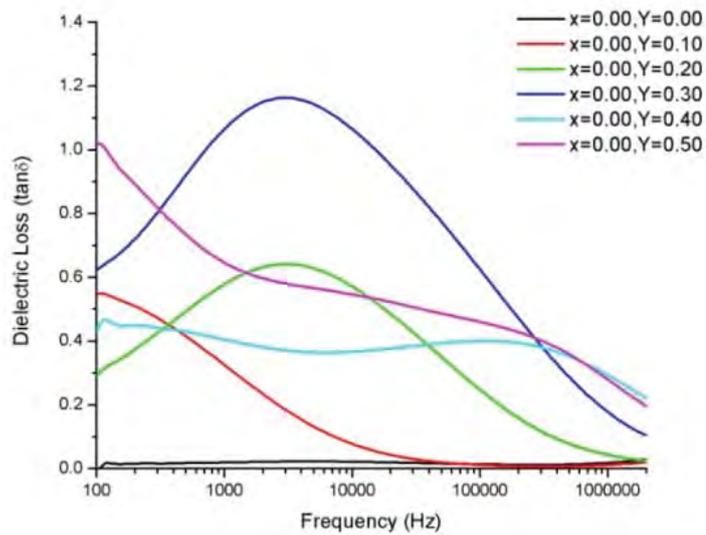
- ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$ ที่ความถี่ 1 kHz

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริก ณ อุณหภูมิห้องของ เซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่ความถี่ 1kHz

ชิ้นงาน	เซรามิก	Dielectric Property		ชิ้นงาน	เซรามิก	Dielectric Property	
		ϵ_r	$\tan\delta$			ϵ_r	$\tan\delta$
1	X=0.00,Y=0.00	1717.888	0.019	19	X=0.06,Y=0.00	1750.946	0.033
2	X=0.00,Y=0.10	3291.892	0.325	20	X=0.06,Y=0.10	2055.411	0.247
3	X=0.00,Y=0.20	2416.043	0.578	21	X=0.06,Y=0.20	4503.984	0.920
4	X=0.00,Y=0.30	3578.241	1.065	22	X=0.06,Y=0.30	3454.717	0.635
5	X=0.00,Y=0.40	594.3898	0.404	23	X=0.06,Y=0.40	1256.522	0.326
6	X=0.00,Y=0.50	987.065	0.645	24	X=0.06,Y=0.50	627.5305	0.762
7	X=0.02,Y=0.00	1370.000	0.021	25	X=0.08,Y=0.00	2173.131	0.032
8	X=0.02,Y=0.10	2963.453	0.315	26	X=0.08,Y=0.10	2717.768	0.617
9	X=0.02,Y=0.20	695.293	0.727	27	X=0.08,Y=0.20	1961.617	0.460
10	X=0.02,Y=0.30	3001.761	0.696	28	X=0.08,Y=0.30	1942.327	0.363
11	X=0.02,Y=0.40	996.471	0.295	29	X=0.08,Y=0.40	1381.829	1.050
12	X=0.02,Y=0.50	1112.945	0.268	30	X=0.08,Y=0.50	711.122	0.403
13	X=0.04,Y=0.00	1934.774	0.0242	31	X=0.10,Y=0.00	2479.425	0.254
14	X=0.04,Y=0.10	2527.085	0.316	32	X=0.10,Y=0.10	2098.143	0.345
15	X=0.04,Y=0.20	1095.495	0.228	33	X=0.10,Y=0.20	1277.599	0.263
16	X=0.04,Y=0.30	1054.561	0.317	34	X=0.10,Y=0.30	4045.917	1.240
17	X=0.04,Y=0.40	682.633	0.252	35	X=0.10,Y=0.40	1339.198	0.333
18	X=0.04,Y=0.50	442.698	0.636	36	X=0.10,Y=0.50	3732.311	0.394



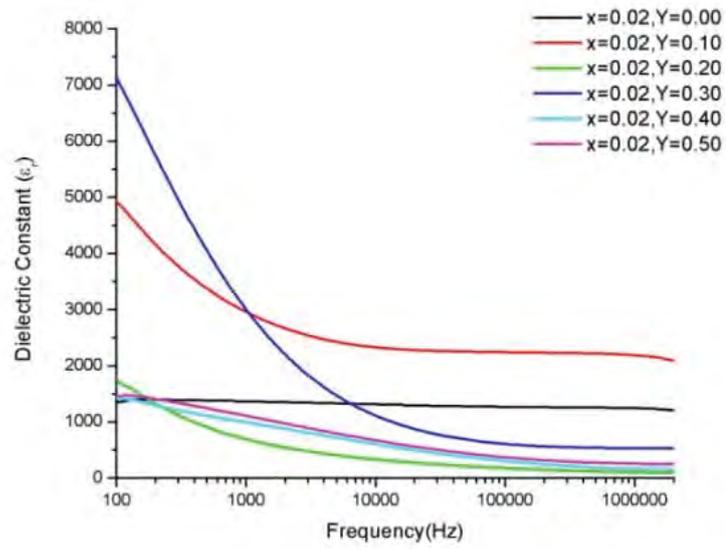
(ก)



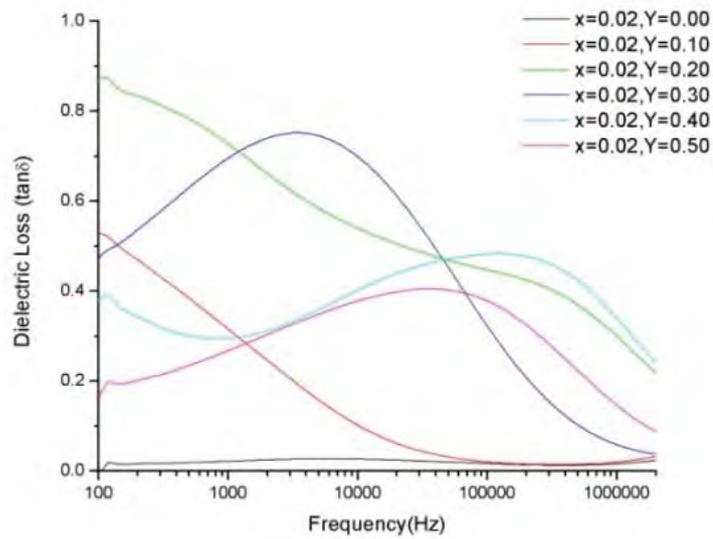
(ข)

รูป 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$ ที่ $X=0.00, Y=0.00-0.50$ by step 0.10

จากรูปที่ 4.4 ที่ความถี่ 1 kHz จะพบว่าที่สัดส่วน $X = 0.00$, $Y = 0.30$ จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) มากที่สุดซึ่งมีค่า 2416.043 และก็จะมีการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) มากที่สุดเช่นเดียวกันคือ 1.065 เมื่อเปรียบเทียบกับสัดส่วนของ X และ Y อื่นโดยเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับตัวพื้นฐานที่สัดส่วน $X = 0.00$, $Y = 0.00$ ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) เท่ากับ 1717.888 มีการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) เท่ากับ 0.019 จะพบว่าที่สัดส่วน $X = 0.00$, $Y = 0.30$ จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ที่มากกว่า



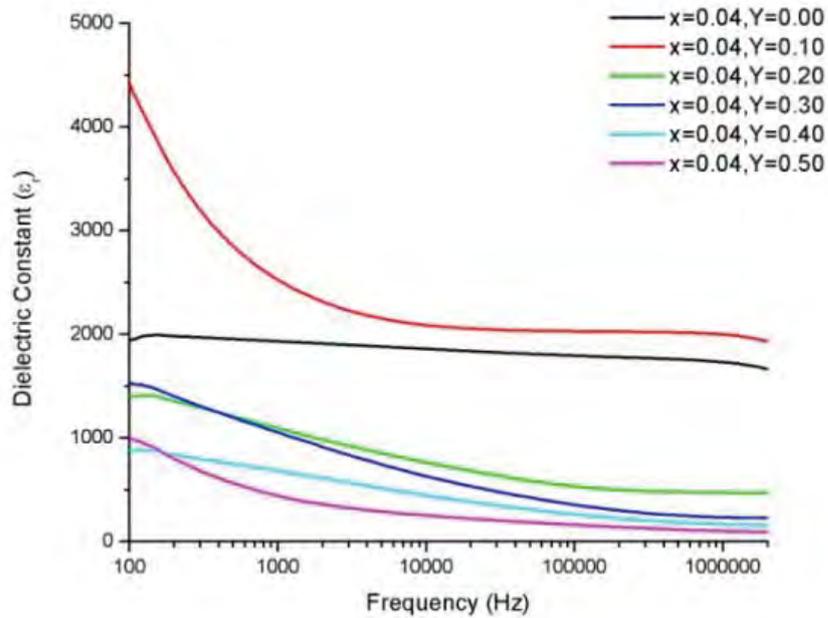
(ก)



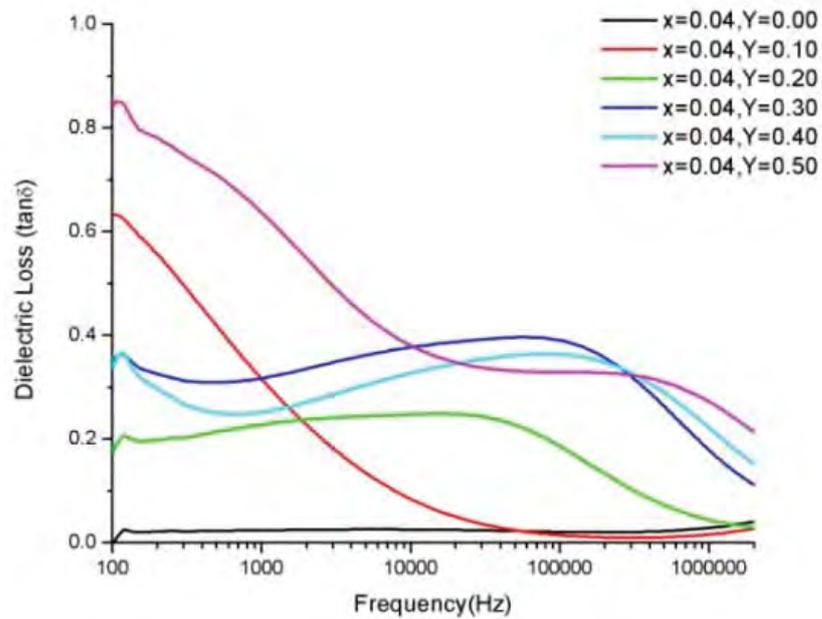
(ข)

รูป 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$ ที่ $X=0.02, Y=0.00-0.50$ by step 0.10

จากรูปที่ 4.5 ที่ความถี่ 1 kHz จะพบว่าที่สัดส่วน $X = 0.02, Y = 0.30$ จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) มากที่สุดซึ่งมีค่า 3001.761 และก็จะมีการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) มากที่สุดเช่นเดียวกันคือ 0.696 เมื่อเปรียบเทียบกับสัดส่วนของ X และ Y อื่นโดยเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับตัวพื้นฐานที่สัดส่วน $X = 0.02, Y = 0.00$ ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) เท่ากับ 1370.000 มีการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) เท่ากับ 0.021 จะพบว่าที่สัดส่วน $X = 0.00, Y = 0.30$ จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ที่มากกว่า



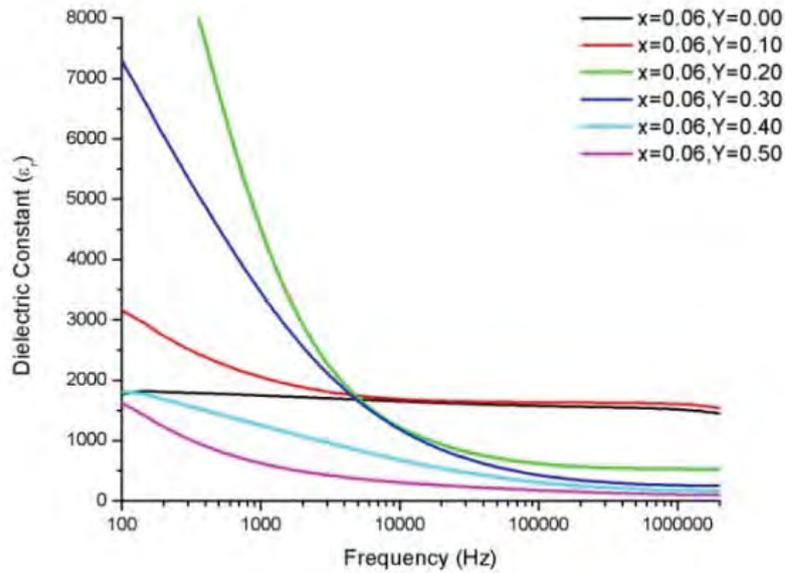
(ก)



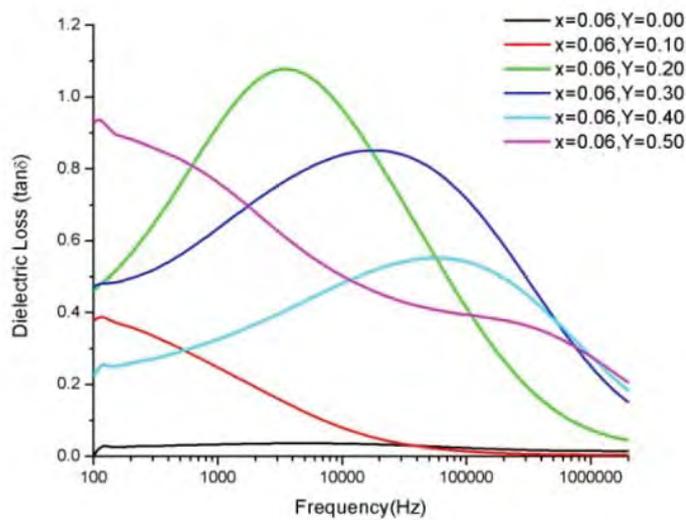
(ข)

รูป 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ') (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$ ที่ $X=0.04, Y=0.00-0.50$ by step 0.10

จากรูปที่ 4.6 ที่ความถี่ 1kHz จะพบว่าที่สัดส่วน $X = 0.04$, $Y = 0.10$ จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) มากที่สุดซึ่งมีค่า 1095.495 และก็จะมีการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) เท่ากับ 0.228 เมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) กับสัดส่วนของ X และ Y อื่นจะมีค่ามากที่สุดแต่ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) จะน้อยกว่าสัดส่วนของ $X = 0.04$, $Y = 0.50$ แต่ก็ยังมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ที่มากกว่าสัดส่วนอื่นและสัดส่วน $X = 0.04$, $Y = 0.00$ ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) เท่ากับ 1934.774 มีการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) เท่ากับ 0.0242



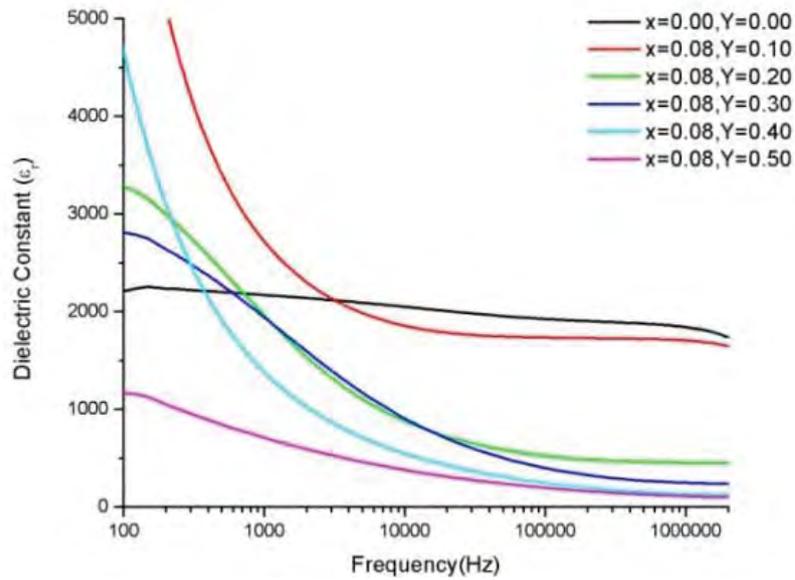
(ก)



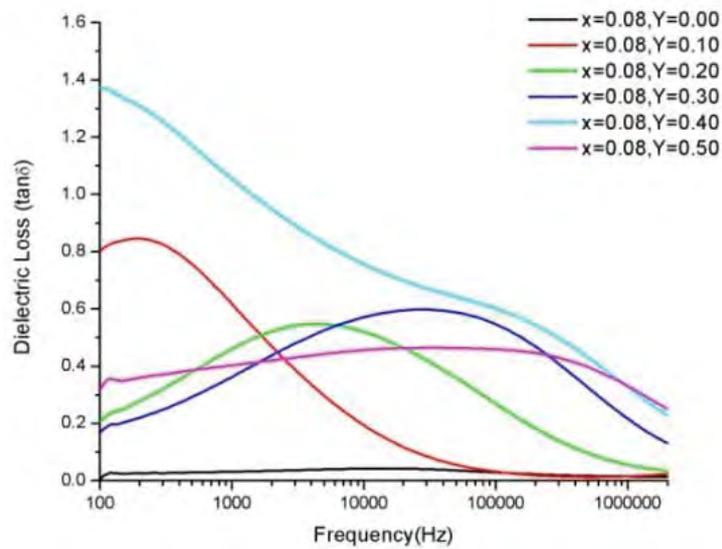
(ข)

รูป 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r)(ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$ ที่ $X=0.06, Y=0.00-0.50$ by step 0.10

จากรูปที่ 4.7 ที่ความถี่ 1kHz จะพบว่าที่สัดส่วน $X = 0.06$, $Y = 0.20$ จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) มากที่สุดซึ่งมีค่า 4503.984 และก็จะมีการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) มากที่สุดเช่นเดียวกันคือ 0.920 เมื่อเปรียบเทียบกับสัดส่วนของ X และ Y อื่นโดยเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับตัวพื้นฐานที่สัดส่วน $X = 0.06$, $Y = 0.00$ ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) เท่ากับ 1750.946 มีการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) เท่ากับ 0.033 จะพบว่าที่สัดส่วน $X = 0.06$, $Y = 0.20$ จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ที่มากกว่า



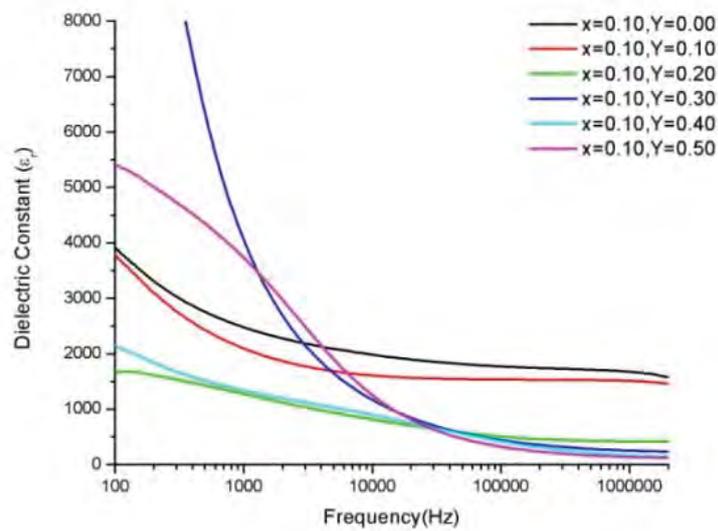
(ก)



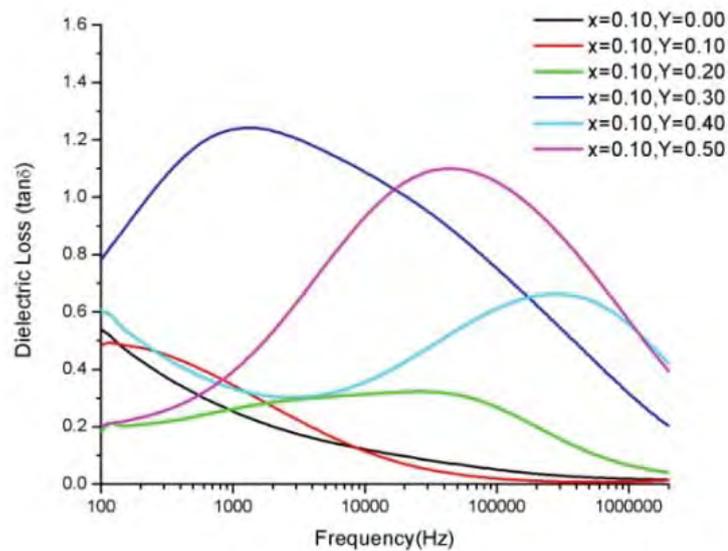
(ข)

รูป 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$ ที่ $X = 0.08, Y = 0.00 - 0.50$ by step 0.10

จากรูปที่ 4.8 ที่ความถี่ 1kHz จะพบว่าที่สัดส่วน $X = 0.08$, $Y = 0.10$ จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) มากที่สุดซึ่งมีค่า 2717.768 และก็จะมีการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) เท่ากับ 0.617 เมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) กับสัดส่วนของ X และ Y อื่นจะมีค่ามากที่สุดแต่ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) จะน้อยกว่าสัดส่วนของ $X = 0.08$, $Y = 0.40$ แต่ก็ยังมีการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ที่มากกว่าสัดส่วนอื่นและสัดส่วน $X = 0.08$, $Y = 0.00$ ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) เท่ากับ 2173.131 มีการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) เท่ากับ 0.032



(ก)



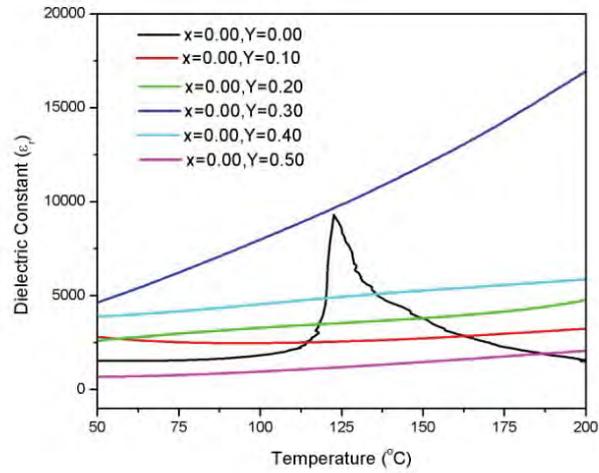
(ข)

รูป 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r)(ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) (ข) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$ ที่ $X = 0.10$, $Y = 0.00 - 0.50$ by step 0.10

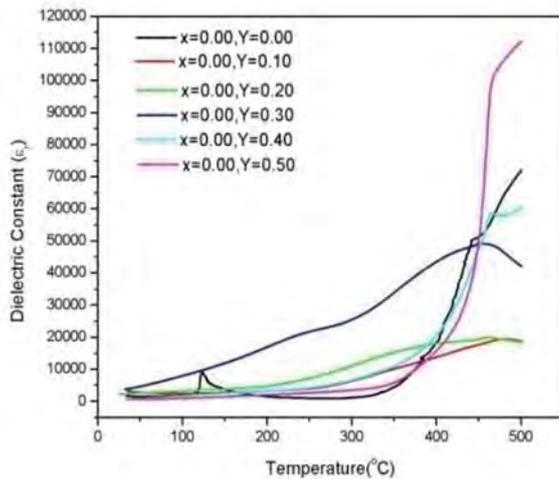
จากรูปที่ 4.9 ที่ความถี่ 1 kHz จะพบว่าที่สัดส่วน $X = 0.10$, $Y = 0.30$ จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) มากที่สุดซึ่งมีค่า 4045.917 และก็จะมีการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) มากที่สุดเช่นเดียวกันคือ 1.240 เมื่อเปรียบเทียบกับสัดส่วนของ X และ Y อื่นโดยเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับตัวพื้นฐานที่สัดส่วน $X = 0.06$, $Y = 0.00$ ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) เท่ากับ 2479.425 มีการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) เท่ากับ 0.254 จะพบว่าที่สัดส่วน $X = 0.10$, $Y = 0.30$ จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ที่มากกว่า

จากผลการทดลองเมื่อพิจารณาค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริก ที่ความถี่ 1 kHz ของสัดส่วนองค์ประกอบที่ต่างกันจะพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ยังไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจน คาดว่าเป็นผลมาจากการแน่นตัวที่ไม่สมบูรณ์ในระหว่างกระบวนการเผาซินเตอร์ ซึ่งเป็นผลให้ค่าความหนาแน่นของเซรามิกต่ำและมีรูพรุนจำนวนมากนั่นเอง นอกจากนี้ยังพบว่าค่าไดอิเล็กทริก จะมีความสัมพันธ์กับค่าความหนาแน่นของเซรามิกนั้นคือ เซรามิกที่มีค่าความหนาแน่นมาก จะมีค่าไดอิเล็กทริก ที่สูงกว่าเซรามิกที่มีค่าความหนาแน่นน้อย และจากกราฟ 4.4 - 4.9 จะสังเกตได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ที่ 1 kHz ที่ $X = 0.00 - 0.10$ โดยเพิ่มทีละ 0.02, $Y = 0.00$ จะมีการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ที่ต่ำแต่เมื่อทำการโดปสาร $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$ โดยมีสัดส่วน $Y = 0.00 - 0.50$ โดยเพิ่มทีละ 0.10 เข้าไปจะทำให้ค่าไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) เพิ่มขึ้นและจากกราฟค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) นั้นพบว่ามีลักษณะแตกต่างกันทุกสัดส่วนองค์ประกอบนั้นคือค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) จะสูงมากถ้าทำการโดปสาร $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$ โดยมีสัดส่วน Y ที่สูงขึ้น ซึ่งคาดว่าเป็นผลจากรูพรุนที่เกิดขึ้นภายในเนื้อเซรามิกส่งผลให้เกิดลักษณะของความเป็นตัวนำไฟฟ้าเนื่องจากรูพรุนดังกล่าวนั่นเอง (space charge)

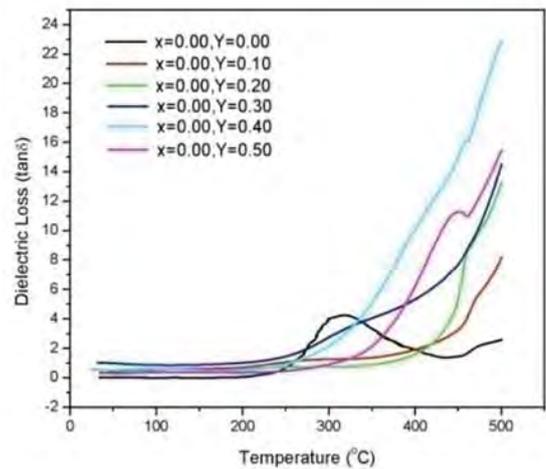
4.1.5 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูงของเซรามิก $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$ ที่ความถี่ 1 kHz



(ก)



(ข)

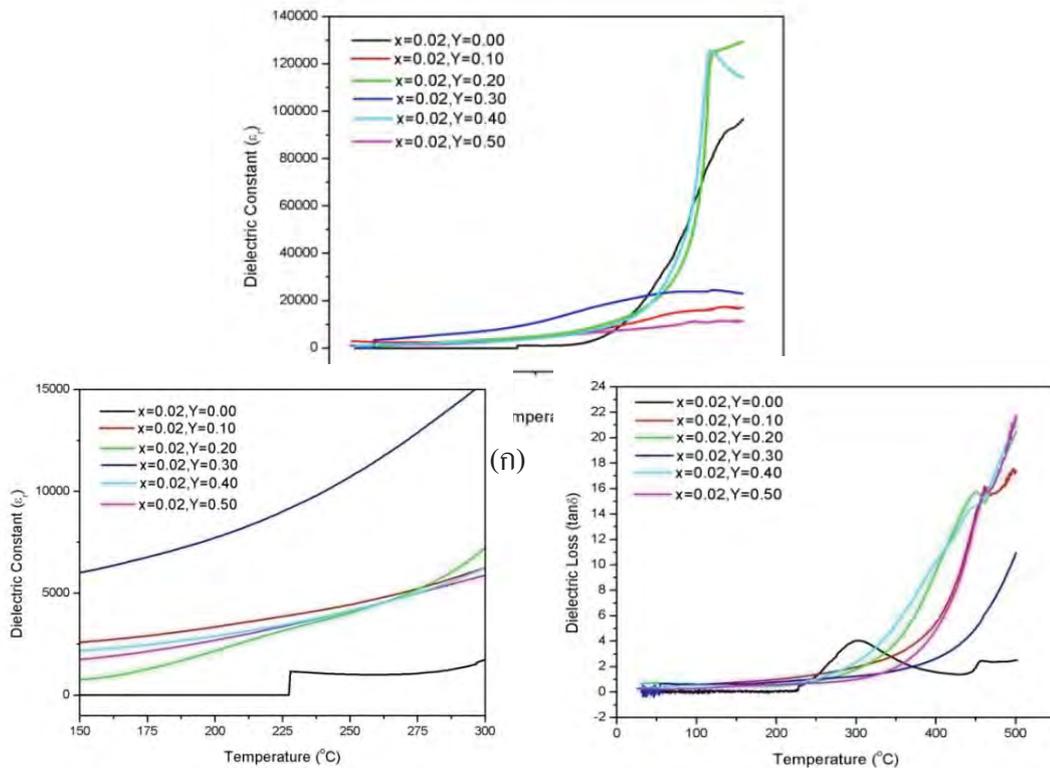


(ค)

รูป 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) (ก),(ข) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) (ค) เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่ $X=0.00, Y=0.00-0.50$ by step 0.10

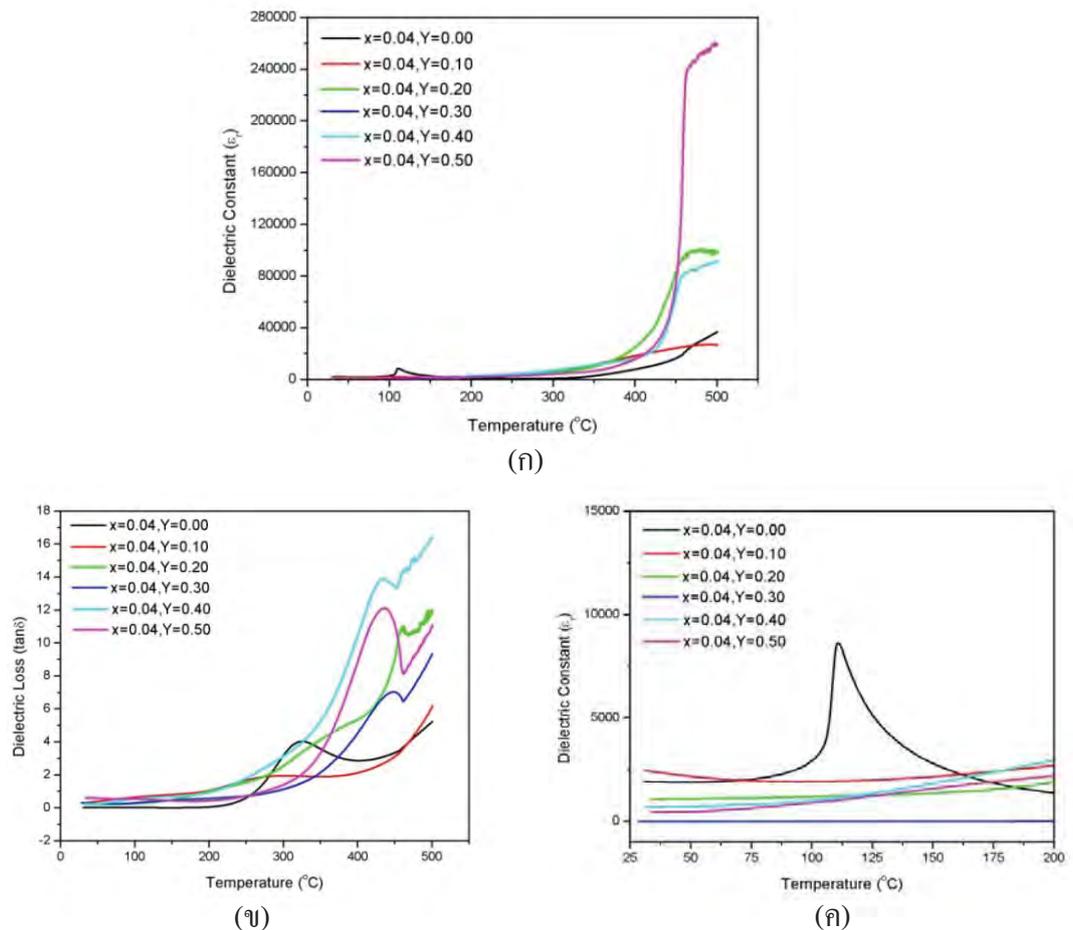
จากรูปที่ 4.10 ที่ความถี่ 1kHz จะพบว่าที่อุณหภูมิห้องสัดส่วน $X = 0.00, Y = 0.30$ จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่สูงที่สุดและจะสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและในสัดส่วนที่ $X = 0.00, Y = 0.00$ จะพบว่ามีอุณหภูมิคูรี (Curie temperature: T_C) ของเซรามิกอยู่ในช่วง $120^\circ C$ ซึ่งจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ประมาณ 9235.0 ทั้งนี้สัดส่วนขององค์ประกอบ X และ Y อื่นๆค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ก็จะมีสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน ทั้งนี้ในการโดปสาร $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$

$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$ ที่สัดส่วน $Y = 0.00 - 0.50$ โดยเพิ่มทีละ 0.10 เข้าไปจะพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของเซรามิกจะเพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ แต่จะไม่มีอุณหภูมิคูรี (Curie temperature: T_c) เกิดขึ้น นอกจากนั้นแล้วค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ก็จะแปรผันตามค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่สูงขึ้น เช่นเดียวกัน



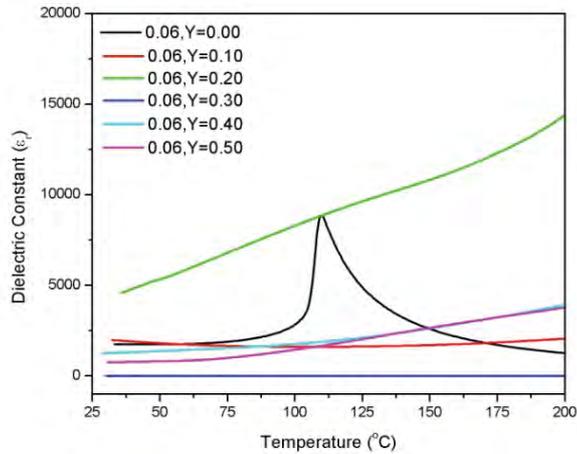
รูป 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) (ก),(ข) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) (ค) เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$ ที่ $X=0.02, Y=0.00-0.50$ by step 0.10

จากรูปที่ 4.11 ที่ความถี่ 1kHz จะพบว่าที่อุณหภูมิห้องสัดส่วน $X = 0.02$, $Y = 0.30$ จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่สูงที่สุดและจะสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและในสัดส่วนที่ $X = 0.02$, $Y = 0.00$ จะพบว่ามียุณหภูมิคูรี (Curie temperature: T_c) ของเซรามิกอยู่ในช่วง 225°C ซึ่งจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ประมาณ 1161.23 ทั้งนี้สัดส่วนขององค์ประกอบ X และ Y อื่นๆ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ก็จะมีสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน ทั้งนี้ในการโดบสาร $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$ ที่สัดส่วน $Y = 0.00 - 0.50$ โดยเพิ่มทีละ 0.10 เข้าไปจะพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของเซรามิกจะเพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ แต่จะไม่มีอุณหภูมิคูรี (Curie temperature: T_c) เกิดขึ้น นอกจากนั้นแล้วค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ก็จะมีแปรผันตามค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่สูงขึ้นเช่นเดียวกัน

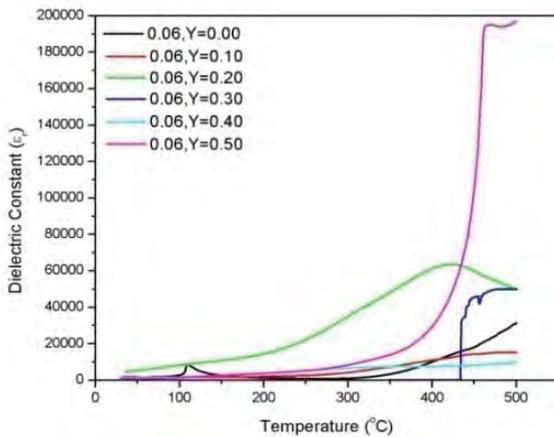


รูป 4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก),(ข) (ϵ_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) (ค) เทียบกับค่าของเซรามิก $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$ ที่ $X=0.04, Y=0.00-0.50$ by step 0.10

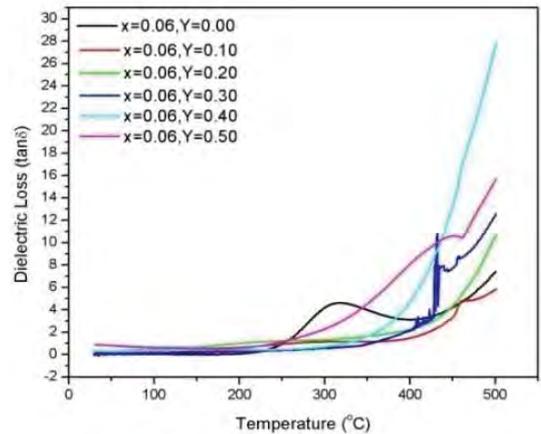
จากรูปที่ 4.12 ที่ความถี่ 1 kHz จะพบว่าที่อุณหภูมิห้องสัดส่วน $X = 0.04$, $Y = 0.10$ จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่สูงที่สุดและจะสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและในสัดส่วนที่ $X = 0.04$, $Y = 0.00$ จะพบว่ามีอุณหภูมิคูรี (curie temperature: T_c) ของเซรามิกอยู่ในช่วง 110°C ซึ่งจะมีค่าไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ประมาณ 8504.08 ทั้งนี้สัดส่วนขององค์ประกอบ X และ Y อื่นๆค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ก็จะมีค่าที่ต่ำกว่าสัดส่วน X และ Y อื่นๆค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของ $X = 0.04$, $Y = 0.00$ จะมีค่าที่สูงกว่าสัดส่วน X และ Y อื่นๆทั้งนี้ในการโดปสาร $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$ ที่สัดส่วน $Y = 0.00 - 0.50$ โดยเพิ่มทีละ 0.10 เข้าไปจะพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของเซรามิกจะเพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ แต่จะไม่มีอุณหภูมิคูรี (curie temperature: T_c) เกิดขึ้น นอกจากนั้นแล้วค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ก็จะมีค่าแปรผันตามค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่สูงขึ้นเช่นเดียวกัน



(ก)



(ข)

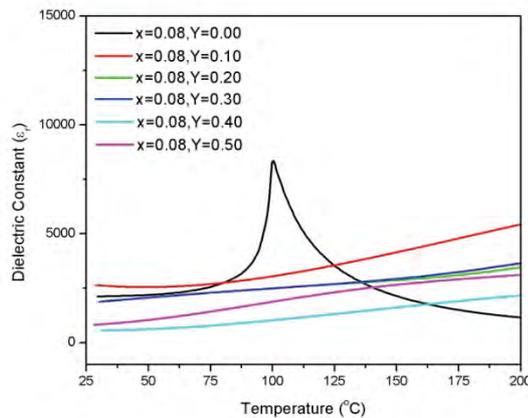


(ค)

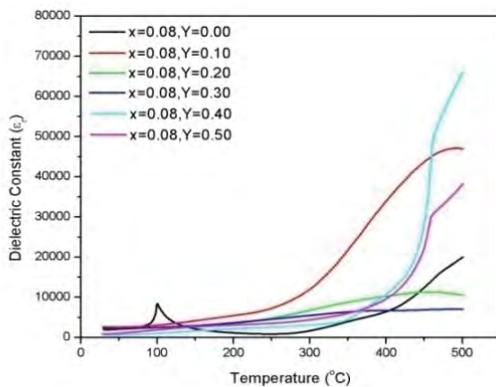
รูป 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) (ก), (ข) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) (ค) เทียบกับค่าของเซรามิก $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$ ที่ $X = 0.06$, $Y = 0.00 - 0.50$ by step 0.10

จากรูปที่ 4.13 ที่ความถี่ 1kHz จะพบว่าที่อุณหภูมิห้องสัดส่วน $X = 0.06$, $Y = 0.20$ จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่สูงที่สุดและจะสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและในสัดส่วนที่ $X = 0.06$, $Y = 0.00$ จะพบว่ามียุณหภูมิคูรี (curie temperature: T_c) ของเซรามิกอยู่ในช่วง 110°C ซึ่งจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ประมาณ 8879.08 ทั้งนี้สัดส่วนขององค์ประกอบ X และ Y อื่นๆค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ก็จะมีสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน ทั้งนี้ในการโดปสาร $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$

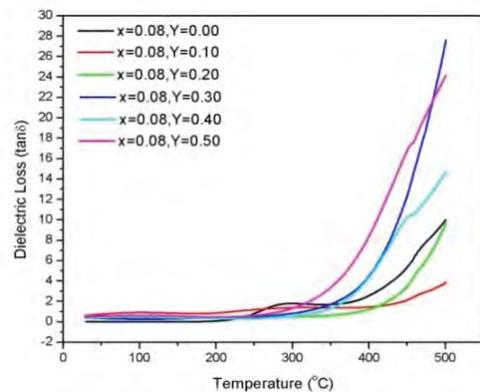
$\gamma(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\gamma\text{]}O_3$ ที่สัดส่วน $Y = 0.00 - 0.50$ โดยเพิ่มทีละ 0.10 เข้าไปจะพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของเซรามิกจะเพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ แต่จะไม่มีอุณหภูมิคูรี (curie temperature: T_c) เกิดขึ้น นอกจากนั้นแล้วค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ก็จะไม่แปรผันตามค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่สูงขึ้น เช่นเดียวกัน



(ก)



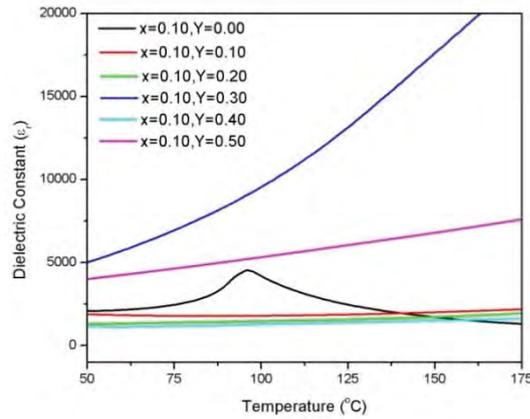
(ข)



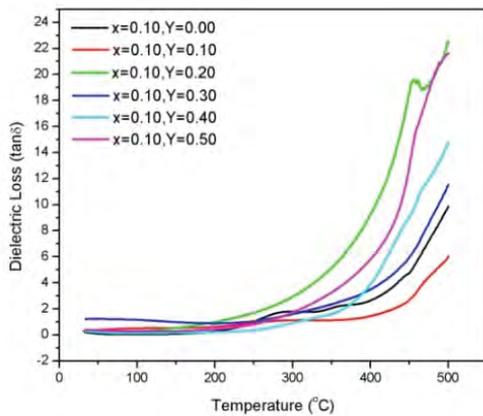
(ค)

รูป 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) (ก), (ข) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) (ค) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$ ที่ $X = 0.08$, $Y = 0.00 - 0.50$ by step 0.10

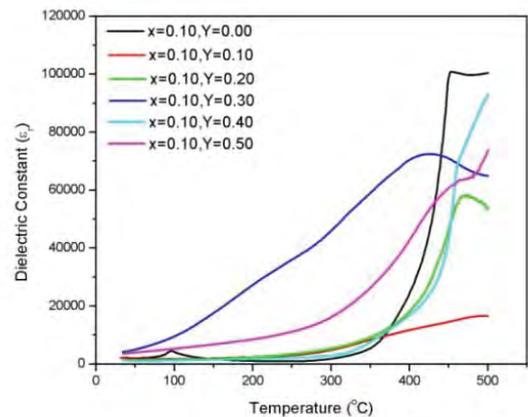
จากรูปที่ 4.14 ที่ความถี่ 1 kHz จะพบว่าที่อุณหภูมิห้องสัดส่วน $X = 0.08$, $Y = 0.10$ จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่สูงที่สุดและจะสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและในสัดส่วนที่ $X = 0.04$, $Y = 0.00$ จะพบว่ามีอุณหภูมิคูรี (curie temperature: T_c) ของเซรามิกอยู่ในช่วง 100°C ซึ่งจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ประมาณ 8306.88 ทั้งนี้สัดส่วนขององค์ประกอบ X และ Y อื่นๆค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ก็จะมีสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกันแต่ในช่วงอุณหภูมิ $75^\circ\text{C} - 125^\circ\text{C}$ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของ $X = 0.08$, $Y = 0.00$ จะมีค่าที่สูงกว่าสัดส่วน X และ Y อื่นๆทั้งนี้ในการโดปสาร $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$ ที่สัดส่วน $Y = 0.00 - 0.50$ โดยเพิ่มทีละ 0.10 เข้าไปจะพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของเซรามิกจะเพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ แต่จะไม่มีอุณหภูมิคูรี (curie temperature: T_c) เกิดขึ้น นอกจากนั้นแล้วค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ก็จะมีแปรผันตามค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่สูงขึ้นเช่นเดียวกัน



(ก)



(ข)



(ค)

รูป 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) (ก), (ข) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) (ค) เทียบกับความถี่ของเซรามิก $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Ti}_{1-y}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_y]\text{O}_3$ ที่ $X = 0.10$, $Y = 0.00 - 0.50$ by step 0.10

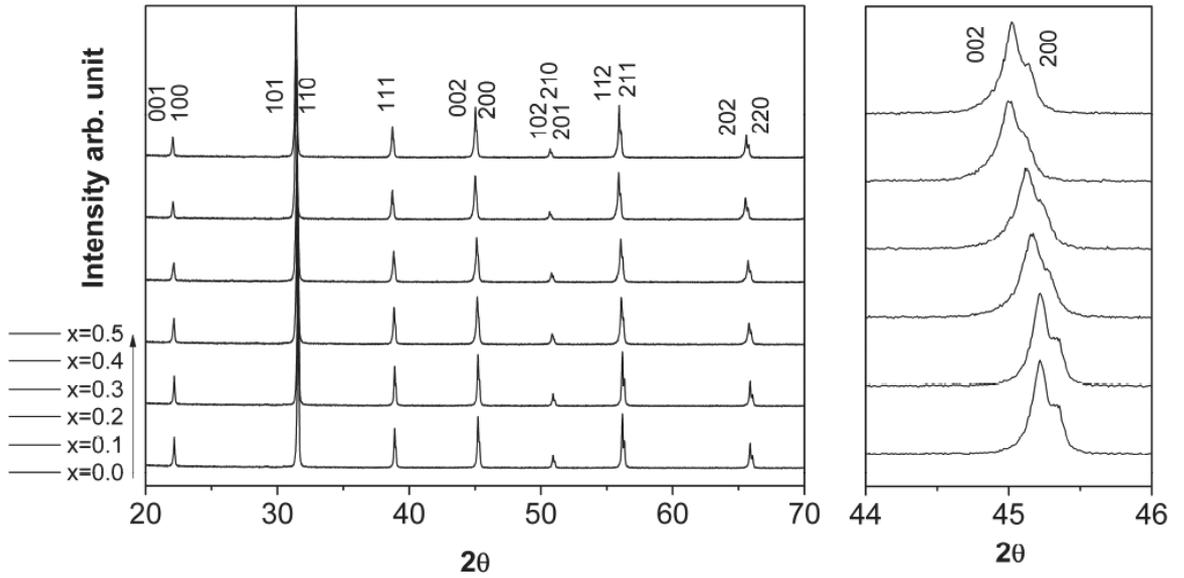
จากรูปที่ 4.15 ที่ความถี่ 1kHz จะพบว่าที่อุณหภูมิห้องสัดส่วน $X = 0.10$, $Y = 0.30$ จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่สูงที่สุดและจะสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าไดอิเล็กทริก ที่สัดส่วน $X = 0.10$, $Y = 0.50$ ก็มีค่าสูงเช่นเดียวกันแต่น้อยกว่าสัดส่วน $X = 0.10$, $Y = 0.30$ และในสัดส่วนที่ $X = 0.06$, $Y = 0.00$ จะพบว่ามีอุณหภูมิคูรี (curie temperature: T_c) ของเซรามิกอยู่ในช่วง 95°C ซึ่งจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ประมาณ 4517.10 ทั้งนี้สัดส่วนขององค์ประกอบ X

และ Y อื่นๆ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ก็จะสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน ทั้งนี้ในการโพลสาร $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่สัดส่วน $Y = 0.00 - 0.50$ โดยเพิ่มทีละ 0.10 เข้าไปจะพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของเซรามิกจะเพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ แต่จะไม่มีอุณหภูมิคูรี (curie temperature: T_c) เกิดขึ้น นอกจากนั้นแล้วค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ก็จะแปรผันตามค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่สูงขึ้นเช่นเดียวกัน

จากการทดลองวัดค่าไดอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิสูงจะได้ว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่ความถี่ 1 kHz ของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่สัดส่วน $X = 0.00 - 0.10$ เพิ่มขึ้นทีละ 0.02, $Y = 0.00$ จะได้อุณหภูมิคูรี (curie temperature: T_c) ของเซรามิกมีค่าอยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ $100 - 130^\circ C$ ซึ่งในช่วงนี้เซรามิกมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล (tetragonal) แต่ในเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่สัดส่วน $X = 0.02$, $Y = 0.00$ ค่าของอุณหภูมิคูรี (curie temperature: T_c) จะผิดแปลกไป โดยจะมีการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิ $225^\circ C$ ซึ่งจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบลูกบาศก์แทนและเมื่อทำการเพิ่มสาร $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ โดยมีสัดส่วน $Y = 0.00 - 0.50$ โดยเพิ่มทีละ 0.10 เข้าไปจะพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของเซรามิกจะเพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ แต่จะไม่มีอุณหภูมิคูรี (curie temperature: T_c) เกิดขึ้น นอกจากนั้นแล้วค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ก็ จะแปรผันตามค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) เช่นเดียวกัน ยิ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) สูง ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ก็จะสูงขึ้นตามไปด้วย

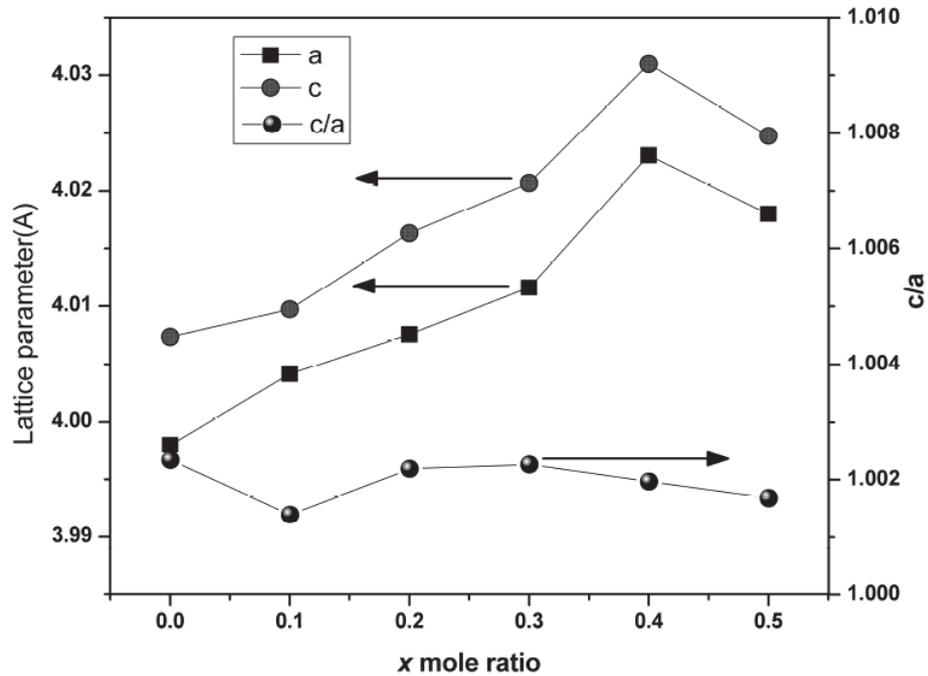
4.2 เซรามิกสารละลายของแข็งระบบ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ (BST-FN)

ศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกสารละลายของแข็ง $Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ (BST-FN) โดยทำการเตรียมเซรามิกด้วยวิธีแบบผสมออกไซด์ของสารตั้งต้น และแปรค่า x ตั้งแต่ 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 และ 0.5 และทำการเผาแคลไซน์ และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200 และ 1350 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมงตามลำดับ จากการศึกษาแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.16 และเมื่อนำข้อมูลจากการเลี้ยวเบนไปวิเคราะห์ด้วยวิธีของ Rietveld เมื่อเทียบกับฐานข้อมูล Inorganic Crystal Structure Database ICSD หมายเลข 67520 และ 43622 พบว่า ทุกเงื่อนไขการเตรียมมีโครงสร้างเฟสแบบเพอร์รอฟสไกต์ และค่าคงที่แลตทิซมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณของ FN ใน BSTFN เซรามิก โดยพบเฟสเตตระโกนอลที่ตัวอย่างที่มีค่า $x = 0.00$



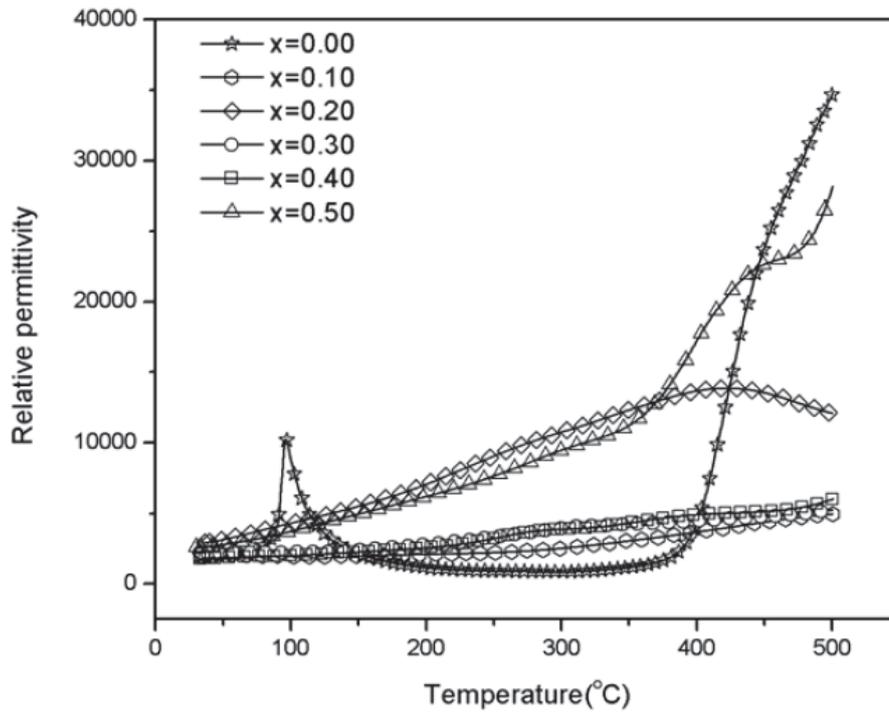
รูป 4.16 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$

ค่าคงที่แลตทิซของเซรามิกได้ถูกคำนวณโดยวิธี refinement ซึ่งค่าความเป็นเทตระโกนอล (tetragonality: c/a) ของแต่ละเงื่อนไขของเซรามิก BSTFN แสดงดังรูปที่ 4.17 ซึ่งจะเห็นได้ว่าที่เงื่อนไข $x = 0.0$ จะมีเฟสเทตระโกนอลเพียงเฟสเดียว และพบว่าค่า c/a lattice parameter มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเมื่อปริมาณ FN เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามค่า c/a ของตัวอย่าง $x > 0.3$ จะมีค่าลดลง ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับการแยกกันของพีคดังรูปที่ 4.16 โดยค่า c/a มีค่าลดลงจาก 1.0085 เป็น 1.0017 เมื่อปริมาณ FN เพิ่มขึ้นจาก $x = 0.0$ เป็น 0.50

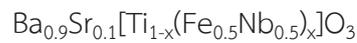


รูป 4.17 แสดงค่าคงที่แลตทิซของเซรามิก $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$

จากรูปที่ 4.18 และ 4.19 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ และทำการศึกษาที่ความถี่คงที่ 1 kHz ผลการทดลองพบว่าทั้งค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสีย ($\tan \delta$) มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ โดยที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของเซรามิกระบบนี้มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ FN เพิ่มขึ้นจนถึงเงื่อนไขที่ $x = 0.2$ จากนั้นก็ลดลง ซึ่งผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา นั่นคือ เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าปริมาณไอออน Fe^{2+} มีความไวต่ออุณหภูมิ และมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นตามไปด้วย และการที่โครงสร้างมีการอยู่ร่วมกันของไอออน Fe^{2+} และ Fe^{3+} ในตำแหน่งเดียวกันในผลึกนั้น นำไปสู่การเกิดกลไกการนำเนื่องมาจากการกระโดดของอิเล็กตรอน ซึ่งความเป็นไปได้ของอนุภาคที่สามารถกระโดดได้นั้นมีความเป็นไปได้เพียงแค่อิเล็กตรอนเท่านั้น ดังนั้นกลไกนี้จะมีผลในช่วงความถี่ต่ำๆ เท่านั้น อีกแนวทางที่อาจใช้อธิบายลักษณะสมบัติไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้นได้ คือการบิดเบี้ยวของแคโทไอออน ที่ตำแหน่งบีไซด์

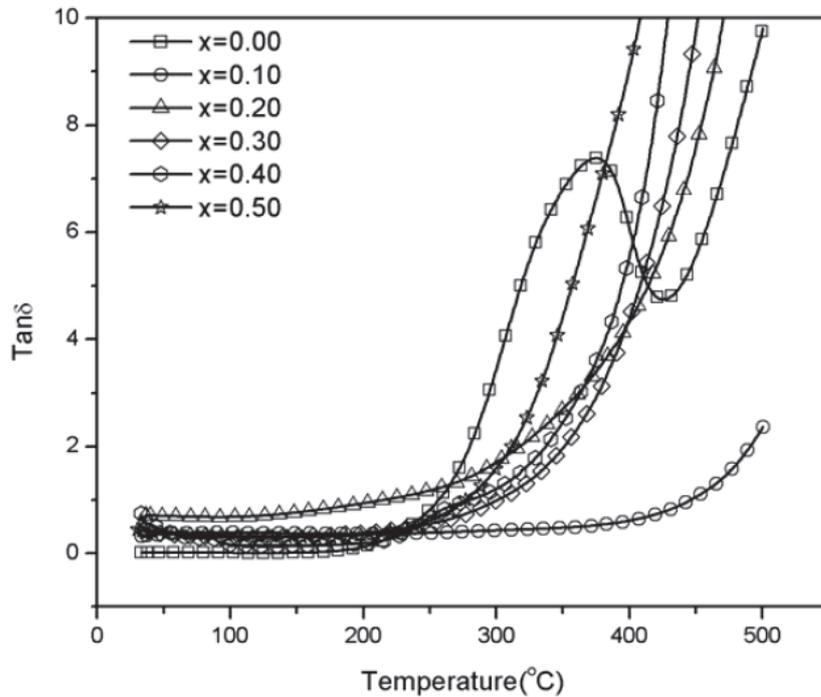


รูป 4.18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกระบบ

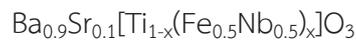


ตารางที่ 4.4 สรุปสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกระบบ $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$

Sample	Relative permittivity (1 kHz)	$\tan \delta$	Relative permittivity (1 MHz)	$\tan \delta$
X=0.00	1998	0.018	1813	0.0143
X=0.10	2225	0.325	1541	0.0045
X=0.20	2941	0.713	504	0.0736
X=0.30	2186	0.432	259	0.3266
X=0.40	1778	1.006	227	0.6177
X=0.50	2626	0.446	123	0.4270



รูปที่ 4.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกระบบ



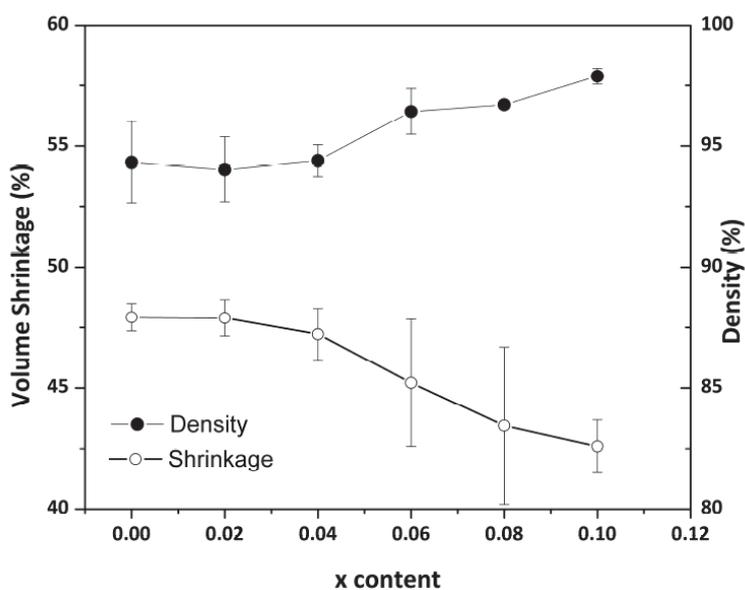
จากรูปที่ 4.19 แสดงค่าความสูญเสียจะมีค่าต่ำที่อุณหภูมิห้อง และมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทำนองเดียวกัน เมื่อปริมาณ FN มากขึ้นก็จะส่งผลให้ค่าการสูญเสียเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ซึ่งการเพิ่มขึ้นของค่าการสูญเสียอาจเกิดขึ้นเนื่องมาจากกลไกของช่องว่างของออกซิเจนในโครงสร้าง และนำไปสู่การนำไฟฟ้า โดยที่การเคลื่อนที่ของไอออนออกซิเจนที่เกิดขึ้น ทำให้ค่าการนำเพิ่มขึ้นและส่งผลโดยตรงกับค่าการสูญเสียที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณ FN ที่เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.4 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสีย เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความถี่ โดยทำการศึกษาที่อุณหภูมิห้องที่ความถี่ 1 kHz พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงสุดที่ $x = 0.2$ โดยมีค่าเท่ากับ 2941 สำหรับเงื่อนไขอื่นๆ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าต่ำกว่า แต่ยังคงอยู่ในช่วงเดียวกัน ค่าการสูญเสียมีค่าน้อยกว่า 1 ยกเว้นตัวอย่างที่มีเงื่อนไข $x = 0.4$ ที่ความถี่ 1 MHz พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ x แต่อย่างไรก็ตามเมื่อทำการเปรียบเทียบค่าการสูญเสียที่ 1 kHz และ 1 MHz จะเห็นได้ว่าค่าการสูญเสียที่ความถี่สูงจะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วในเงื่อนไข $x = 0.3, 0.4$ และ 0.5 ตามลำดับ

4.3 เซรามิกสารละลายของแข็งระบบ $(1-x)\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{0.8}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.2}]\text{O}_3 - x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (BSTFN - BZT)

ศึกษาการเตรียมและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกสารละลายของแข็ง

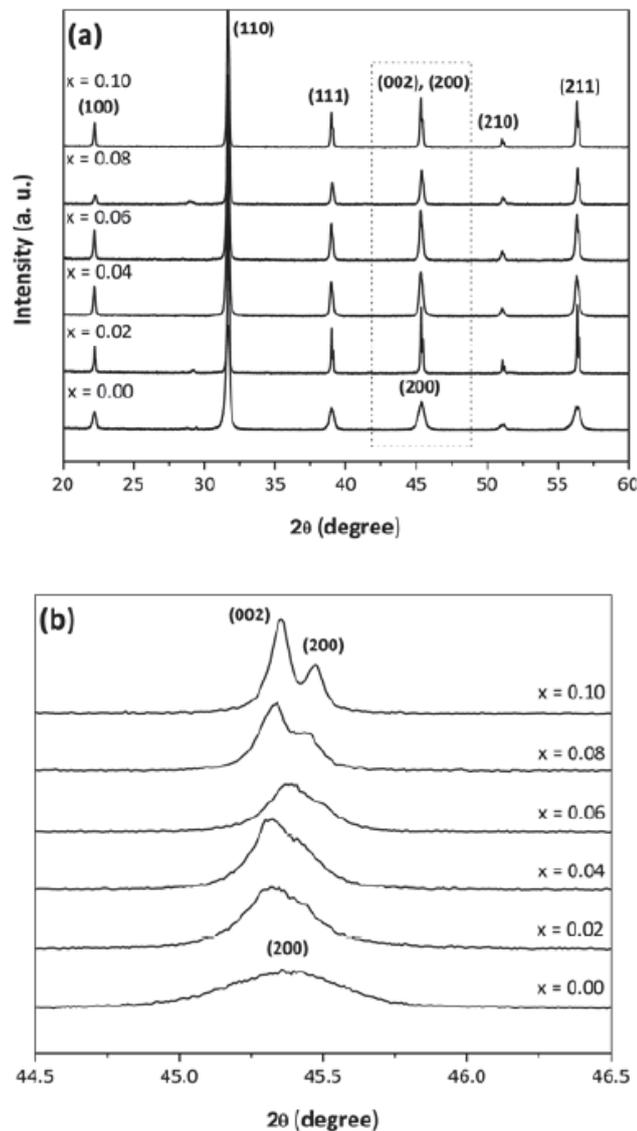
$(1-x)\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{0.8}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.2}]\text{O}_3 - x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (BSTFN - BZT) โดยทำการเตรียมเซรามิกด้วยวิธีแบบผสมออกไซด์ของสารตั้งต้น และแปรค่า x ตั้งแต่ 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 และ 0.10 และทำการเผาแคลไซน์ และเผาพูนที่อุณหภูมิ 1200 และ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงตามลำดับ รูปที่ 4.20 แสดงความสัมพันธ์ของค่าความหนาแน่น และการหดตัวเมื่อเทียบกับปริมาณ x ในเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BSTFN} - x\text{BZT}$ จากผลการทดลองพบว่า ค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ BZT ในระบบ โดยที่ค่าความหนาแน่นสูงสุดพบที่เซรามิกที่มีค่า $x = 0.10$ ซึ่งเทียบเป็น 97.8% เมื่อเทียบกับรายงานการวิจัยที่ผ่านมา



รูปที่ 4.20 แสดงค่าการหดตัวเชิงปริมาตร และความหนาแน่นเมื่อเทียบกับปริมาณ x ในระบบ $(1-x)\text{BSTFN} - x\text{BZT}$

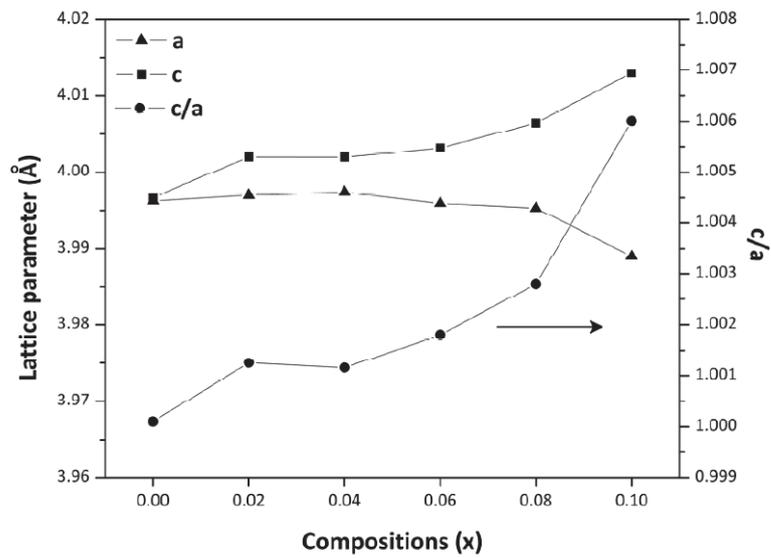
ในขณะเดียวกันได้มีการศึกษาวิวัฒนาการเฟสของเซรามิก $(1-x)\text{BSTFN} - x\text{BZT}$ ที่มีการแปรเงื่อนไข x ในปริมาณต่างๆ กันด้วยเทคนิค XRD จากรูปที่ 4.21 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกระบบดังกล่าว และเมื่อนำข้อมูลที่ได้อมาวิเคราะห์ด้วยวิธีของ Reitveld โดยมีพื้นฐานมาจากโครงสร้าง 3 ชนิด ได้แก่ เททระโกนอล รอมโบฮีดรอล และคิวบิก โดยที่การวิเคราะห์จะ

อ้างอิงมาจากฐานข้อมูลมาตรฐาน Inorganic Crystal Structure จากผลการทดลองพบว่า โครงสร้างผลึกมีการเปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณ x ในเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BSTFN} - x\text{BZT}$ ที่เงื่อนไข $x = 0$ จะพบว่ามีโครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรอล และเริ่มมีการผสมกันของเฟสเทตระโกนอล และรอมโบฮีดรอลที่ $x = 0.02$ เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจะมีเฟสเทตระโกนอลมากขึ้นเช่นกัน ซึ่งสามารถสังเกตได้จากพีค (002) และ (200)



รูป 4.21 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BSTFN} - x\text{BZT}$

ค่าตัวแปรแลตทิซของเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อยู่ร่วมกัน 2 เฟสสามารถคำนวณได้จากวิธี refinement ซึ่งตัวแปรแลตทิซ และค่าความเป็นเทตระโกนอล (tetragonality: c/a) ของเซรามิก ระบบ $(1-x)\text{BSTFN} - x\text{BZT}$ แสดงดังรูปที่ 4.21 เมื่อ $x = 0.0$ จะพบว่ามีเฟสเป็นรอมโบฮีดรอล ส่วนเงื่อนไขอื่นจะมีค่าคงที่แลตทิซขึ้นอยู่กับปริมาณ BZT ในโครงสร้างและตัวแปร c/a มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 1.000 to 1.006 เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0.0 เป็น 0.10

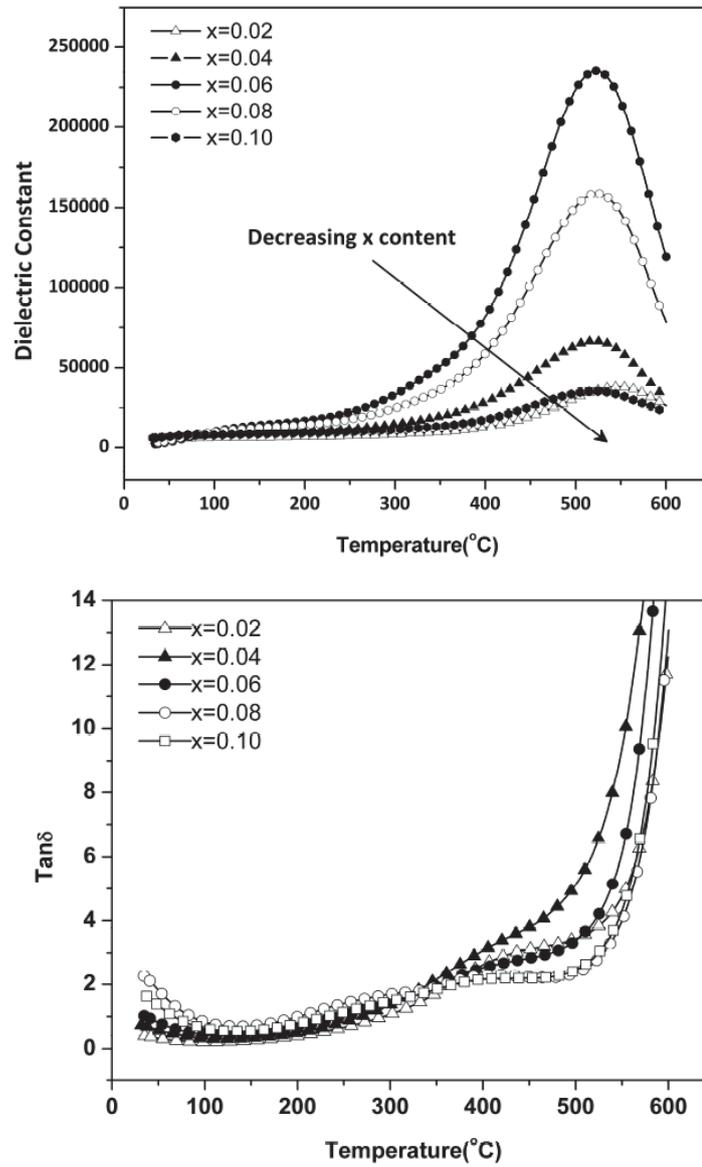


รูป 4.22 แสดงค่าคงที่แลตทิซของเซรามิก $(1-x)\text{BSTFN} - x\text{BZT}$

ตารางที่ 4.5 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{BSTFN} - x\text{BZT}$ ที่อุณหภูมิห้อง

x content	Dielectric constant (1kHz)	$\tan\delta$ (1kHz)
0.02	5417	0.412
0.04	5947	0.731
0.06	4105	1.022
0.08	2151	2.259
0.10	3277	1.632

จากตารางที่ 4.5 ซึ่งแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก $(1-x)\text{BSTFN} - x\text{BZT}$ พบว่ามีค่าลดลงเมื่อปริมาณ BZT เพิ่มขึ้นจนถึงเงื่อนไขที่ $x = 0.04$ หลังจากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีค่าลดลง โดยที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดมีค่าเท่ากับ 5947 ที่เงื่อนไข $x = 0.04$ ส่วนรูปที่ 4.22 แสดงความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ จากการทดลองพบว่าค่าการสูญเสียมีค่าน้อยกว่า 2 ตั้งแต่ที่อุณหภูมิห้องไปจนถึงอุณหภูมิ 450°C ที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ค่าการสูญเสียก็จะสูงขึ้นตามไปด้วย ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BSTFN} - x\text{BZT}$ เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและปริมาณ BZT เพิ่มขึ้น และมีลักษณะเป็นพีคที่กว้างตั้งแต่เงื่อนไข $x = 0.02$ ขึ้นไป โดยทั่วไปแล้วในสารกลุ่มเฟอร์โรอิเล็กทริกทั่วไป ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ และมีจุดสูงสุดเป็นพีคที่แหลม ณ บริเวณอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส แต่ในกรณีของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกเมื่อทำการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิจะพบว่ามีลักษณะเป็นพีคที่บวมกว้าง



รูป 4.23 แสดงความสัมพันธ์ของสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกระบบ



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

บทนี้เป็นการนำเสนอสรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ ของระบบสารเซรามิก 4 ระบบที่ได้ทำการทดลองในงานวิจัยนี้ ได้แก่

- เซรามิกสารละลายของแข็งระบบ $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$
- เซรามิกสารละลายของแข็งระบบ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ (BST-FN)
- เซรามิกสารละลายของแข็งระบบ $(1-x)Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{0.8}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{0.2}]O_3 - xBiZn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ (BSTFN - BZT)

5.1 สรุปผลการทดลอง

เซรามิกสารละลายของแข็งระบบ $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ โดยมีสัดส่วนตัวแปร X ตั้งแต่ 0.00 ถึง 0.10 เพิ่มขึ้นทีละ 0.02 และค่า Y ตั้งแต่ 0.00 ถึง 0.50 เพิ่มขึ้นทีละ 0.10 ด้วยวิธีบดผสมสารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบออกไซด์และทำการเผาแคลไซน์ผง $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่ช่วงอุณหภูมิ 1,000°C, 1,100°C, 1,200°C และ 1,300°C นำสารที่ผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ผงแล้ว มาทำการขึ้นรูปเป็นเม็ด และนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1350°C แซ่เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นจึงทำการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ สมบัติไดอิเล็กทริก และโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่เตรียมได้ ซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

- สมบัติทางกายภาพของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1,350 °C แซ่ไว้เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมีอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ผง $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ คือ 1,000 °C , 1,100 °C , 1,200 °C และ 1,300 °C จะมีความหนาแน่นมากที่สุดที่อุณหภูมิ 1,100 °C และจะมีค่าความหดตัวมากที่สุดที่อุณหภูมิ 1,300°C
- สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ พบว่าที่สัดส่วน X = 0.00 ถึง 0.10 เพิ่มขึ้นทีละ 0.02 และ Y = 0.00 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และ ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) จะน้อยแต่ถ้ามีการโดปสาร $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ โดยมีสัดส่วนของ Y = 0.00-0.50 โดยเพิ่มทีละ 0.10 เข้าไปจะพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และ ค่าการสูญเสีย

ไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) จะเพิ่ม นอกจากนั้นสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่อุณหภูมิสูงจะพบว่ามีค่าไดอิเล็กทริก (ϵ_r)เพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องและไม่มีอุณหภูมิคูรี(curie temperature: T_c)

- จากการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x[Ti_{1-y}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_y]O_3$ เซรามิกดังกล่าวจะมีการแตกของเซรามิกแบบผ่านเกรน เกรนที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นมุมเป็นเหลี่ยม และมีรูพรุนเกิดขึ้นมาก

เซรามิกสารละลายของแข็งระบบ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ (BST-FN)

ศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกสารละลายของแข็ง

$Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ (BST-FN) โดยทำการเตรียมเซรามิกด้วยวิธีแบบผสมออกไซด์ของสารตั้งต้น และแปรค่า x ตั้งแต่ 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 และ 0.5 พบว่า

- ทุกเงื่อนไขการเตรียมมีโครงสร้างเฟสแบบเพอร์รอฟสไกต์ และค่าคงที่แลตทิซมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณของ FN ใน BSTFN เซรามิก โดยพบเฟสเทอร์โกนอลที่ตัวอย่างที่มีค่า $x = 0.00$
- ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสีย ($\tan\delta$) มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ โดยที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของเซรามิกระบบนี้มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ FN เพิ่มขึ้นจนถึงเงื่อนไขที่ $x = 0.2$ จากนั้นก็ลดลง
- ค่าความสูญเสียจะมีค่าต่ำที่อุณหภูมิห้อง และมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทำนองเดียวกันเมื่อปริมาณ FN มากขึ้นก็จะส่งผลให้ค่าการสูญเสียเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ซึ่งการเพิ่มขึ้นของค่าสูญเสียอาจเกิดขึ้นเนื่องมาจากกลไกของช่องว่างของออกซิเจนในโครงสร้าง และนำไปสู่การนำไฟฟ้า โดยที่การเคลื่อนที่ของไอออนออกซิเจนที่เกิดขึ้น ทำให้ค่าการนำเพิ่มขึ้นและส่งผลโดยตรงกับค่าการสูญเสียที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณ FN ที่เพิ่มขึ้น

เซรามิกสารละลายของแข็งระบบ $(1-x)Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{0.8}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{0.2}]O_3 - xBiZn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$

(BSTFN - BZT)

จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณของ BZT มีผลต่อสมบัติต่างๆ ในเซรามิกระบบ BSTFN - BZT เช่น

- สมบัติเชิงกายภาพ เซรามิกค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ BZT ในระบบ โดยที่ค่าความหนาแน่นสูงสุดพบที่เซรามิกที่มีค่า $x = 0.10$
- เฟสของเซรามิก $(1-x)BSTFN - xBZT$ มีการเปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณ x ที่เงื่อนไข $x = 0$ จะพบว่ามีโครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรอล และเริ่มมีการผสมกันของเฟสเทอร์โกนอล และรอมโบฮีดรอลที่ $x = 0.02$ เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจะมีเฟสเทอร์โกนอลมากขึ้นเช่นกัน
- ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกระบบ $(1-x)BSTFN - xBZT$ เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและปริมาณ BZT เพิ่มขึ้น และมีลักษณะเป็นพีคที่กว้างตั้งแต่เงื่อนไข $x = 0.02$ และมีลักษณะเป็นสารแบบรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลการวิจัยในการพัฒนาสมบัติไพโซอิเล็กทริก และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก ฐานบิสมาท ซิงค์ไททาเนตที่มีอุณหภูมิคูรีสูงสำหรับการประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในรายงานฉบับนี้นั้น พบว่า ได้ข้อมูลและแนวทางวิจัยที่เป็นประโยชน์อย่างมาก เพื่อจะนำไปสู่การพัฒนาวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นหากมีการศึกษาวิจัยเพิ่มเติมจากงานวิจัยนี้ จะเกิดประโยชน์อย่างยิ่ง จากงานวิจัยนี้ทางผู้วิจัยมีข้อเสนอแนะดังนี้

1. เนื่องจากขนาดเกรน และความหนาแน่นมีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมาก ดังนั้นหากต้องการเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและลดค่าการสูญเสีย จึงมีความจำเป็นต้องลดขนาดเกรนและเพิ่มความหนาแน่น ในการลดขนาดเกรนและเพิ่มความหนาแน่นของเซรามิกมีหลายวิธี ดังนี้

- การเลือกใช้สารตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก ซึ่งจะส่งผลให้ขนาดเกรนของเซรามิกลดลง และเพิ่มความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้ปริมาณรูพรุนน้อยลงด้วย อีกทั้งยังอาจลดค่าอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ แต่ในกรณีนี้อาจต้องเพิ่มต้นทุนการผลิต
- การบดผสมแบบ high speed อาจช่วยลดขนาดอนุภาคของสารประกอบได้ ซึ่งจะส่งผลให้ขนาดเกรนของเซรามิกลดลงได้เช่นกัน ในกรณีนี้จะเกิดความร้อนจากการบดผสม ซึ่งจำเป็นต้องใช้หม้อบดและลูกบดที่มีความแข็งแรงสูงไม่ก่อให้เกิดการปนเปื้อนในสารประกอบ

- การซินเตอร์แบบ 2 ขั้นตอน โดยทำการซินเตอร์ที่ 2 อุณหภูมิ เป็นอีกวิธีที่ช่วยลดขนาดเกรน ช่วยให้ได้เซรามิกที่มีขนาดเกรนเล็กและสม่ำเสมอ เป็นกระบวนการซินเตอร์ที่ช่วยให้พลังงานความร้อนสามารถแพร่กระจายภายในเซรามิกได้อย่างทั่วถึงและไม่แตกต่างกันมากในแต่ละบริเวณ แต่ในกรณีนี้ยังไม่มีการวิจัยที่ใช้กับสารไดอิเล็กทริก ซึ่งอาจก่อให้เกิดการผิดรูปแบบหรือโครงสร้างของสารประกอบได้
2. การพัฒนาต่อยอดเพื่อการใช้งานนั้นจำเป็นต้องมีการศึกษาเพิ่มเติม เพื่อให้ได้วัสดุที่เหมาะสมกับการใช้งาน
- การศึกษาและพัฒนาเพื่อลดค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของวัสดุไดอิเล็กทริก
 - การศึกษาเรื่องวัสดุที่ใช้ในการผลิตขั้วไฟฟ้าให้เหมาะสมกับการใช้งาน
 - การศึกษาความทนทานต่อการใช้งานในรูปแบบการเสื่อมสภาพของวัสดุหลังการผลิตในรูปแบบของตัวเก็บประจุ

เอกสารอ้างอิง

- [1] I. J. McColm, *Dictionary of Ceramic Science and Engineering*, 2nd, 1994, (Plenum Press).
- [2] S. Y. Chu and C. H. Chen, *Mater. Res. Bull.* **35**, 2317 (2000).
- [3] S. Y. Chu and T. Y. Chen, *Sens. Actuators A.* **116**, 10 (2004).
- [4] S. B. Dai, Y. D. Juang, J. S. Hwang, D. E. Chen and S. Y. Chu, *J. Cryst. Growth.* **255**, 298 (2003).
- [5] M. R. Suchomel and P. K. Davies, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 262905 (2005).
- [6] C.-C. Huang, D. P. Cann, X. Tan and N. Vittayakorn, *J. Appl. Phys.* **102**, 044103 (2007).
- [7] S. Eitsayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, K. Pengpat and T. Tunkasiri, *Appl Phys A – Mater.* **83**, 295 (2006).
- [8] Moulson, A. J. & Herbert, J. M. (2003). *Electroceramics* (2nd ed). West Sussex: John Wiley & Sons Ltd.
- [9] Piskunovs, S. (2003). *The electronic structure of perfect and defective perovskite crystals: Ab initio hybrid functional calculations*. Doctoral dissertation. Physics, University of Osnabruck, Osnabruck.
- [10] กอบวุฒิ รุจจินากุล (2549). การวิเคราะห์ของแข็งเชิงฟิสิกส์. เชียงใหม่: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- [11] University of Cambridge. X-ray diffraction techniques. Retrieved June 23, 2009, from <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xray-diffraction/printall.php>.
- [12] Jaffe, B., Cook, W. R., Jaffe, H. *Piezoelectric Ceramic*. R.A.N. Publishers., 1971
- [13] ภัทรารวรรณ คหะวงศ์. “เซรามิกส์ชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก”. *วารสารเทคโนโลยีวัสดุ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะ และวัสดุแห่งชาติ*, (ตุลาคม-ธันวาคม 2543) : 55-60.

- [14] Hartling GH. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *J. A. Ceram. Soc.* 1999; 82: 797-818.
- [15] Smolenskii GA., Isupo V A., Agranovskaya AI., Krainik NN. New Ferroelectrics of Complex Composition. *Sov. Phys. Solid state.* 1961; 2: 2651-2654.
- [16] Murata Innovator in Electronics. *Piezoelectric Ceramic Sensor (PIEZOTITE®)* : Murata Manufacturing Co. Ltd.
- [17] Safari A., Panda RK., Janas VF. Ferroelectricity: Materials, Characteristics and Applications. *Key Eng. Mater.* 1996; 122 – 124: 35 – 70.
- [18] Helke G., Lubitz K. Piezoelectric PZT Ceramics, Piezoelectricity. *Springer Series in materials science.* 2008; 114: 89-130.
- [19] Jullian C. “Investigation of Polarization Switching Over Broad Time and Field Domain in Various Ferroelectrics”. Master’s thesis, University of Compiegne, 2003.
- [20] Heimann, R. B., *Classic and Advanced Ceramics: from Fundamental to Application*, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2010; 259-270.
- [21] จุลเดช ว่องไว. “การเตรียมฟิล์มหนาของสารนาโนคอมโพสิตทเลดเซอร์โคเนตไททาเนตโดยกระบวนการ ซอล-เจล”. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2552.
- [22] Sangsubun, C. “Fabrication of Lead Zirconate Titanate and Niobium-doped Lead Zirconate Titanate Ceramics Synthesized by a Triol Sol Gel”. Doctor’s Thesis, Philosophy in Materials Science, Chiang Mail University, 2010.
- [23] Henderson IR. *Piezoelectric Ceramics: Principle and Applications.* USA : APC international, Ltd., 2002.
- [24] ดร.กอบวุฒิ รุจจินากุล. “การวิเคราะห์ของแข็งเชิงฟิลิกส์”, ภาควิชาฟิลิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2553.
- [25] Mostaghaci H. *Advanced Ceramic Materials.* Department of Industry Advanced Materials and Plastics Branch Ottawa, Canada., 1996.

- [26] Uchino K. *Ferroelectric Devices*. New York : Marcel Dekker., 2000.
- [27] Yuhuan X. *Ferroelectric Materials and Their Application*. Amsterdam and Tokyo : North-Holland., 1991.
- [28] Thomann H. Piezoelectric Mechanisms in Bleizirkonat-Titanate. *Z. Angew. Phys.* 1996; 20: 554-559.
- [29] M. L. Mulvihill, L. E. Cross, W. Cao, and K. Uchino, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 1462 (1997).
- [30] M. R. Suchomel, A. M. Fogg, M. Allix, H. Niu, J.B. Claridge and M.J. Rosseinsky, *Chem. Mater.* **18**, 4987 (2006).
- [31] M. R. Suchomel and P. K. Davids, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 262905 (2005).
- [32] T. R. Shrout, R. Eitel and C. A. Randall, *IEEE Tr. UFFC.* **44**, 1140 (2002).
- [33] M. Sutapun, C.-C. Huang, D. P. Cann and N. Vittayakorn, *J. Alloys Comp.* **479**, 462 (2009).
- [34] Y. Yamashita, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **73**, 74 (1994).
- [35] M. Yokosuka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5338 (1995).
- [36] K. Tezuka, K. Henmi and Y. Hinatsu, *J. Solid State Chem.*, **154**, 591(2000).
- [37] I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskay, L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.*, **93**, 4130 (2003).
- [38] S. Saha and T. P. Sinha, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 249(2002).
- [39] U. Intatha, S. Eitssayeam, K. Pengpat, K.J.D. MacKenzie and T. Tunkasiri, *Mater Lett.*, **61**, 196 (2007).
- [40] N. Rama, J. B. Philipp, M. Opel, K. Chandrasekaran, R. Gross and M. S. Ramachandra Rao, *J. Appl. Phys.*, **95**, 7528 (2004).
- [41] S.E.Park and T.R. Shrout, *IEEE Tr.UFFC.* **44**, 1140 (1997).

Output จากโครงการวิจัย

“สมบัติฟิสิกส์อิเล็กทรอนิกส์ และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก ฐานบิสมาทซึ่งค้ำไททานเตที่มี
อุณหภูมิคูรีสูงสำหรับการประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์” (MRG5380203)

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

1.1 Eitssayeam S, Meepranjik P, Inthata U, Tunkasiri T. Phase formation and dielectric properties of $Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ ceramics, *Ferroelectrics*, 2011; 415: 164-169.

(ภาคผนวกที่ 1: reprint)

1.2 Eitssayeam S, Inthata U, Sujarittangtum K, Inthong S, Parjansri P, Pengpat K, Rujijanagul G, Tunkasiri T. Preparation and electrical properties of $(1-x)Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ti_{0.8}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{0.2}]O_3 - xBiZn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ ceramics, *Ferroelectrics*, 2011; 415: 170-175.

(ภาคผนวกที่ 2: reprint)

1.3 Parjansri P, Inthong S, Sujarittangtham K, Rujijanagul G, Tunkasiri T, Inthata U, Eitssayeam S, Pengpat P. Effects of B-site Doping on Piezoelectric and Ferroelectric Properties of $Pb_{0.88}Sr_{0.12}(Zr_{0.54}Ti_{0.44}Sb_{0.02})_{(1-y)} - (Zn_{1/3}Nb_{2/3})_yO_3$ Ceramics, *Ferroelectrics*, 2011; 415: 29-34.

(ภาคผนวกที่ 3: reprint)

1.4 Inthata, U., Eitssayeam, S., Pengpat, K., Rujijanagul G., and Tunkasiri, T., The structural and electrical properties of $(1-x)BaTiO_3-xBaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ceramics, *Ferroelectrics*, 415 (2011) 176-181.

(ภาคผนวกที่ 4: reprint)

- 1.5 Intatha, U., Maimon, H., **Eitssayeam, S.**, Tunkasiri, T. and Gunnaga, S., Phase Evolution and Dielectric Properties of Barium Zirconate Titanate – Barium Iron Niobate Ceramics, *Ferroelectrics*, 416 (2011) 1-7.
(ภาคผนวกที่ 5: reprint)
- 1.6 Yongsiri, P., **Eitssayeam, S.**, Intatha, U., Rujijanagul, G., Sirisoonthorn, S., Tunkasiri, T. and Pengpat, K. Fabrication of Ferroelectric Glass Ceramics from $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-SiO_2-Al_2O_3$ Glass System, *Ferroelectrics*, 415 (2011) 144-150.
(ภาคผนวกที่ 6: reprint)
- 1.7 Kantha, P., Pisitpipathsin, N., Leenukul W. , **Eitssayeam, S.**, Rujijanagul, G., Sirisoonthorn, S. and Pengpat, K., Enhanced Electrical Properties of Lead-Free Bi_2GeO_5 Ferroelectric Glass Ceramics by Thermal Annealing, *Ferroelectrics*, 415 (2011) 158-167.
(ภาคผนวกที่ 7: reprint)
- 1.8 Pisitpipathsin,, N., Kantha, P., Intatha, U., **Eitssayeam, S.**, Rujijanagul, G., Holland, D. and Pengpat, K., The Influence of Heat Treatment Condition on Electrical Properties of Glass-ceramics Containing Ferroelectric Lead Bismuth Germanate ($(Pb_3Bi_2(GeO_4)_3)$), *Ferroelectrics*, 415 (2011) 151-157.
(ภาคผนวกที่ 8: reprint)
- 1.9 Nattaya Tawichai, Tawee Tunkasiri, Kamonpan Pengpat, **Sukum Eitssayeam** and Gobwute Rujijanagul, Dielectric and Ferroelectric Properties of Annealed B_2O_3 Doped $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ Ceramics, *Ferroelectrics*, 415:149–156, 2011
(ภาคผนวกที่ 9: reprint)

- 1.10 Parkpoom Jarupoom, Tawee Tunkasiri, Kamonpan Pengpat, **Sukum Eitssayeam** and Gobwute Rujijanagul, Effects of Annealing Time on Ferroelectric and Piezoelectric Properties of B_2O_3 Doped $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ Ceramics, *Ferroelectrics*, 415:88–93, 2011
(ภาคผนวกที่ 10: reprint)
- 1.11 Chatchai Kruea-in, **Sukum Eitssayeam**, Kamonpan Pengpat, Tawee Tunkasiri, and Gobwute Rujijanagul, Effect of Vibro-Milling on Dielectric Properties of Barium Zirconium Titanate Ceramics, *Ferroelectrics*, 415:135–140, 2011
(ภาคผนวกที่ 11: reprint)
- 1.12 Chatchai Kruea-in, **Sukum Eitssayeam**, Kamonpan Pengpat, Tawee Tunkasiri, and Gobwute Rujijanagul, Dielectric Characteristics and Tunability of Barium Zirconium Titanate Ceramics Prepared by Two-Step Sintering Method, *Ferroelectrics*, 415:127–134, 2011
(ภาคผนวกที่ 12: reprint)
- 1.13 Ploypailin Yongsiri, **Sukum Eitssayeam**, Gobwut Rujijanagul, Somnuk Sirisoonthorn, Tawee Tunkasiri and Kamonpan Pengpat, Fabrication of transparent lead-free KNN glass ceramics by incorporation method, *Nanoscale Research Letters* 2012, 7:136
(ภาคผนวกที่ 13: reprint)
- 1.14 Parkpoom Jarupoom, **Sukum Eitssayeam**, Kamonpan Pengpat, Tawee Tunkasiri, David P Cann and Gobwute Rujijanagul, Effects of NiO

nanoparticles on the magnetic properties and diffuse phase transition of BZT/NiO composites, Nanoscale Research Letters 2012, 7:59
(ภาคผนวกที่ 14: reprint)

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- เชิงพาณิชย์

การนำผลงานวิจัยนี้ไปใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์นั้นเป็นไปได้โดยอ้อมมากกว่าโดยตรง เนื่องจากงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาสารในกลุ่มวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งเป็นเป็นวัสดุสำคัญที่จะนำไปประยุกต์เป็นชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญในวงการอุตสาหกรรม จึงคาดว่าจะมีผลไม่มากนักต่อการพัฒนาสารในกลุ่มนี้เพื่อพัฒนาขีดความสามารถของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ให้ดีกว่าที่ใช้กันในปัจจุบัน และที่สำคัญเนื่องจากระบบของสารที่ทำการศึกษานี้เป็นระบบที่ไร้สารตะกั่ว ซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และตอบสนองต่อแนวทางกีดกันทางการค้าของกลุ่มประเทศทางยุโรปที่พยายามที่จะหลีกเลี่ยงการใช้วัสดุที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบ

- เชิงนโยบาย

การนำผลงานวิจัยไปใช้ในเชิงนโยบายยังไม่เป็นรูปธรรม ในงานวิจัยนี้จึงเห็นได้ใช้สารตั้งต้นเป็นกลุ่มของสารไร้ตะกั่ว ซึ่งยังต้องมีการพัฒนาสารในกลุ่มไร้ตะกั่วนี้ให้มีสมบัติที่ดีเพียงพอที่จะนำไปใช้ทดแทนสารในกลุ่มที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบให้ได้ก่อน จึงจะสามารถนำผลงานวิจัยไปใช้ในการเปลี่ยนแปลงมาตรการใหม่ เพื่อการระงับการใช้สารตะกั่วในวงการอุตสาหกรรมโดยเฉพาะทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ได้

- เชิงสาธารณะ

ได้มีการสร้างเครือข่ายความร่วมมือในการพัฒนาสารในกลุ่มอิเล็กทรอนิกส์ที่มีสมบัติทางด้านพีโซอิเล็กทริกที่ดี กับศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ และสำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

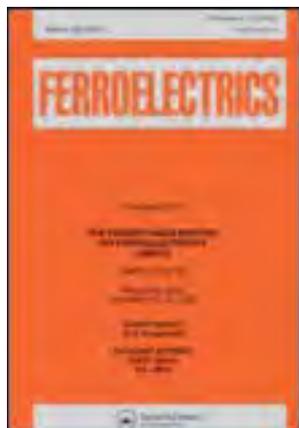
- **เชิงวิชาการ**

งานวิจัยนี้มีส่วนในการพัฒนาการเรียนการสอนในสาขาวิชาวัสดุศาสตร์เป็นอย่างมาก และได้ผลิตบัณฑิตที่มีความเชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก เป็นจำนวนมากกว่า 2 คน และมีนักศึกษาที่กำลังศึกษาปริญญาโทและเอกอย่างละ 1 คน ซึ่งการสนับสนุนจาก สกว. และ สกอ. มีส่วนช่วยเป็นอย่างมากในการทำงานวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี อีกทั้งยังสามารถสร้างองค์ความรู้ใหม่ที่เกี่ยวข้องกับสารกลุ่มนี้

ภาคผนวก

ภาคผนวก 1

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 25 June 2012, At: 22:38
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>

Phase Formation and Dielectric Properties of $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$ Ceramics

Sukum Eitssayeam^a, Prapan Meepranjik^a, Uraiwan Inthata^b & Tawee Tunkasiri^{a,b}

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

^b School of Science, Mae Fha Luang University, Chiang Rai, 57100, Thailand

Available online: 27 Jun 2011

To cite this article: Sukum Eitssayeam, Prapan Meepranjik, Uraiwan Inthata & Tawee Tunkasiri (2011): Phase Formation and Dielectric Properties of $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$ Ceramics, *Ferroelectrics*, 415:1, 164-169

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2011.577389>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

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.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Phase Formation and Dielectric Properties of $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$ Ceramics

SUKUM EITSSAYEAM,^{1,*} PRAPAN MEEPRANJIK,¹
URAIWAN INTHATA,² AND TAWEE TUNKASIRI^{1,2}

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

²School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57100, Thailand

In this work, the complex perovskite $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$ (BST-FN) ceramic system with $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5 were synthesized via a solid state reaction method. The ceramics were subsequently examined at room temperature by X-ray diffraction using $\text{Cu K}\alpha$ radiation to identify the phase composition of each sample. The structures of the samples were found to be tetragonal and the tetragonality of which decreased with increasing the FN content. The relative permittivity and loss tangent were found to increase with temperature. The highest ϵ_r was 2941 with the $\tan \delta$ of 0.713 for $x = 0.2$ at room temperature and at 1 kHz.

Keywords Lead-free piezoelectric; phase transition; barium strontium titanate; barium iron niobate

Introduction

Non-lead dielectric and piezoelectric ceramics have been of much interest for replacing the lead compositions that causes environmental pollution nowadays. A few potential systems of lead free materials are ABO_3 perovskites based materials. Recently, giant dielectric constant (ϵ_r) has been reported on certain composition of ternary perovskite based $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BFN) of certain compounds compositions. For instance, several researchers, such as Yokosuka [1], Tezuka *et al.* [2], Raevski *et al.* [3], Saha and Sinha [4, 5], Intatha *et al.* [6, 7] have reported that the BFN-based electroceramics exhibit a relaxor behavior by showing very attractive dielectric and electrical properties over a wide range of temperatures. However, the dielectric loss of BFN ceramics is high. In order to decrease dielectric loss, some dopants or solid solution were added into BFN ceramics.

Barium strontium titanate ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$) is a solid solution family composes of barium titanate and strontium titanate with its Curie temperature covering over a wide temperature range. When strontium atoms were introduced to A site of perovskite barium titanate matrix replacing barium atoms, the phase transition temperature of paraelectric to ferroelectric decreases and the phase transition behavior changes from sharp to diffuse [8, 9].

This study has been focused on the solid-state preparation of complex perovskite $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$ ceramic system, with particular reference to the effect of

Received June 20, 2010; in final form August 18, 2010.

*Corresponding author. E-mail: sukum99@yahoo.com

the composition on the dielectric behavior and phase evolution of the ceramic, with the aim of achieving low loss while keeping high relative permittivity. The dielectric properties against temperature and frequency were also studied.

Experimental

Polycrystalline samples of $Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ (BST-FN) were prepared by solid state reaction method. The oxides and carbonate powders of $BaCO_3$, Fe_2O_3 , $SrCO_3$, Nb_2O_5 and TiO_2 were mixed in corresponding molar ratios by ball milling in a bottle of ethanol for 24 h and dried at $120^\circ C$. After that, all powders were calcined at $1200^\circ C$ for 2 hours. After completion of the process, X-ray diffraction measurements were performed with a PAN analysis x-ray diffractometer using CuK_α radiation. All patterns were refined by the Rietveld method for phase analysis. For the dielectric measurements, the reground powders were pressed into discs with diameters of 10 mm and typical thicknesses of 2 mm. All samples were sintered at $1350^\circ C$ for 4 h. After sintering, silver paste was applied to both sides of the samples. The relative permittivity and dielectric loss of the sintered ceramics were measured as a function of temperature with an automated dielectric measurement system. The system consists of a LCR-meter and environment controlled chamber, both temperature and dielectric properties were measured and recorded by a computer. Changes of ϵ_r and $\tan\delta$ at room temperature were also measured at 1 kHz and 1MHz.

Results and Discussions

Figure 1 shows the XRD patterns of $Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ (BSTFN) sintered ceramics with $x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ and 0.50 . After refining by the Rietveld method, the peaks were analyzed according to the Inorganic Crystal Structure Database ICSD No 67520 and 43622. The phase of all compositions are perovskite phase. The results indicated that changes of the lattice parameters of the BSTFN ceramics were observed depending on FN content. Tetragonal phase was observed for $x = 0.00$ sample. The lattice

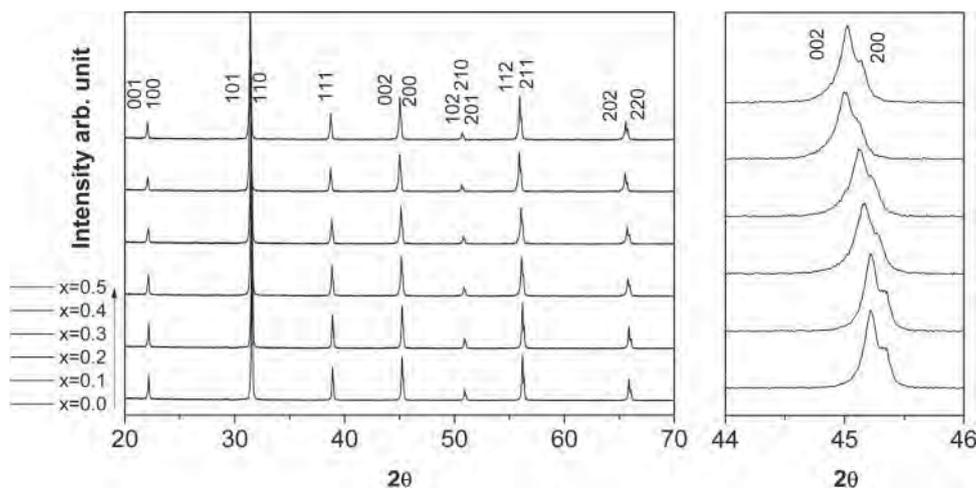


Figure 1. X-ray patterns of BST-FN ceramic.

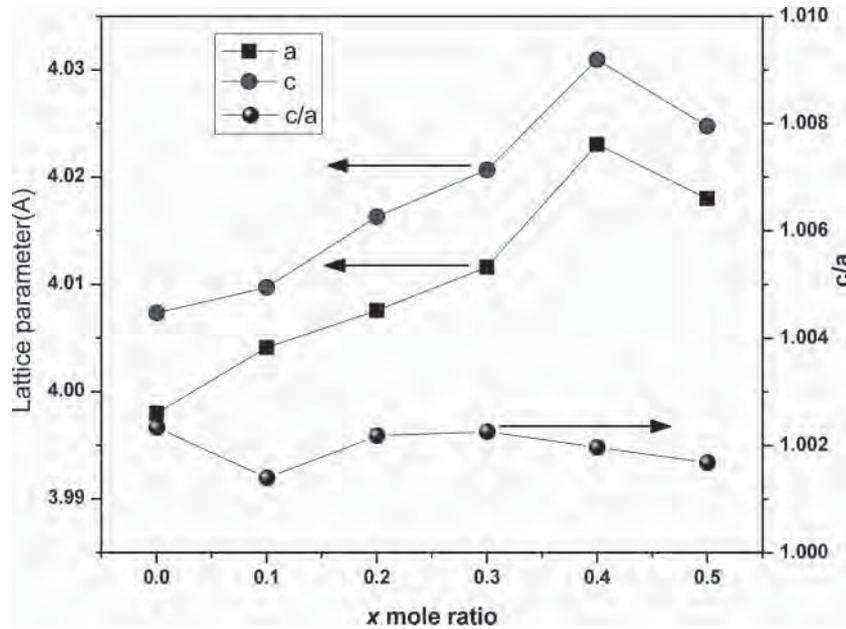


Figure 2. Lattices parameter of $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$ system.

parameters of the ceramics were calculated by the refinement method. The cell parameters and tetragonality (c/a) obtained for each BSTFN composition is given in Fig. 2. The result of the cell refinement showed that the BSTFN system with $x = 0.0$ sample is a single tetragonal phase. It can be seen that the c/a lattice parameter showed little change with increasing FN content. However, the tetragonality (c/a) of the samples with $x > 0.3$ slightly decreased. These results are in accordance with the peak splitting in Fig. 1. The value of the c/a parameter decreased from 1.0085 to 1.0017 when the FN content increased from $x = 0.0$ to 0.50.

The temperature dependences of the dielectric properties at 1 KHz for $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$ ceramics are shown in Fig. 3 and Fig. 4. Both the relative permittivity (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan \delta$) values increase with temperature. The relative permittivity at room temperature of the FN doped BST ceramics increased with increasing FN content up to $x = 0.2$. After that the relative permittivity decreased drastically. The dependent of relative permittivity on temperature phenomenon is similar to that reported in previous work, where the concentration of Fe^{2+} ions is known to be very sensitive to temperature, and it increases as temperature increases [10]. It is known that the co-existence of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions on equivalent crystallographic sites can give rise to an electron hopping conduction mechanism. Due to the finite hopping (or jump) probability of electrons, this conduction mechanism tends to come into effect only at lower frequencies. An alternative explanation is related to disorder in the B-site cations of complex perovskites, as suggested by Majumdar *et al.* [11].

The dielectric loss is low at room temperature and increases with temperature as shown in Fig. 4. In the FN containing ceramics, the dielectric loss was found to increase with increasing FN content. The increasing of dielectric loss may be due to possible mechanism for oxygen vacancies in structure involves the electric conductivity. In this latter case, the mobility of the oxygen ion may be induced, causing the increase of conductivity reflected

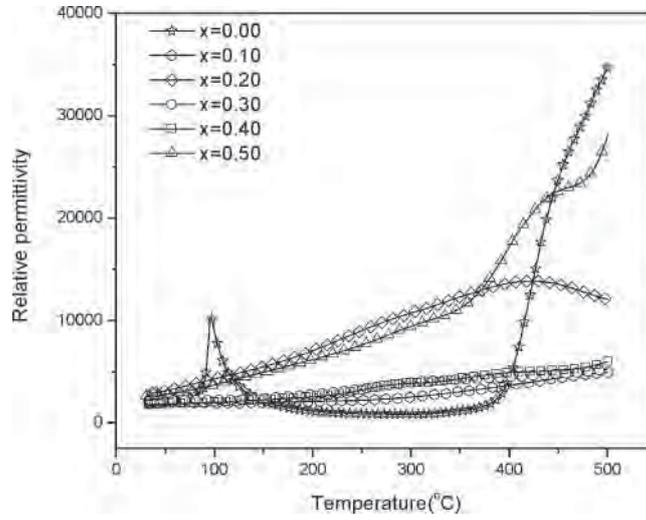


Figure 3. The relationship between relative permittivity and temperature.

by the dielectric loss results. This mechanism would account for the increase in dielectric loss with increasing FN content.

Change of the relative permittivity and loss tangent against frequencies were also measured at room temperature and tabulated in Table 1. In this work, the frequencies of 1 kHz and 1 MHz were employed due to equipment limitation. At 1 kHz the highest relative permittivity was found at the BSTFN ceramic with $x = 0.2$ ($\epsilon_r = 2941$). For other compositions the ϵ_r values dropped but still in the same order. The loss tangent values are lower than 1 except that of the sample where $x = 0.4$. For measurement at 1 MHz, the ϵ_r

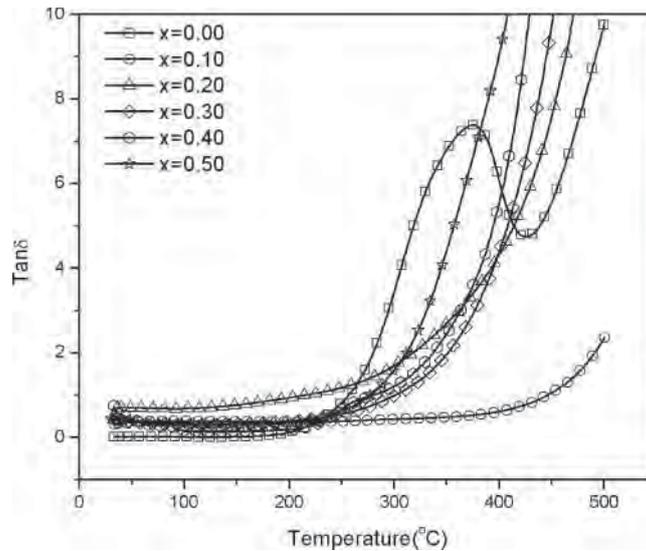


Figure 4. The relationship between dielectric loss and temperature.

Table 1
Relative permittivity and dielectric loss at room temperature

Sample	Relative permittivity (1 kHz)	$\tan \delta$	Relative permittivity (1 MHz)	$\tan \delta$
X = 0.00	1998	0.018	1813	0.0143
X = 0.10	2225	0.325	1541	0.0045
X = 0.20	2941	0.713	504	0.0736
X = 0.30	2186	0.432	259	0.3266
X = 0.40	1778	1.006	227	0.6177
X = 0.50	2626	0.446	123	0.4270

value decreased with increasing x . Considering the loss tangent data between 1kHz and 1 MHz (Table 1), it can be seen that the loss tangent values at high frequency decreased rapidly except that of the composition where $x = 0.3, 0.4$ and 0.5 . Further attempt should be carried out for other compositions in addition to obtaining the better values of relative permittivity and dielectric loss.

Conclusion

The effect of FN addition on the structure and dielectric properties of $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$ (BST-FN) system was investigated for various chemical compositions. The BST-FN (where $x = 0.0$ to 0.5) ceramics were prepared by mixed oxide method. All samples were identified as a single phase with a perovskite structure. Lattice parameters of the tetragonal phase were found to vary with chemical composition. The tetragonality, c/a decreased with increasing x which is indicative of tetragonal symmetry by Rietveld method, while sintering temperature was kept at 1350°C . The result shows that the dielectric permittivity of BST-FN slightly increased with temperature, the loss tangent was higher than 0.3 at low frequency where x is higher than 0.1 .

Acknowledgments

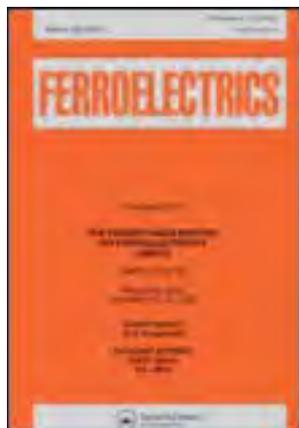
The authors would like to thank the Thailand Research Fund, the National Research University Project under Thailand's office of the Higher Education Commission, National Metal and Materials Technology Center (MTEC) and Faculty of Science, Chiang Mai University for financial support.

References

1. M. Yokosuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 5338 (1995).
2. K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, and N. M. Masaki, *J. Solid State Chem.* **154**, 591 (2000).
3. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.* **93**, 4130 (2003).
4. S. Saha and T. P. Sinha, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 249 (2002).
5. S. Saha and T. P. Sinha, *Phys. Rev. B* **65**, 134103 (2002).

6. U. Intatha, S. Eitssayeam, K. Pengpat, K. J. D. MacKenzie, and T. Tunkasiri, *Mater. Lett.* **61**, 196 (2007).
7. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, *Curr. Appl. Phys.* **10**, 21 (2010).
8. X. Wei and X. Yao, *Mater. Sci. Eng. B* **99**, 74 (2003).
9. S. Yun, X. Wang, B. Li, and D. Xu, *Solid State Comm.* **143**, 461 (2007).
10. K. Singh, S. A. Band, and W. K. Kinge, *Ferroelectrics* **306**, 179 (2004).
11. S. B. Majumdar, D. Bhattacharyya, R. S. Katiyar, A. Manivannan, P. Dutta, and M. S. Seehra, *J. Appl. Phys.* **99**, 024108 (2006).

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 25 June 2012, At: 22:40
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>

Preparation and Electrical Properties of (1-x)Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{0.8}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{0.2}]O₃-xBiZn_{0.5}Ti Ceramics

Sukum Eitssayeam^a, Uraiwan Inthata^b, Krit Sujarittangtum^a,
Suchittra Inthong^a, Piewpan Parjansri^a, Kamonpan Pengpat^a,
Gobwute Rujijanagul^a & Tawee Tunkasiri^{a,b}

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

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

Available online: 27 Jun 2011

To cite this article: Sukum Eitssayeam, Uraiwan Inthata, Krit Sujarittangtum, Suchittra Inthong, Piewpan Parjansri, Kamonpan Pengpat, Gobwute Rujijanagul & Tawee Tunkasiri (2011): Preparation and Electrical Properties of (1-x)Ba_{0.9}Sr_{0.1}[Ti_{0.8}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{0.2}]O₃-xBiZn_{0.5}Ti_{0.5}O₃ Ceramics, *Ferroelectrics*, 415:1, 170-175

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2011.577390>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

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.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Preparation and Electrical Properties of $(1-x)\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{0.8}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.2}]$ $\text{O}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ Ceramics

SUKUM EITSSAYEAM,^{1,*} URAIWAN INTHATA,²
KRIT SUJARITTANGTUM,¹ SUCHITTRA INTHONG,¹
PIEWPAN PARJANSRI,¹ KAMONPAN PENGPAT,¹
GOBWUTE RUJIJANAGUL,¹ AND TAWEE TUNKASIRI^{1,2}

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

²School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57100, Thailand

The $(1-x)\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{0.8}(\text{Fe}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.2}]\text{O}_3-x\text{BiZn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ solid solution ceramics were synthesized via a solid-state reaction method where $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ and 0.10 . The structural and electrical properties of these ceramics system were investigated as a function of the BZT content by X-ray diffraction (XRD) and dielectric measurement techniques. The XRD analysis demonstrated that with increasing BZT content in $(1-x)\text{BSTFN}-x\text{BZT}$, the structural change occurred from the rhombohedral to the tetragonal phase at room temperature. Changes in the dielectric behavior were found to depend on the BZT content.

Keywords Lead-free piezoelectric; phase transition; barium strontium titanate; barium iron niobate; bismuth zinc titanate

Introduction

Complex perovskite piezoelectric ceramics have been widely used for various electronic applications, such as capacitors, sensors, actuators and transducers because of their excellent dielectric and ferroelectric properties. However, the most of commercial piezoelectric ceramics are containing with lead compound for example, lead titanate, lead zirconate titanate and lead magnesium niobate. Due to environment concern, lead free piezoelectric ceramics received much attention over the few years. Barium strontium titanate ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ or BST) is a solid solution between barium titanate and strontium titanate. Barium titanate is ferroelectric material with a curie temperature of 120°C , while strontium titanate is a paraelectric material at room temperature [1]. The ferroelectric transition temperature of BST can be changed by varying the Ba/Sr ratio. Solid solutions with $x = 0.2$ to 0.5 are normally used to shift the transition temperature to, or just below, room temperature. These materials have unique combination of large dielectric constant, high tenability, low dc leakage, low loss tangent, and stable operation at high temperature [2, 3].

Received June 20, 2010; in final form July 10, 2010.

*Corresponding author. E-mail: sukum99@yahoo.com

High dielectric constant (ϵ_r) has been reported for complex perovskite $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BFN). For instance, several researchers, such as Chung *et al.* [4], Wang *et al.* [5], Raevskite *et al.* [6], Saha and Sinha [7], Intatha [8, 9] have reported that the BFN-based electroceramics exhibit a relaxor behavior by showing very attractive dielectric and electrical properties over a wide range of temperatures. Recently, Bochenek *et al.* [10] has reported that BFN ceramics has both ferroelectric and magnetic properties like $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics. However, high $\tan \delta$ still was the main problem of BFN.

Bismuth zinc titanate [$\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$; BZT] is a new lead-free polar compound with a calculated ionic polarization of over $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, the largest calculated point-charge polarization of any previously reported Pb or Bi-based perovskite [11]. However, BZT is unstable in its pure form and can only be stabilized under high pressures or in solid solutions with other perovskite end members [12]. Recently, it was shown that the addition of BZT is effective in enhancing the tetragonality and increasing the transition temperature of PbTiO_3 ceramics [13, 14].

An aim of this work was to find the new lead free piezoelectric system and improve the dielectric properties of lead free piezoelectric ceramics BST by study the solid solution of $(1-x)[\text{BST-BFN}]-xBZT$ ceramics. The small amount of BZT was used to partially substitute BST-BFN. The influence of BZT addition in the phase transition and morphologies of BST-BFN ceramics was investigated. This work may provide an alternative approach for the development of lead free piezoelectric ceramics.

Experimental Procedure

In this study, the ceramics in system of $(1-x)\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{0.8}(\text{Fe}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.2}]\text{O}_3-x\text{BiZn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ were synthesized by the conventional mixed oxide method. Reagent grade of metal oxide powders were used in this work, where $x = 0.02-0.10$. The starting powders were ball-milled for 24 h. The mixed powders were then calcined at 1200°C for 2 h with heating and cooling rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Subsequently, the calcined powders were pressed into disc shape and sintered at 1350°C for 2 h with constant heating and cooling rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Phase formation of the samples was studied by an X-ray diffraction (XRD) technique (Philips X-ray diffractometer). For electrical properties characterization, the sintered samples were ground to obtain parallel faces, and the faces were then coated with silver as electrodes. The dielectric constants and dielectric loss of the sintered ceramics were measured as a function of temperature with an automated dielectric measurement system. The system consists of a LCR-meter and environment controlled chamber, both temperature and dielectric properties were measured and recorded by a computer.

Results and Discussions

The $(1-x)\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}[\text{Ti}_{0.8}(\text{Fe}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.2}]\text{O}_3-x\text{BiZn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ ($(1-x)\text{BSTFN}-xBZT$) ceramics when $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ and 0.10 were calcined at 1200°C and sintered at 1350°C . Figure 1 shows the relationship of density and shrinkage against x content of the ceramic sample in $(1-x)\text{BSTFN}-xBZT$ system. These results showed that the maximum density increased amount of BZT was added. Maximum density of $(1-x)\text{BSTFN}-xBZT$ was found at $x = 0.10$. These is 97.8% consistent with previous reported [13, 14]. In the same way, phase evolution of $(1-x)\text{BSTFN}-xBZT$ ceramics of each x content was investigated by XRD techniques. Figure 2. shows the X-ray diffractograms. The XRD results was refined by Reitveld method base on three structure of tetragonal, rhombohedral, and cubic

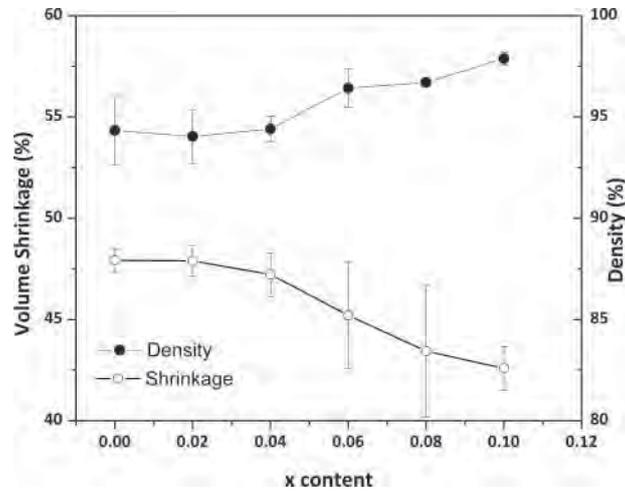


Figure 1. Shows the effect of composition on the density and volume shrinkage of ceramics.

phase. The peaks were analyzed according to the Inorganic Crystal Structure Database. The results indicated that change of crystal structure occurred as a function of $(1-x)\text{BSTFN}-x\text{BZT}$ compositions. Rhombohedral phase appeared as $x = 0.00$. Mixed tetragonal and rhombohedral phases began to occur at $x = 0.02$ and gradually transforms to tetragonal phase when x content increasing, as can be seen at (002) and (200) peaks. The lattice parameters of the two co-existing ferroelectric phases in the ceramics were calculated by the refinement method. The cell parameters and tetragonality (c/a) obtained for each $(1-x)\text{BSTFN}-x\text{BZT}$ composition is given in Fig. 3. The result of the cell refinement showed that the $(1-x)\text{BSTFN}-x\text{BZT}$ system having BZT content in the range $x = 0.0$, where the ceramic has single phase rhombohedral symmetry, for higher x values, the cell parameters are dependent of the BZT content. The value of the c/a parameter increased from 1.000 to 1.006 when the BZT content increased from $x = 0.0$ to 0.10. At higher x values the parameter (a) of the rhombohedral $(1-x)\text{BSTFN}-x\text{BZT}$ phase slightly decreased.

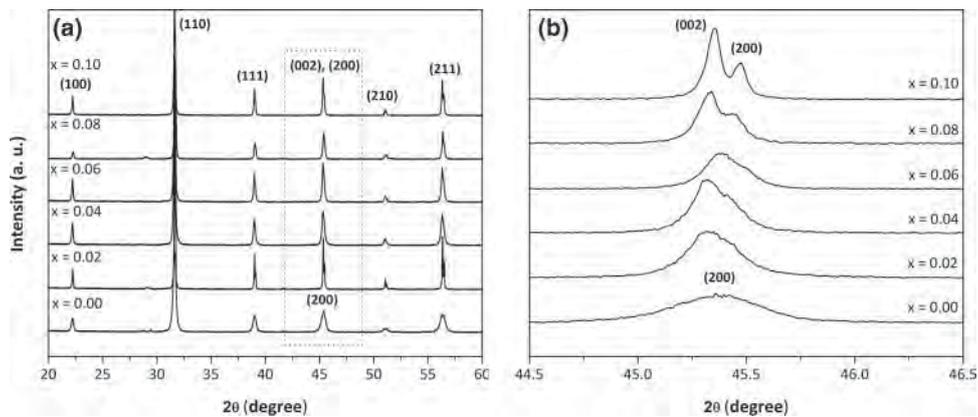


Figure 2. X-ray patterns of $(1-x)\text{BSTFN}-x\text{BZT}$ ceramic.

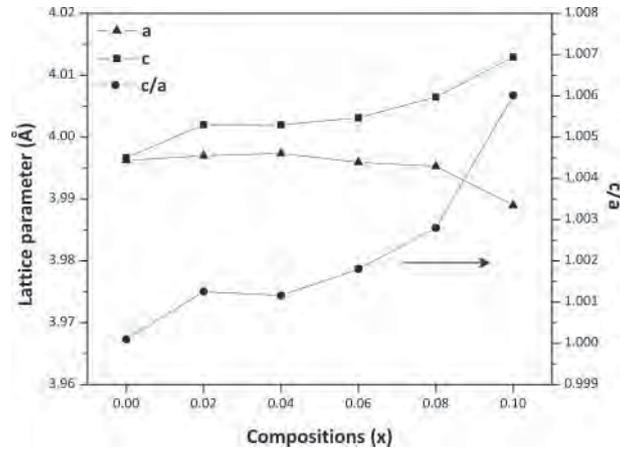


Figure 3. Lattices parameter of (1-x)BSTFN-xBZT system.

The dielectric constant at room temperature of the (1-x)BSTFN-xBZT ceramics are shown in Table 1. The dielectric constant at room temperature decreased with increasing BZT content up to $x = 0.04$. After that the dielectric constant increased drastically. The maximum dielectric constant was 5947 at composition $x = 0.04$. The variation of dielectric constant and dielectric loss as a function of temperature is shown in Fig. 4(a) and (b) respectively, for various x contents. The results indicated that the $\tan \delta$ values were below 2 from room temperature to 450°C, beyond such temperature, higher $\tan \delta$ values were obtained. The dielectric constant of (1-x)BSTFN-xBZT ceramics increased with increasing temperature and BZT content and became broad curve from $x = 0.02$ onward. In normal dielectrics, the dielectric constant increases with temperature monotonically while in ferroelectrics a sharp peak is observed at the transition temperature. However, in the case of relaxor ferroelectrics a broad peak in the permittivity vs. temperature plot, with large frequency dispersion is observed. This broad anomaly known as a diffuse phase transition is believed to occur due to the dynamics of the polar domains in the relaxor material [15]. This anomaly is also seen in the temperature dependence of the dielectric loss. The systematic increase in dielectric constant with BZT content is likely to be due to the increase in conductivity of the samples. It is possible that the concentration of Fe²⁺ ions in the sintered BSTFN ceramics could be highly sensitive to sintering temperature. As is widely known, the co-existence of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions on equivalent crystallographic sites can

Table 1
The dielectric properties of (1-x)BSTFN-xBZT ceramic at room temperature.

x content	Dielectric constant (1 kHz)	$\tan \delta$ (1 kHz)
0.02	5417	0.412
0.04	5947	0.731
0.06	4105	1.022
0.08	2151	2.259
0.10	3277	1.632

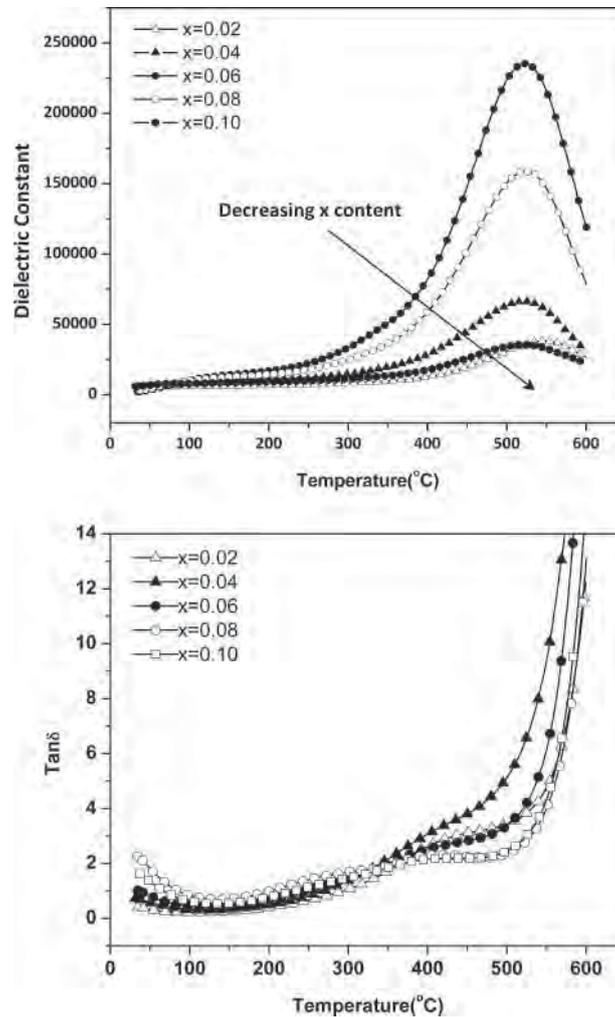


Figure 4. The relationship between dielectric properties and temperature.

frequently give rise to an electronhopping type of conduction mechanism, which, owing to finite hopping (or jump) probabilities, tends to come into effect at lower frequencies [9].

Conclusions

The effect of BZT on the structure and dielectric of $(1-x)\text{BSTFN}-x\text{BZT}$ system was investigated for various chemical compositions. The $(1-x)\text{BSTFN}-x\text{BZT}$ (when $x = 0.02$ to 0.10) ceramics are prepared by a mixed oxide method. Lattice parameters of the tetragonal phase and rhombohedral phase were found to vary with chemical composition. The evolution of the tetragonal phase, $(200)/(002)$ transformed to a single peak (200) which indicating rhombohedral symmetry with decreasing BZT content. The result shown that the dielectric properties of $(1-x)\text{BSTFN}-x\text{BZT}$ ceramics depend on composition. The

broadness of dielectric constant peak increased and maximum dielectric constant decreased with BZT content.

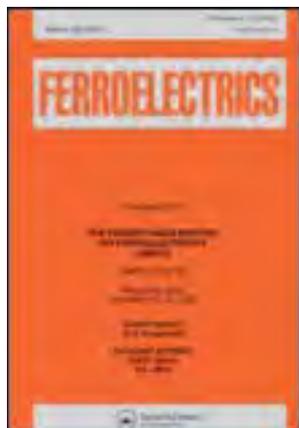
Acknowledgment

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF), the National Research University Project under Thailand's office of the Higher Education Commission, and faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand. Finally, the authors would like to express their thanks to Scientific and Technological Instrument Center, Mae Fah Luang University for providing important facilities using in this project.

References

1. I. A. Souza, A. Z. Simoes, S. Cava, L. S. Cavalcante, M. Cilense, E. Longo, and J. A. Varel, *J. Solid State Chem.* **179**, 2972 (2006).
2. L. Mitoseriu, L. Stoleriu, M. Viviani, D. Piazza, M. T. Buscaglia, R. Calderone, V. Buscaglia, A. Stancu, P. Nanni, and C. Galassi, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 2915 (2006).
3. S. Maensiri, W. Nuansing, J. Klinkaewnarong, P. Laokul, and J. Khemprasit, *J. Colloid Interface Sci.* **297**, 578 (2006).
4. C. Y. Chung, Y. H. Chang, and G. J. Chen, *J. App. Phys.* **96**, 6624 (2004).
5. Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, and X. Q. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 022904 (2007).
6. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.* **93**, 4130 (2003).
7. S. Saha and T. P. Sinha, *Phys. Rev. B*, **65**, 1341031 (2002).
8. U. Intatha, S. Eitssayeam, K. Pengpat, K. J. D. MacKenzie, and T. Tunkasiri, *Matter. Lett.* **61**, 196 (2007).
9. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, *Curr. Appl. Phys.* **10**, 21 (2010).
10. D. Bochenek, Z. Surowiak, and J. Poltiero-vejpravova, *J. Alloys Compd.* **487**, 572 (2009).
11. M. R. Suhomel, A. M. Fogg, M. Allix, H. Niu, J. B. Claridge, and M. J. Rosseinsky, *Chem. Mater.* **18**, 4987 (2006).
12. M. R. Suhomel and P. K. Davids, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 262905 (2005).
13. C. -C. Huang, D. P. Cann, X. Tan, and N. Vittayakorn, *J. Appl. Phys.* **102**, 044103 (2007).
14. M. Sutapun, C. C. Huang, D. P. Cann, and N. Vittayakorn, *J. Alloys Compd.* **479**, 462 (2009).
15. R. Mani, S. N. Achary, K. R. Chakraborty, S. K. Deshpande, J. E. Joy, A. Nag, J. Gopalakrishnan, and A. K. Tyagi, *J. Solid State Comm.* **183**, 1380 (2010).

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 25 June 2012, At: 21:49
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>

Effects of Annealing Time on Ferroelectric and Piezoelectric Properties of B₂O₃ Doped Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O₃ Ceramics

Parkpoom Jarupoom^a, Tawee Tunkasiri^{a b c}, Kamonpan Pengpat^{a b}, Sukum Eitssayeam^{a b} & Gobwute Rujijanagu^a

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

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

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

Available online: 27 Jun 2011

To cite this article: Parkpoom Jarupoom, Tawee Tunkasiri, Kamonpan Pengpat, Sukum Eitssayeam & Gobwute Rujijanagu (2011): Effects of Annealing Time on Ferroelectric and Piezoelectric Properties of B₂O₃ Doped Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O₃ Ceramics, *Ferroelectrics*, 415:1, 88-93

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2011.577376>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

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.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Effects of Annealing Time on Ferroelectric and Piezoelectric Properties of B₂O₃ Doped Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O₃ Ceramics

PARKPOOM JARUPOOM,¹ TAWEE TUNKASIRI,^{1,2,3}
KAMONPAN PENGPAT,^{1,2} SUKUM EITSSAYEAM,^{1,2}
AND GOBWUTE RUJJANAGU^{1,*}

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

²Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

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

The method of thermal annealing was applied to B₂O₃ doped BaZr_{0.07}Ti_{0.93}O₃ ceramics. The modified ceramics were prepared via a solid state reaction method. The samples were sintered at 1250°C for 2 h, and then followed by the thermal annealing at 1000°C for 4–16 h to improve their electrical properties. The ferroelectric properties were slightly decreased. However, an enhancement of piezoelectric properties was observed after annealing, especially for 8 h annealing. The results were discussion in term of composition variation after annealing.

Keywords Ferroelectric properties; piezoelectric properties; annealing

Introduction

It is known that Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) is one of the most widely used ceramics in many electronic devices due to their superior electrical properties such as piezoelectric and ferroelectric properties. Unfortunately, they are not environmentally friendly due to the toxicity of lead oxide, caused by lead loss at high temperature of processing. Thus, the search for alternative lead-free piezoelectric and ceramics has been an interesting area of research as a replacement for lead-based ceramics such as PZT. Recently, barium zirconium titanate (BZT) was proposed as an interesting lead-free piezoelectric and ferroelectric material [1–5]. The BZT with the formula Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ can be formed by substitution of Zr ions at the Ti site (B-site) in the BaTiO₃ lattice [2]. However, the sintering temperature of BZT is quite high. Therefore, it is interesting to lower the sintering of BZT by adding some sintering aid such as B₂O₃ [6, 7]. In the past, many workers have focused on decreasing the sintering temperature and improving the electrical properties of BaTiO₃ and modified BaTiO₃ by adding some sintering aids. Properties of B₂O₃ doped BaTiO₃ has been reported by Qi *et al.* [7]. Electrical properties B₂O₃ doped BaTiO₃ were found to improve after

Received June 20, 2010; in final form July 10, 2010.

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

dopping. However, it is believed that heterogeneity in composition and microstructure still occurred after sintering. To ameliorate this effect, post sintered annealing is effective in decreasing heterogeneity in composition and microstructure as a result in further optimizing the electrical-properties [8, 9]. In this work, the method of thermal annealing was applied to B₂O₃ doped BZT ceramics. Effects of annealing time on the ferroelectric and piezoelectric properties of the ceramics were investigated.

Experimental Procedure

BZT powders with a stoichiometric composition of Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O₃ were prepared using a solid-state reaction method. Reagent grade of BaCO₃, ZrO₂ and TiO₂ were used as starting powders. The starting powders were mixed then calcined for 2 h at 1200°C. B₂O₃ (1 wt.%) was added and mixed to the calcine powder. The obtained powder was pressed at into cylindrical pellets. The green pellets were sintered at temperatures ranging from 1150–1300°C for 2 h. The densest ceramics were annealed at 1000°C for 4–16 h. Phase formation was characterized by X-ray diffraction analysis (XRD). The densities of the samples were measured using the Archimedes method. Microstructural evolution was investigated using a scanning electron microscopy Piezoelectric measurements were carried out using an impedance analyzer. P-E ferroelectric loop was determined using a Sawyer Tower circuit.

Results and Discussion

In order to find the optimum conditions for producing the modified BZT ceramics with the maximum densification, the modified BZT ceramics were sintered at various temperatures ranging from 1150–1300°C for 2 h. The ceramic with a maximum density value of about 5.660 g/cm³ was obtained from sintering at 1250°C, for the annealing process. Fig. 1 shows the density values as a function of annealing time. The density value increases from 5.660 g/cm³ for the as-sintered sample to 5.710 g/cm³ for the 8 h annealing sample, and then slightly decreases to 5.695 g/cm³ for the 16 h sample. The shrinkage profile which is also shown in Fig. 1 exhibits a slight increase from 13.10% for the as-sintered sample to 13.74% for the 16 h sample. This result suggests that sintering was nearly complete when the sample was sintered at 1250°C for 2 h and the longer annealing time allowed the sintering process to continue until the process was completely finished [10].

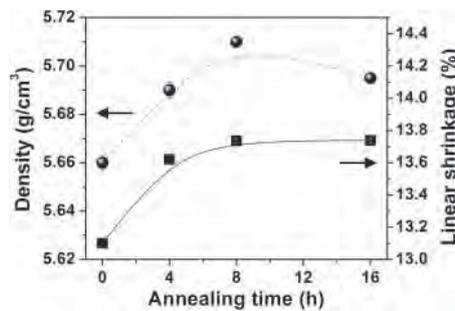


Figure 1. Density and linear shrinkage as a function of annealing time for the modified BZT ceramics.

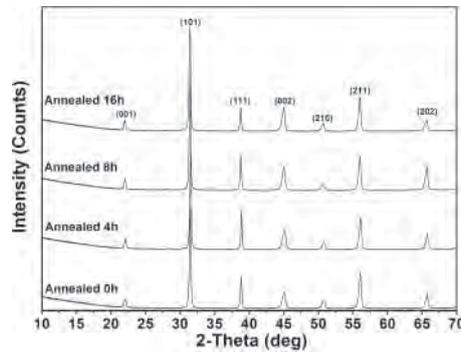


Figure 2. Room temperature XRD patterns of as-sintered and annealed ceramics.

Phase evolution in the as-sintered and annealed samples was investigated using XRD with the results illustrated in Fig. 2. The XRD results show that all samples exhibited a solid solution with a perovskite phase. All of diffraction peaks correspond to a pure BZT phase. Sharper and higher intensity in XRD peaks was observed for the 4 and 8 h samples. This implied a higher degree of crystallinity in these ceramics [11].

Polarization-electric field hysteresis measurements were performed at room temperature. Fig. 3 displayed the ferroelectric hysteresis loops (P-E loops) of the modified samples. All samples show a ferroelectric behavior. However, the hysteresis loop became slimmer after annealing. Values of remnant polarization (P_r) and the coercive field (E_c) as a function of annealing time are shown in Fig. 4. The values of P_r and E_c decrease from $8.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $2.7 \text{ kV}/\text{cm}$ for the as sintered sample to $9.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $1.9 \text{ kV}/\text{cm}$ for the 16 h sample, respectively. Further, the annealed samples exhibited unsaturated hysteresis loops. A previous work [12] suggested that the unsaturated hysteresis loop could be associated with a high leakage current. To check this possibility, the leakage current densities of the samples were determined. Fig. 5 illustrated a plot of leakage current density as a function of applied voltage and annealing time. Higher leakage current densities were found for the longer annealed samples, as expected. This result may be due to a formation of oxygen vacancies which occur for the longer annealing [13].

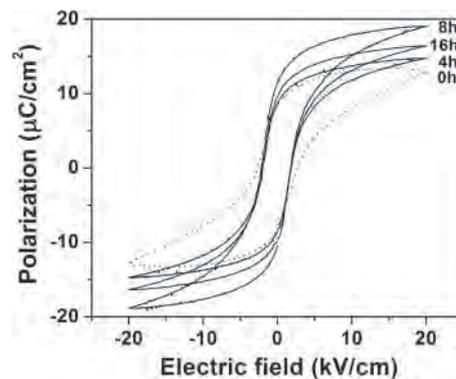


Figure 3. Polarization vs. electrical field of the modified BZT ceramics annealed at various annealing times.

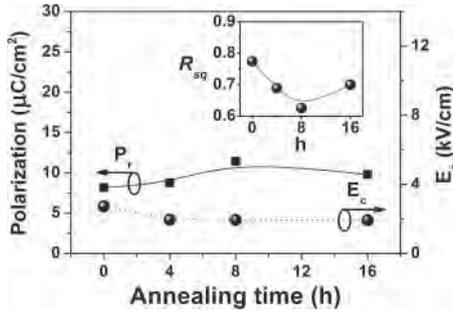


Figure 4. Variation of remnant polarization P_r and coercive field E_c modified BZT annealed at various times. Inset shows value of R_{sq} versus annealing time.

To check the quantification of changes in the hysteresis behavior, a parameter called squareness (R_{sq}) was determined following expression [14]:

$$R_{sq} = \frac{P_r}{P_s} + \frac{P_{1.1Ec}}{P_r} \tag{1}$$

where $P_{1.1Ec}$ is the polarization at an electric field equal to 1.1 times of the coercive field. The R_{sq} values as shown in the inset of Fig. 4 are in the range of ~ 0.6254 – 0.7743 . The slightly change in R_{sq} indicates that the quantification of hysteresis loop is slightly changed after annealing.

Figure 6 illustrated the values of the piezoelectric coefficient a function of annealing time. The piezoelectric coefficients were found to improve significantly after annealing. For the as sintered sample, the coefficient d_{33} was 278 pC/N. This value is close to the value reported previously [6]. The 8 h annealed sample has the maximum d_{33} value of 297 pC/N, which is considered as high value for lead-free piezoceramics [15, 16]. A plot of coefficient g_{33} versus annealing time is also shown in Fig. 6. The coefficient g_{33} was calculated as the following equation [17]:

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \tag{2}$$

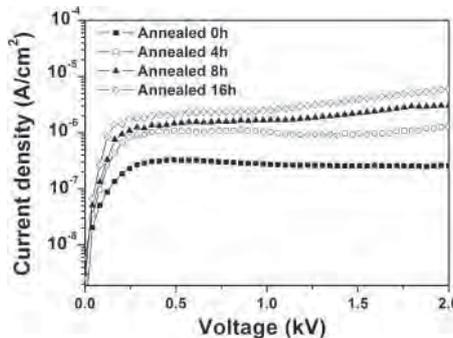


Figure 5. Current density vs. voltage of the modified ceramics annealed at various times.

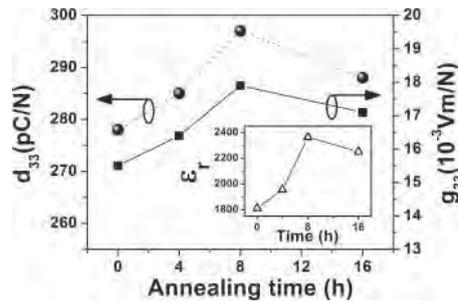


Figure 6. Piezoelectric coefficients of the modified BZT ceramics annealed at various times.

where ϵ_0 is permittivity of free space, ϵ_r is dielectric constant. The g_{33} value increased from 15.5×10^{-3} Vm/N for the as sintered sample to 17.9×10^{-3} Vm/N for the 8 h sample, and then decreased to 17.1×10^{-3} Vm/N for the 16 h sample. This trend matches that trend of the d_{33} value. Value of ϵ_r at room temperature as a function of annealing time is shown in the inset of Fig. 6. The trend of ϵ_r was consistent with the trends of d_{33} and g_{33} . Therefore, annealing also improved the dielectric behavior of the samples. Comparing Fig. 1 and Fig. 6, it can be seen that the density is an important factor in the higher piezoelectric and dielectric properties of the samples, i.e. higher density results in higher piezoelectric and dielectric properties.

Generally, ferroelectric domains are easier reorientation under applied electric field as results in a lower coercive field. Therefore, the increase in d_{33} value in the present work may be due to the low E_c value which enables an easier poling [18]. Further, grain size of the samples in this work was found to increase from $21.2 \mu\text{m}$ for the as sintered sample to $27.8 \mu\text{m}$ for the 16 h annealed sample. Therefore, the increase in d_{33} value in the present work can be linked to the low E_c value which in turn relates to the increase in poling efficiency. It is also believed that the increase in degree of crystallinity and chemical homogeneity in the annealed sample can also relate to the improvement. In the case 16 h annealing, however, the reduction density may cause a deterioration of the piezoelectric properties.

Based on the present data, the annealing is a simple and effective method for the improvement of the piezoelectric properties in the modified BZT ceramics. This method may assist to improve the properties of other BZT based ceramics.

Conclusions

The effects of annealing time on ferroelectric and piezoelectric properties of the modified BZT ceramics were investigated. The longer annealing time resulted in lower ferroelectric properties, but the optimum piezoelectric properties were achieved for 8 h annealing. These results suggested that thermal annealing is an effective and simple method to improve the piezoelectric properties of the modified BZT ceramics. It also may be a good method to enhance the electrical properties of other BZT based ceramics.

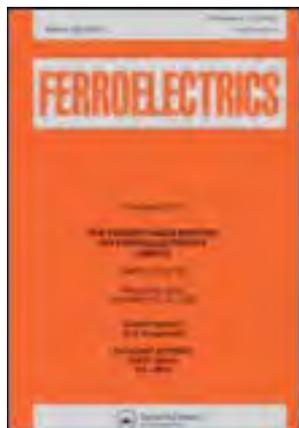
Acknowledgments

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF), The Royal Golden Jubilee Ph.D. Program, Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University, and The Office of the Higher Education Commission (OCHE) Thailand.

References

1. T. Maiti, R. Guo, and A. S. Bhalla, Structure-property phase diagram of $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ system. *Journal of the American Ceramic Society* **91**(6), 1769–1780 (2008).
2. N. Nanakorn, P. Jarupoom, N. Vaneesorn, and A. Thanaboonsombut, Dielectric and ferroelectric properties of $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ceramics. *Ceramics International* **34**, 779–782 (2008).
3. Y. Wang, L. Li, J. Qi, and Z. Gui, Ferroelectric characteristics of ytterbium-doped barium zirconium titanate ceramics. *Ceramics International* **28**, 657–661 (2002).
4. O. P. Thakur, C. Prakash, and A. R. James, Enhanced dielectric properties in modified barium titanate ceramics through improved processing. *Journal of Alloys and Compounds* **470**, 548–551 (2009).
5. Z. Yu, A. Chen, R. Guo, and A. S. Bhalla, Ferroelectric-relaxor behavior of $BaTi_{0.7}Zr_{0.3}O_3$ ceramics. *Journal of Applied Physics* **92**(5), 2655–2657 (2002).
6. Z. Yu, A. Chen, R. Guo, and A. S. Bhalla, Piezoelectric and strain properties of $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ceramics. *Journal of Applied Physics* **92**(3), 1489–1483 (2002).
7. Z. Yu, A. Chen, R. Guo, and A. S. Bhalla, Dielectric properties and high tunability of $BaTi_{0.7}Zr_{0.3}O_3$ ceramics under dc electric field. *Applied Physics Letters* **81**(7), 1285–1287 (2002).
8. N. Nanakorn, P. Jalupoom, N. Vaneesorn, and A. Thanaboonsombut, Dielectric and ferroelectric properties of $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ceramics. *Ceram. Int.* **34**, 779–782 (2008).
9. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, and D. P. Cann, The improvement in dielectric and ferroelectric performance of PZT-PZN ceramics by thermal treatment. *Current Applied Physics* **7**, 582–585 (2007).
10. S. Rhim, H. Bak, S. Hong, and O. Kim, Effects of heating rate on the sintering behavior and the dielectric properties of $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ ceramics prepared by boron-containing liquid-phase sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 3009–13 (2000).
11. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., Menlo Park, CA: Addison-Wesley; 1978.
12. S. K. Singh, K. Maruyama, and H. Ishiwara, Reduced leakage current in La and Ni co-doped $BiFeO_3$ thin films. *Applied Physics Letters* **91**(3), 1129–1132 (2007).
13. S. I. Jang and H. M. Jang, Leakage-current characteristics of sol-gel-derived $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST) thin. *Ceramics International* **26**, 421–425 (2000).
14. G. H. Haertling and W. J. Zimmer, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **45**, 1084 (1966).
15. Tadashi Takenaka and Hajime Nagata, Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **25**, 2693–2700 (2005).
16. R. Shrout and S. J. Zhang, Lead-free piezoelectric ceramics: alternatives for PZT? *Journal of Electroceramics* **19**, 111–124 (2007).
17. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics Materials, Properties, Applications*, Second ed., New York: J. Wiley and Sons; 2003.
18. Q. Xu, X. Chen, W. Chen, S. Chen, B. Kim, and J. Lee, Synthesis, ferroelectric and piezoelectric properties of some $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ system compositions. *Materials Letters* **59**, 2437–2441 (2005).
19. Q. Xu, X. Chen, W. Chen, S. Chen, B. Kim, and J. Lee, *Mater. Lett.* **59**, 2437 (2005).

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 25 June 2012, At: 21:50
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>

Effect of Vibro-Milling on Dielectric Properties of Barium Zirconium Titanate Ceramics

Chatchai Kruea-In^a, Sukum Eitssayeam^a, Kamonpan Pengpat^{a,b}, Tawee Tunkasirit^{a,c} & Gobwute Rujjanagul^{a,b}

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

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

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

Available online: 27 Jun 2011

To cite this article: Chatchai Kruea-In, Sukum Eitssayeam, Kamonpan Pengpat, Tawee Tunkasirit & Gobwute Rujjanagul (2011): Effect of Vibro-Milling on Dielectric Properties of Barium Zirconium Titanate Ceramics, *Ferroelectrics*, 415:1, 135-140

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2011.577384>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

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.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Effect of Vibro-Milling on Dielectric Properties of Barium Zirconium Titanate Ceramics

CHATCHAI KRUEA-IN,^{1,*} SUKUM EITSSAYEAM,¹
KAMONPAN PENGPAT,^{1,2} TAWEE TUNKASIRIT,^{1,3}
AND GOBWUTE RUJIANAGUL^{1,2}

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

²Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

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

Barium zirconium titanate powders were prepared by conventional ball milling and vibro-milling methods. Barium zirconium titanate ceramics were fabricated from the obtained powders. Properties of the ceramics were investigated. The vibro-milling ceramics showed a better dielectric constant and relative tunability. It is proposed that the better densification and degree of crystallinity for the vibro-milling ceramics are responsible for better ceramics properties.

Keywords Vibro-milling; Dielectric properties; Relative tunability

Introduction

Barium titanate (BaTiO_3) is a prototype of ferroelectric (FE) materials. This material has a perovskite ABO_3 structure. Because of its high dielectric constant, BaTiO_3 and BaTiO_3 based ceramics (modified BaTiO_3) are widely used as a capacitor [1–3]. BaTiO_3 -based ceramics are also used in several types of electrical devices, such as sensors and multilayer capacitors. It is reported that properties of BaTiO_3 and BaTiO_3 -based ceramics depended on many factors such as microstructures and dopants [1–3]. Therefore, many investigators have extensively studied the parameters that affected on the behaviors of the BaTiO_3 and BaTiO_3 -based ceramics. Furthermore, these materials contain no lead oxide therefore BaTiO_3 -based materials may be the promising candidates for environmental friendly ferroelectric or piezoelectric materials which are the currently interesting research topic [4, 5].

One of the most important BaTiO_3 -based ceramics is barium zirconate titanate ($\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$, BZT). However, pure BZT ceramics have lower electrical properties than many lead-based ceramics. Various approaches have been reported to improve the electrical properties where doping is one method used to obtain the high electric properties of these ceramics [6]. It was proposed that properties of BZT ceramics depend on its microstructure [6, 7] which can be controlled by processing. Many reports suggested that vibro-milling

Received June 20, 2010; in final form September 1, 2010.

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

method is an effective method to produce a fine grain ceramic powder, resulting in an improvement of ceramic properties [8]. In the present work, effects of vibro-milling on the microstructure and dielectric property of BZT ceramics were investigated. The result were discussed and compared to the ceramics prepared by a normal ball-milling method.

Experimental Setup

Metal Oxide of BaCO_3 , TiO_2 and ZrO_2 were used as the starting materials. The metal oxide powders were weighed based on the stoichiometric formula of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.23}\text{Ti}_{0.77})\text{O}_3$. The starting powders were mixed in isopropanol. Two milling process techniques, conventional ball-milling and vibro-milling methods, were performed in this experiment. The obtained products were dried, ground using a mortar and pestle and then sieved before calcining for 2 h at 1250°C , with a heating/cooling rate of $100^\circ\text{C}/\text{h}$. The calcine powders were mixed with 3 wt.% polyvinyl alcohol (PVA) binder. The obtained powders were pressed into disc-shape pellets with 10 mm in diameter. The green pellets were sintered at temperatures ranging from 1350°C to 1500°C for 2 h. Phase formation was characterized by X-ray diffraction analysis (XRD), using a diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation. The densities of the samples were measured using the Archimedes' method with distilled water as the media. For the electrical measurements, fired-on silver electrodes were applied to the pellets which had been ground to a thickness of 1.0 mm. Dielectric measurements were carried out using an impedance analyzer (HP 4192A LF) over the range of 1 kHz to 1 MHz and temperatures from -40 to 80°C .

Experimental Results

Results of XRD diffraction for the samples prepared by conventional and vibro-milling methods are shown in Fig. 1. The XRD result showed that both samples have a pure perovskite phase, i.e. there was no evidence of impurity product or raw materials in the XRD patterns of both samples. Sharper and higher intensity of most XRD diffraction peaks

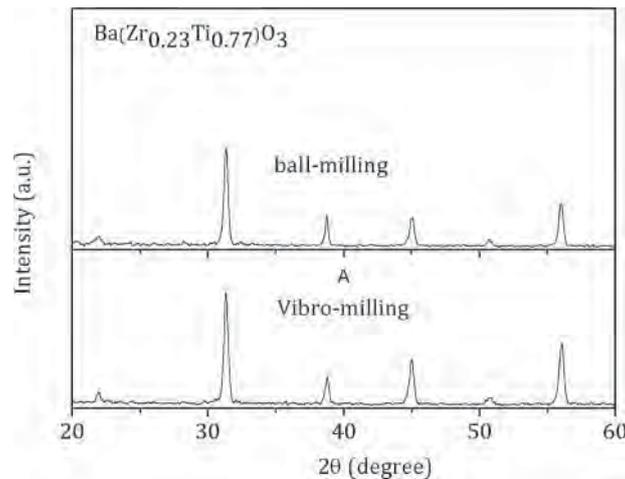


Figure 1. XRD patterns of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.23}\text{Ti}_{0.77})\text{O}_3$ ceramics prepared using the conventional ball-mill and vibro-milling methods.

were observed for the vibro-milling sample. The full width at half maximum (FWHM) of the (110) XRD peak for each sample was determined. In general, the degree of crystallinity can be related to the FWHM of the XRD peak. A lower FWHM value implies a higher degree of crystallinity. In this work, the FWHM was determined to be 0.3088 and 0.2727 degree for the conventional and vibro-milled samples, respectively. This suggests a higher degree of crystallinity for the vibro-milling sample. In addition, the density value for the vibro-milling sample was $5.964 \pm 0.018 \text{ g/cm}^3$ which was higher than that obtained from the conventional ball-mill sample ($5.887 \pm 0.022 \text{ g/cm}^3$).

The dielectric constant and loss tangent as a function of temperature of the materials are illustrated in Fig. 2. The temperature dependence of the dielectric constant depicts a weak relaxor behavior for both samples. The values of loss tangent were lower than 0.08, over the measurement temperatures, for both two samples. It should be noted that the vibro-milling samples had a higher dielectric maximum at the transition temperature ($T_m \sim 20^\circ\text{C}$) with maximum permittivity value of $\sim 14,600$ (at 10 kHz) while the conventional sample exhibited a rather lower dielectric maximum value ($\sim 11,200$ at $T_m \sim 20^\circ\text{C}$).

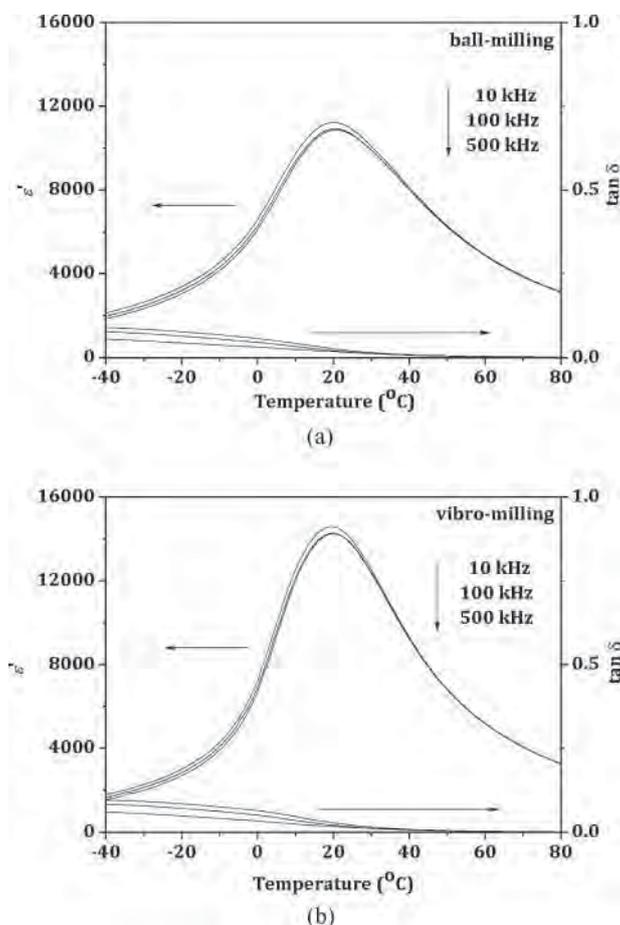


Figure 2. Dielectric properties versus temperature of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.23}\text{Ti}_{0.77})\text{O}_3$ ceramics at various frequencies, prepared by (a) conventional ball-mill and (b) vibro-milling methods.

For normal ferroelectric materials, the value of dielectric constant above T_m obeys the Curie–Weiss law. In case of relaxor ferroelectric materials, however, a simple quadratic law can be used to describe a second order relaxor ferroelectric, i.e. the ϵ_r versus T relationship follows a function with the additional variables γ and δ_γ [9, 10]

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon_r} = 1 + \frac{(T - T_m(f))^\gamma}{2\delta_\gamma^2} \quad (1)$$

where ϵ_m is the maximum dielectric constant, ϵ_r is the dielectric constant, γ is the degree of dielectric relaxation and δ_γ is the diffusiveness parameter of the relaxor ferroelectric [9, 10]. When $\gamma = 1$, Eq. (1) expresses Curie-Weiss behavior, while the equation for $\gamma = 2$ describes the ideal relaxor behavior with a quadratic dependence. The value of γ and δ_γ can be calculated from a plot of $\log(\frac{\epsilon_m}{\epsilon_r} - 1)$ versus $\log(T - T_m)$. The parameters δ_γ and γ were 16.98 ± 0.01 and 1.79 ± 0.01 for the conventionally milling sample and 14.28 ± 0.01 and 1.77 ± 0.01 for the vibro-milled samples, respectively. The higher δ_γ for the

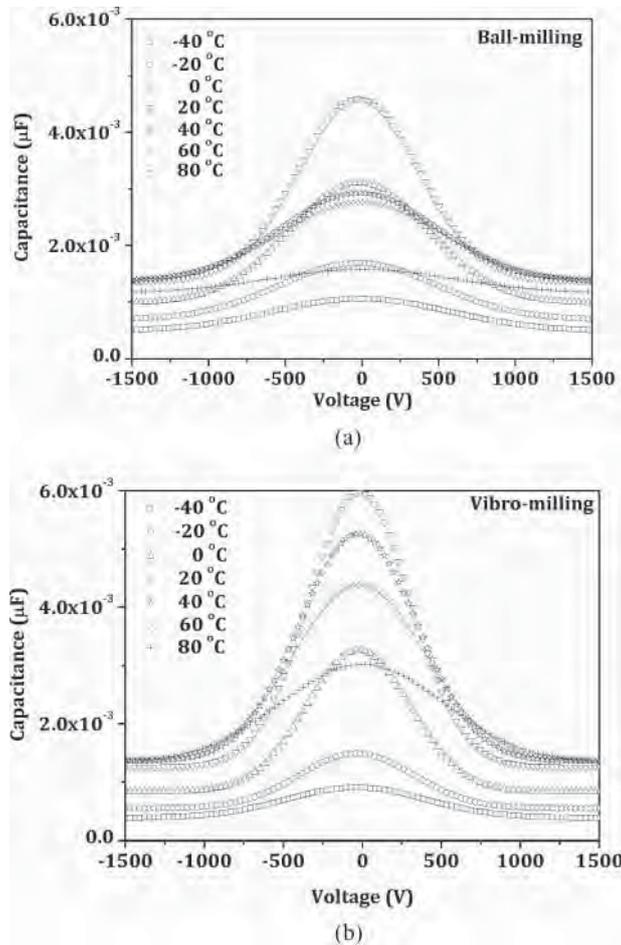


Figure 3. Capacitance as a function of applied voltage at various temperatures for $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.23}\text{Ti}_{0.77})\text{O}_3$ ceramics, prepared by (a) conventional ball-mill and (b) vibro-milling methods.

conventional samples indicates a more diffuse phase transition. In addition, the values of γ were unchanged, suggesting that the degree of dielectric relaxation was same for both samples.

Plots of capacitance as a function of applied voltage at various temperatures are displayed in Fig. 3. The measurement was conducted across the transition temperature, over the temperature range -40 to 80°C . Higher tunability was observed for the vibro-milling samples. Generally, the relative tunability (n_r) can also be defined as [11]:

$$n_r(\%) = \frac{C(0) - C(E)}{C(0)} \times 100 \tag{2}$$

where $C(0)$ and $C(E)$ are the capacitance at zero and the higher electric field, respectively. In this work, the $C(E)$ values were measured for applied voltages up to 1.5 kV. Plots of n_r versus temperature are shown in Fig. 4. The general trend indicates that vibro-milling sample exhibited a higher relative tunability through the measurement temperature. It should be noted that the relative tunability was higher at T_m for both samples. This feature was also observed in the work done by Tanmoy *et al.* [12].

Based on the results, the improvement of the dielectric properties in this work can be related to the better densification of the vibro-milling sample. Normally, high density of ceramics can reduce the effect of porosity on weakening dielectric constant. The lower density ceramics (the conventional ball-milling samples), normally have more open pores. Subsequently, their dielectric constants would be decreased. And the higher degree of crystallinity for the vibro-milling sample may be another reason of the improvement. The higher crystallinity ceramics show that they have lower defects in microstructure. In general, more defects in poor crystalline is a reason for decreasing of the dielectrics constant. The phenomena of higher dielectric constant with the higher crystallinity should be explained by the removal of the obstacles that prevent the growth of microscopic polar regions. Therefore, the vibro-milling method is a simple and effective method for fabrication of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.23}\text{Ti}_{0.77})\text{O}_3$ ceramics.

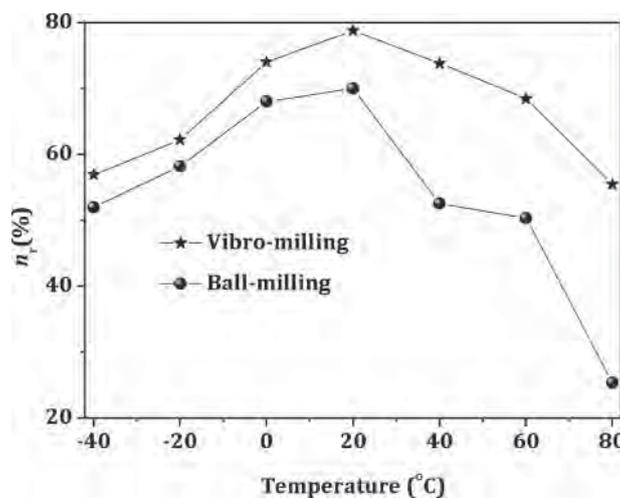


Figure 4. Relative tunability versus temperature for conventional milling and vibro-milling samples.

Conclusions

This work, we reported the properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.23}\text{Ti}_{0.77})\text{O}_3$ ceramics which their powders were prepared by conventional ball milling and vibro-milling method. The vibro-milling method produced a higher density and degree of crystallinity, comparing to the conventional sample. Further, the vibro-milling ceramics exhibited a higher dielectric constant (at T_m) and relative tunability. The better results for the vibro-milling sample were related to its densification and degree of crystallinity. The present result suggested that the vibro-milling method may be an effective method for fabrication of other ferroelectric lead free ceramics.

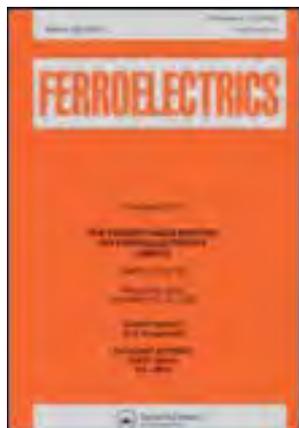
Acknowledgments

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

References

1. X. Wang, X. Deng, H. Wen, and L. Li, Phase transition and high dielectric constant of bulk dense nanograin barium titanate ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 162902-1–162902-3 (2006)
2. A. Feteira, D. C. Sinclair, I. M. Reaney, Y. Somiya, and M. T. Lanagan, BaTiO₃-Based Ceramics for Tunable Microwave Applications. *J. Am. Ceram. Soc.* **87**(6), 1082–1087 (2004).
3. T. Tsurumi, J. Li, T. Hoshina, H. Kakemoto, M. Nakada, and J. Aakeda, Ultrawide range dielectric spectroscopy of BaTiO₃-based perovskite dielectrics. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 182905-1–182905-3 (2007).
4. P. Jarupoom, K. Pengpat, N. Pisitpipathsin, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, and T. Tunkasiri, Development of electrical properties in lead-free bismuth sodium lanthanum titanate-barium titanate ceramic near the morphotropic phase boundary. *Curr. Appl. Phys.* **8**, 253–257 (2008).
5. K. Pengpat, S. Hanphimol, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, and T. Tunkasiri, Morphotropic phase boundary and electrical properties of lead-free bismuth sodium lanthanum titanate-barium titanate ceramics. *J. Electroceram.* **16**(4), 301–305 (2006).
6. P. Jarupoom, K. Pengpat, and G. Rujijanagul, Enhanced piezoelectric properties and lowered sintering temperature of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ by B₂O₃ addition. *Curr. Appl. Phys.* **10**, 557–560 (2010).
7. 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 (2005).
8. L. B. Kong, T. S. Zhang, J. Ma, and F. Boey, Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique. *Prog. Mater. Sci.* **53**, 207–322 (2008).
9. H. T. Martirena and J. C. Burfoot, Grain-size and pressure effects on the dielectric and piezoelectric properties of hot-pressed PZT-5. *Ferroelectrics.* **7**, 151–152 (1974).
10. K. Uchino and S. Nomura, Critical exponents of the Dielectric constants in diffused-phase-transition crystal. *Ferroelectrics Lett.* **44** 55–61 (1982).
11. H. N. Al-Shareef, D. Dimos, M. V. Raymond, and C. H. Mueller, Tunability and Calculation of the Dielectric Constant of Capacitor Structures with Interdigital Electrodes. *J. Electroceram.* **1:2**, 145–153 (1997).
12. M. Tanmoy, R. Guo, and A. S. Bahalla, Electric field dependent dielectric properties and high tenability of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ relaxor ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.* **89**(12), 122909-1–122909-3 (2006).

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 25 June 2012, At: 21:51
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 Characteristics and Tunability of Barium Zirconium Titanate Ceramics Prepared by Two-Step Sintering Method

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

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

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

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

Available online: 27 Jun 2011

To cite this article: Chatchai Kruea-In, Sukum Eitssayeam, Kamonpan Pengpat, Tawee Tunkasiri & Gobwute Rujijanagul (2011): Dielectric Characteristics and Tunability of Barium Zirconium Titanate Ceramics Prepared by Two-Step Sintering Method, *Ferroelectrics*, 415:1, 127-134

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2011.577383>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

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.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Dielectric Characteristics and Tunability of Barium Zirconium Titanate Ceramics Prepared by Two-Step Sintering Method

CHATCHAI KRUEA-IN,¹ SUKUM EITSSAYEAM,¹
KAMONPAN PENGPAT,^{1,2} TAWEE TUNKASIRI,^{1,2,3}
AND GOBWUTE RUJIANAGUL^{1,2,*}

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

²Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University,
Chiang Main 50200, Thailand

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

Barium zirconium titanate ceramics with a composition of $BaZr_{0.07}Ti_{0.93}O_3$ were synthesized using a modified two step sintering process and the dielectric and mechanical properties of the ceramics were investigated. The modified sintering helped to improve the sinterability of the samples resulting in a high ceramic density. Improvements in the dielectric constant, dielectric tunability and hardness values were also observed. The enhancements in dielectric and mechanical properties were directly related to the improvement in densification of the samples.

Keywords Two step sintering; dielectric property; mechanical properties

Introduction

In the recent years, several lead free piezoelectric ceramics including the $BaTiO_3$ -based ceramics, Bi-based perovskite, and alkaline niobate peroskites have received considerable attention from many researchers due to their high electrical performances as well as an environmentally friendly nature leading to their use as a replacement for lead-based ceramics such as $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) [1–3]. Among the $BaTiO_3$ -based ceramics, barium zirconium titanate ($BaZr_xTi_{1-x}O_3$, BZTs) ceramics are of particular importance for electronic devices and have been heavily investigated for many years [4–7]. The BZTs ceramics can be obtained by the substitution of Zr ions at the Ti site (B-site) of $BaTiO_3$ lattices. Phase transition temperatures of BZT ferroelectrics occur for rhombohedral to orthorhombic (T_3), orthorhombic to tetragonal (T_2), and tetragonal to cubic (T_c) phase transitions and are strongly dependent on Zr concentrations. Previous reports, the concentrations of Zr in range 0.065–0.085 exhibit the highest dielectrics constant at T_c ($\sim 100^\circ\text{C}$) and phase transition temperatures are T_3 , T_2 around 25°C , 68°C respectively [5]. This material has

Received June 20, 2010; in final form July 19, 2010.

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

a perovskite-type structure and beneficial electrical properties such as a large dielectric constant and high dielectric tunability [4, 7].

Recently, many authors have reported that properties of BZT ceramics can be improved using dopants [8, 9]. However, 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, 11]. The two-step sintering method is interesting because it can achieve a high ceramic density and produces small grains with low grain growth rate [11]. Generally, the two-steps sintering consists of two main firing steps i.e. firing until the ceramic has a density reaching >70% of the theoretical density(the first step) followed by firing at a temperature lower than the first step approximately 100–200°C at a suitable dwell time(second step). This method has been applied to some ferroelectric materials resulting in improved electrical properties [12]. For the BZT ceramics, it has been reported that the electrical properties depends on grain size [13]. Where a finer grains result in a lower dielectric constant and tunability. In this work, we modified the two steps sintering to synthesize $\text{BaZr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93}\text{O}_3$ ceramics which are in high dielectric constant range. For the modified sintering, sintering at $T_1 = 1450^\circ\text{C}$ for 2 h was performed to prevent the existence of fine grains. The ceramics were then fired at $T_2 = 1250^\circ\text{C}$ at various dwell times. The effects of dwell time at the second step of the sintering process on the ceramic properties were investigated. Investigation of a suitable dwell time condition for the two-step sintering method was carried out.

Experimental Setup

$\text{BaZr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93}\text{O}_3$ powder and ceramics were prepared using a conventional solid state reaction. High purity metal oxide of BaCO_3 , TiO_2 and ZrO_2 were used for the ceramic process. The powders were mixed and calcined at 1200°C for 2 h in air. The calcined powder were then pressed into pellets and sintered with the conventional and the two-step sintering processes. For the conventional method the ceramics were sintered at 1450°C for 2 h. For the two-step sintering, the samples were sintered at $T_1 = 1450^\circ\text{C}$ for 2 h and then fired at $T_2 = 1250^\circ\text{C}$ for 2–8 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. Phase formation was characterized by X-ray diffraction analysis (XRD), using a diffractometer with CuK_α radiation. The densities of the samples were measured using the Archimedes' method with distilled water as the media. The linear shrinkage was evaluated the dimension of samples from before and after sintering by standard test method ASTM designation: C 326-82. Microstructural evolution was investigated using a scanning electron microscope and the grain size was determined by using the intercept method. For the electrical measurements, silver electrodes were applied to the pellets which had been ground to a thickness of 1.0 mm. Dielectric measurements were carried out using an impedance analyzer (Agilent 4192A).

Experimental Results

The Results of the XRD examinations of the ceramic samples are shown in Fig. 1(a). Both the conventional and two step sintering methods produced a perovskite phase. The two steps sintering resulted in an increase of the intensity and a decrease of full width at half maximum (FWHM) of the XRD peaks. The XRD intensity of (111) peaks from various dwell time samples are shown in Fig. 1(b). Theirs FWHM are slightly decreasing, those

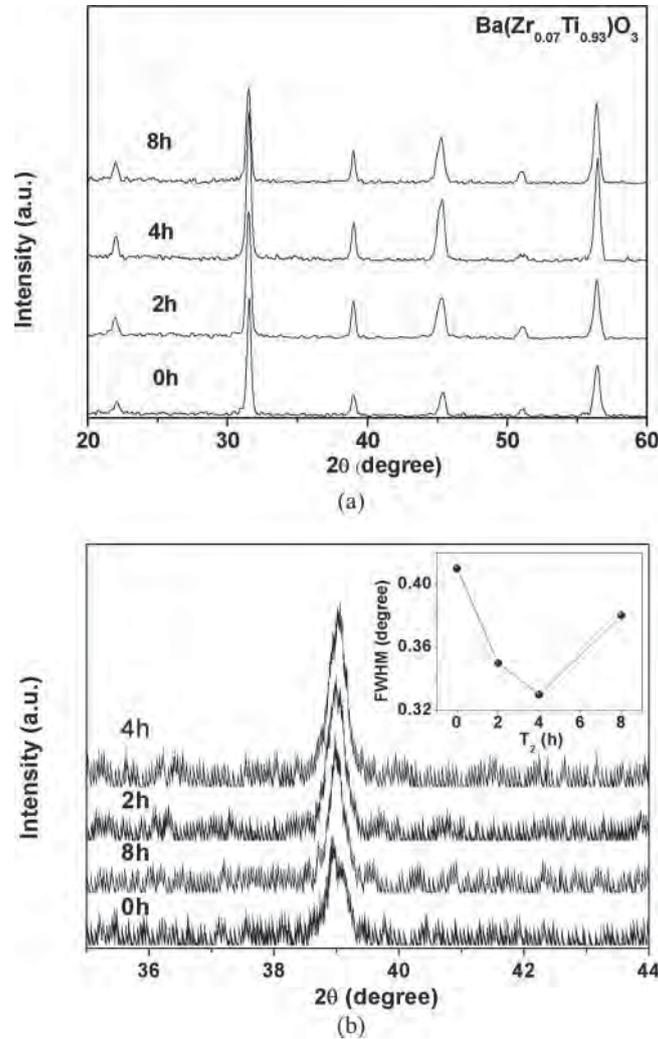


Figure 1. (a) XRD patterns of the samples for various dwell times at T_2 , and (b) XRD of (111) peak of the samples. Inset shows the FWHM depend on T_2

being 0.41, 0.35, 0.33 degree for the dwell time 0, 2, 4 h, respectively. However, the value of FWHM is 0.38 degree at dwell time 8 h. From FWHM evaluation, it indicates that the 4 h dwell time (the 4 h sample) has a minimum FWHM implying the highest degree of crystallinity among these samples, as mentioned by Cullity [14].

Density and shrinkage of the samples are shown in Fig. 2. The density increased from 5.71 g/cm^3 for the 0 h samples (dwell at T_2 for 0 h) to 5.83 g/cm^3 for 4 h samples then slightly decreased to 5.82 g/cm^3 for the 8 h samples. The linear shrinkage increased from 13.8% for the 0 h sample to 14.1% for the 8 h samples. These results reveal that densification of the ceramics could be improved using the modified two steps sintering. The microstructures of the selected ceramics are shown in Figs. 3(a) and (b). No fine grains were found for all samples. A slightly increase in grain size with the dwell time, suggests that grain growth

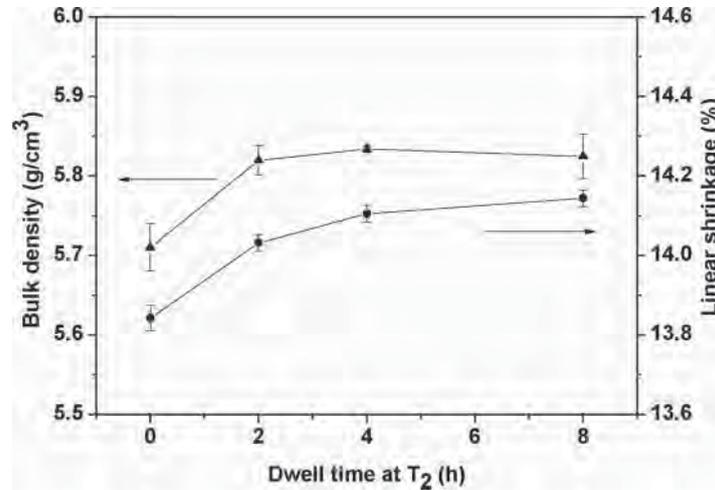


Figure 2. Density and linear shrinkage as a function of dwell time at T_2 .

rate is low. This is due to the effect of the low temperature at T_2 . Grain size as a function of the dwell time at T_2 is shown in Fig. 3 (c).

Figure 4 shows plots of the dielectric constant at room temperature as a function of frequency over a range of 100–1 MHz. An increase in dwell time at T_2 produced an enhancement of the dielectric constant. All samples exhibited a frequency independence of the dielectric constant over the frequency range 100–1 MHz. The maximum dielectric constant was recorded for the 4 h samples. The highest dielectric constant is most likely due to the higher density for the 4 h samples. Fig. 4 also shows loss tangent value as a function of frequency. The increase in the dwell time at T_2 has no effect on the loss tangent value, though it should be noted that all samples reveal low values of loss tangent. For the 4 h samples, the loss tangent values were less than 0.02 over the frequencies 100–1 MHz which are reasonably low and suitable for capacitor applications.

To study the dielectric tunability behavior, the dielectric constant under high applied electric field was determined. The dielectric tunability behavior of the samples is illustrated by the dielectric constant versus electric field curves at room temperature shown in Fig. 5. The dielectric tunability can be defined as the ratio of dielectric constant at zero field to its dielectric constant at an applied electric field (Eq. (1)) [15]. The relative tunability is defined as the ratio of the change in dielectric constant between the result after an electric field is applied to the dielectric constant at a zero field (Eq. (2)) [15].

$$n = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(E)} \quad (1)$$

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

where $\varepsilon(0)$ and $\varepsilon(E)$ are the dielectric constants at zero and the higher electric field, respectively. In this work, the $\varepsilon(E)$ values were measured at $E = 2.0$ kV/mm. A plot of n_r versus the dwell time at T_2 is displayed in Fig. 6. A high relative tunability was observed in the present material ($64.5 \leq n_r \leq 72.0\%$). The modified two steps sintering was also found to improve the tunability with a limit at the 4 h dwell time at T_2 . The tunability increased

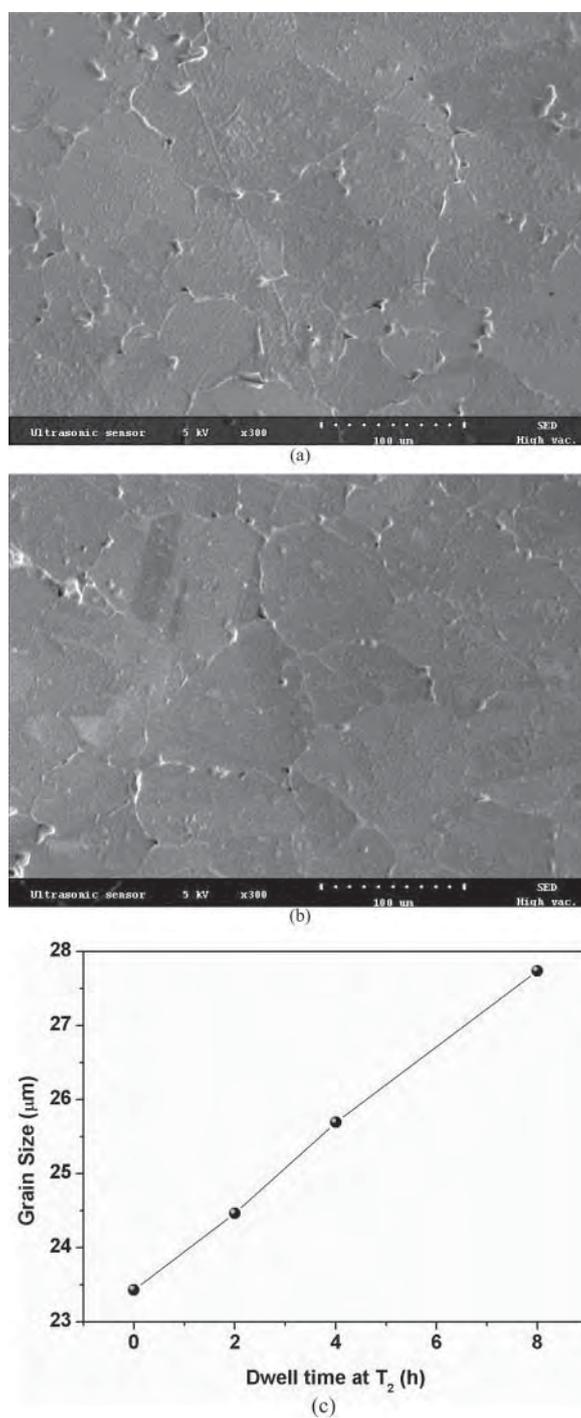


Figure 3. Microstructure of BZT07 ceramics fired at T_2 for (a) 0 h and (b) 4 h, respectively and (c) grain size as function of dwell time at T_2

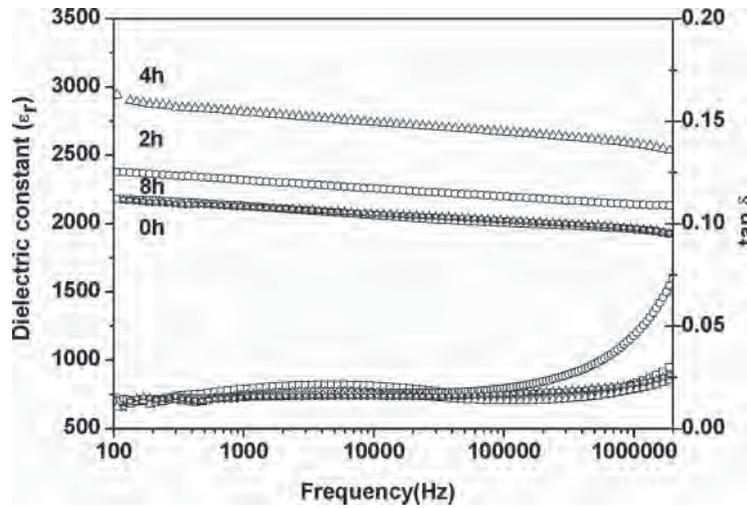


Figure 4. Dielectric and tangent loss ($\tan\delta$) at room temperature measured at various frequencies.

from 64.5% for the normal sample to 72.0% for the 4 h samples, and then decreased to 66.4% for the 8 h samples.

Venkatesh et al. proposed that tunability is proportional to the nonlinear coefficient β and to the square of the electric field (at low field) which can be written as [15]

$$n \approx 1 + 3\beta(\epsilon_o\epsilon(0))^3 E^2 \quad (3)$$

The parameter β is an important parameter for tunable applications, since it controls the tunability of the sample. Therefore, we can predict the tunability by using this parameter. The typical values for β depend on the materials. Such as $2.8 \times 10^9 \text{ J.C}^{-4} \text{ m}^{-5}$ to $4.6 \times 10^9 \text{ J.C}^{-4} \text{ m}^{-5}$ for potassium niobate tantalite sintered via hot press and cold press techniques

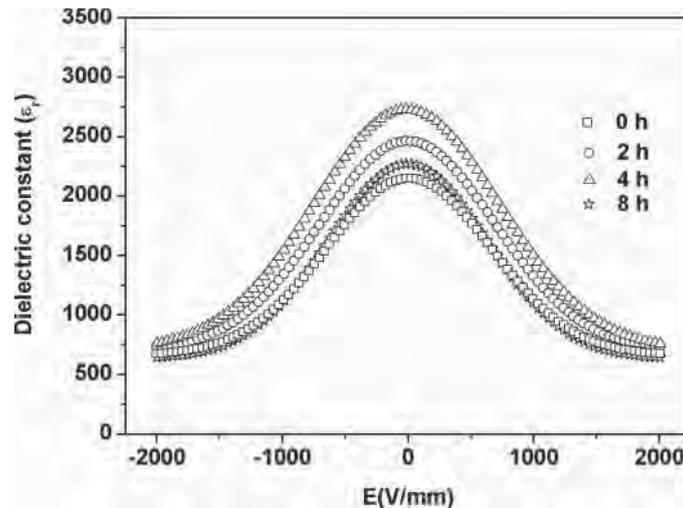


Figure 5. Dielectric constant-electric field curves at room temperature of the samples.

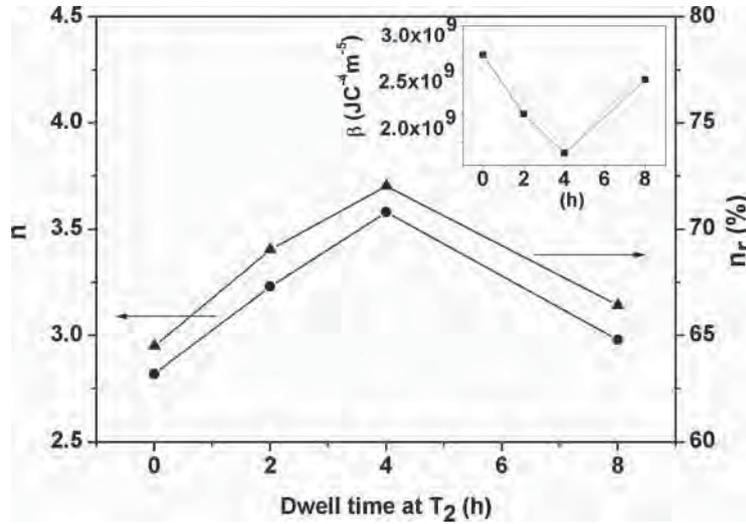


Figure 6. Tunability and relative tunability as a function of dwell time at T_2 of the samples. Inset shows the values nonlinear coefficient (β) as a function of T_2 .

respectively [15], and $13.4 \times 10^9 J.C^{-4} m^{-5}$ for potassium niobate [16]. The values of β of the samples are shown in the inset of Fig. 6. The value of β decreased from $2.75 \times 10^9 J.C^{-4} m^{-5}$ for the normal sample to $1.90 \times 10^9 J.C^{-4} m^{-5}$ for the 4 h two step samples, but increased to $2.53 \times 10^9 J.C^{-4} m^{-5}$ for the 8 h two step sample. This result suggests that this parameter can vary with processing parameter such as the dwell time at T_2 .

In this work, the mechanical hardness property was investigated because it is important from the application point of view since this determines how resistant the ceramic is to

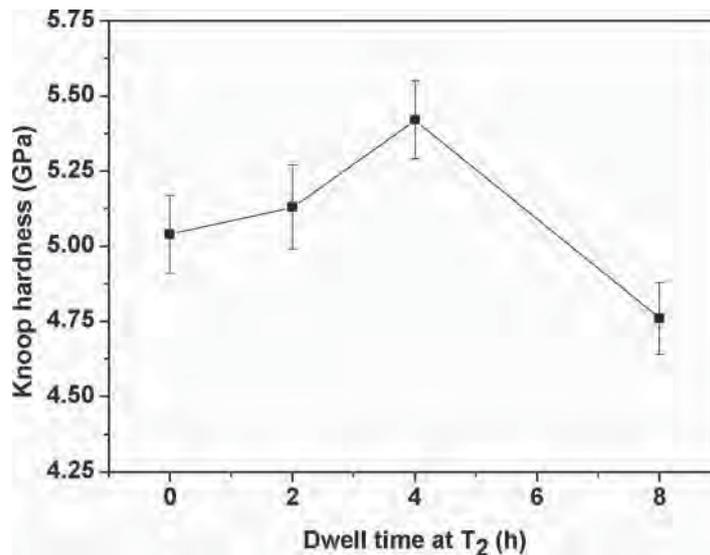


Figure 7. Knoop hardness versus dwell time at T_2 .

fracture or microcracking when they work under the large electric fields. The result of a Knoop hardness measurements is illustrated in Fig. 7. The Knoop hardness values increased with increasing dwell time up to 4 h and then decreased. The improvement in hardness value for the 2–4 h samples in the present work is most likely related to changes in density, i.e. the higher density results obtained from the higher hardness sample. However, coarser grain for the 8 h sample may result in the drop of hardness value [17].

Conclusions

Barium zirconium titanate ceramics were synthesized by the modified two steps sintering. By varying the dwell time at T_2 at the second step of the sintering, the optimum dwell time to obtain the improved dielectric and mechanical properties was found to be 4 h. It is proposed that the improvements in the measured properties are due to the modified two steps sintering process which produced a higher density ceramic. However, further refinements in the relationship between dwell time at T_1 and the temperature T_2 should be attempted to clarify these results over a broader range of parameters.

Acknowledgments

The authors would like to express their sincere thanks to financial support from the Thailand Research Fund (TRF), National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Faculty of Science and Graduate school, Chiang Mai University and The Office of the Higher Education Commission (OHEC) Thailand.

References

1. H. Nagata, T. Shinya, Y. Hiruma, T. Takennaka, I. Sakaguchi, and H. Haneda, *Ceram. Trans.* **167**, 213 (2004).
2. K. Matsumoto, Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, *Ferroelectrics* **358**, 169 (2007)
3. T. Tsurumi, J. Li, T. Hoshina, H. Kakemoto, M. Nakada, and J. Akeda, *Appl. Phys Lett.* **91**, 182905–1 (2007).
4. Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A. S. Bhalla, *Mater. Lett.* **61**, 326 (2007)
5. Z. Yu, R. Guo, and A. S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* **88**, 410 (2000)
6. R.-H. Liang, X.-L. Dong, Y. Chen, F. Cao, and Y.-L. Wang, *Ceramics International.* **33**, 957 (2007).
7. A. Dixit, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, and A. S. Bhalla, *Ferroelectr. Lett.* **32**, 131 (2005).
8. W. Cao, J. Xiong, and J. Sun, *Mater. Chem. and Phys.* **106**, 338 (2007).
9. P. Jarupoom, K. Pengpat, and G. Rujijanagul, *Curr. Appl. Phys.* **10**, 557 (2010).
10. X. Wang, B. Li, X. Li, L. Li, and Z. Gui, *Integrated Ferroelectrics.* **61**, 173 (2004).
11. X. H. Wang, X. Y. Deng, H. Zhou, L. T. Li, and I. W. Chen, *J. Electroceram.* **21**, 230 (2008).
12. H. T. Kim and Y. H. Han, *Ceram. Int.* **30**, 1719–1723 (2004)
13. X. G. Tang, J. Wang, X. X. Wang, and H. L. W. Chan, *Solid State Commun.* **131**, 163 (2005).
14. B. D. Cullity, *Elements of X-RAY DIFFRACTION* (Addison-Wesley Publishing company, Inc. USA. 1978), pp. 99–106.
15. J. Venkatesh, V. Sherman, and N. Setter, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**(12), 3397 (2005).
16. F. Kremer and A. Schonhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy* (Springer Verlag, Berlin. 2003), pp. 87–91.
17. X. Y. Deng, X. H. Wang, Z. L. Gui, L. T. Li, and I. W. Chen, *J. Electroceram.* **21**, 238 (2008).

NANO EXPRESS

Open Access

Fabrication of transparent lead-free KNN glass ceramics by incorporation method

Ploypailin Yongsiri¹, Sukum Eitssayeam^{1,2}, Gobwut Rujjanagul^{1,2}, Somnuk Sirisoonthorn³, Tawee Tunkasiri² and Kamonpan Pengpat^{1,2*}

Abstract

The incorporation method was employed to produce potassium sodium niobate [KNN] ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$) glass ceramics from the KNN-SiO₂ system. This incorporation method combines a simple mixed-oxide technique for producing KNN powder and a conventional melt-quenching technique to form the resulting glass. KNN was calcined at 800°C and subsequently mixed with SiO₂ in the KNN:SiO₂ ratio of 75:25 (mol%). The successfully produced optically transparent glass was then subjected to a heat treatment schedule at temperatures ranging from 525°C -575°C for crystallization. All glass ceramics of more than 40% transmittance crystallized into KNN nanocrystals that were rectangular in shape and dispersed well throughout the glass matrix. The crystal size and crystallinity were found to increase with increasing heat treatment temperature, which in turn plays an important role in controlling the properties of the glass ceramics, including physical, optical, and dielectric properties. The transparency of the glass samples decreased with increasing crystal size. The maximum room temperature dielectric constant (ϵ_r) was as high as 474 at 10 kHz with an acceptable low loss ($\tan\delta$) around 0.02 at 10 kHz.

Keywords: potassium sodium niobate, nanocrystals, ferroelectric, glass ceramics

Introduction

Potassium sodium niobate [KNN] ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$) which has a complex perovskite structure was first reported in 1960 by Egerton and Dillon [1]. It also has a high curie temperature of 420°C, piezoelectric constant (d_{33}) of 80 pC/N, and coupling factor coefficient (k_p) of 0.35. The crystal structure of KNN is dependent on the temperature [2], where an increase from room temperature to 200°C causes an orthorhombic-tetragonal phase transformation, and when the temperature is higher than 420°C, the tetragonal phase changes to a cubic phase or becomes paraelectric.

The phase diagram of $(1-x)KNbO_3-xNaNbO_3$ by Jaffe et al. [3] shows that the morphotropic phase boundary of this system occurs at an x approximately 0.5, at which the two orthorhombic phases separate. The as-fired ceramics from this system were found to possess the maximum piezoelectric value even though it is still far from that of the lead-based materials, such as PZT.

KNN has recently been subjected to intensive studies as a promising lead-free ferroelectric to replace the toxic PZT.

Ferroelectric glass ceramics were first developed in order to combine the electrical properties of ferroelectric crystals and the transparency of a glass matrix, which makes them suitable for electro-optic applications especially electronic parts, such as electro-optical, high-power lasers, optical integrated circuits, adaptive optics, optical resonator, microwave, and pyroelectric devices [4,5]. KNN ferroelectric glass ceramics have been investigated and attracted much attention since the 1970s [6]. Many research projects have reported that the main problem producing KNN glass ceramics concerns the difficulty in generating the crystallization of the glass ceramics with a pure KNN phase. A secondary phase always occurs in the heat-treated samples.

In this work, the incorporation method was integrated into the glass-ceramic fabrication process. This method modifies the production process by aiming to crystallize only the KNN single phase and reduce the chance of any unwanted second phase which frequently occurred in the conventional method. In this method, starting

* Correspondence: kampan.p@cmu.ac.th

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

Full list of author information is available at the end of the article

powders of simple oxides were mixed to form glass batches which could then be subjected to a heat treatment schedule for crystallization, as described in the report of Prapitpongwanich et al. [7]. They also reported that a glass ceramic containing a single LiNbO_3 phase was achieved in the LiNbO_3 - SiO_2 system when using the incorporation method. In addition, they were able to make nanocrystals of LiNbO_3 with improved dielectric property and higher transparency.

In this work, KNN powders were first prepared by calcination, then mixed with SiO_2 in a Pt crucible, and melted at a suitable temperature. The quench and heat treatment processes were then followed by the crystallization of the KNN crystals, respectively. Here, we report on the physical and electrical properties of the prepared KNN glass ceramics generated using silicate glass modified via the incorporation method. Phase identification, thermal analysis, and microstructures of the prepared glass and glass ceramics were also investigated by X-ray

diffraction [XRD], differential thermal analysis [DTA], and scanning electron microscopy [SEM], respectively.

Materials and methods

Figure 1 compared the conventional glass-ceramic method and the incorporation method. In the conventional glass-ceramic method, all simple oxides of a desired composition were melted before being subjected to the heat treatment method for crystallization, while in the incorporation method the calcination or mixed-oxide method was first employed to synthesize the KNN powder before mixing with the glass former oxide which in this case is SiO_2 . To prepare $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3)$ or KNN powder, starting powders (purity > 99%) of K_2CO_3 , Na_2CO_3 , and Nb_2O_5 were first mixed to form the KNN phase. All compositions were mixed for 24 h, using a wet ball-milling method with alumina balls in a polyethylene bottle. Then, the powders were dried for 24 h and calcined at 800°C in ambient pressure for 2 h. The X-ray

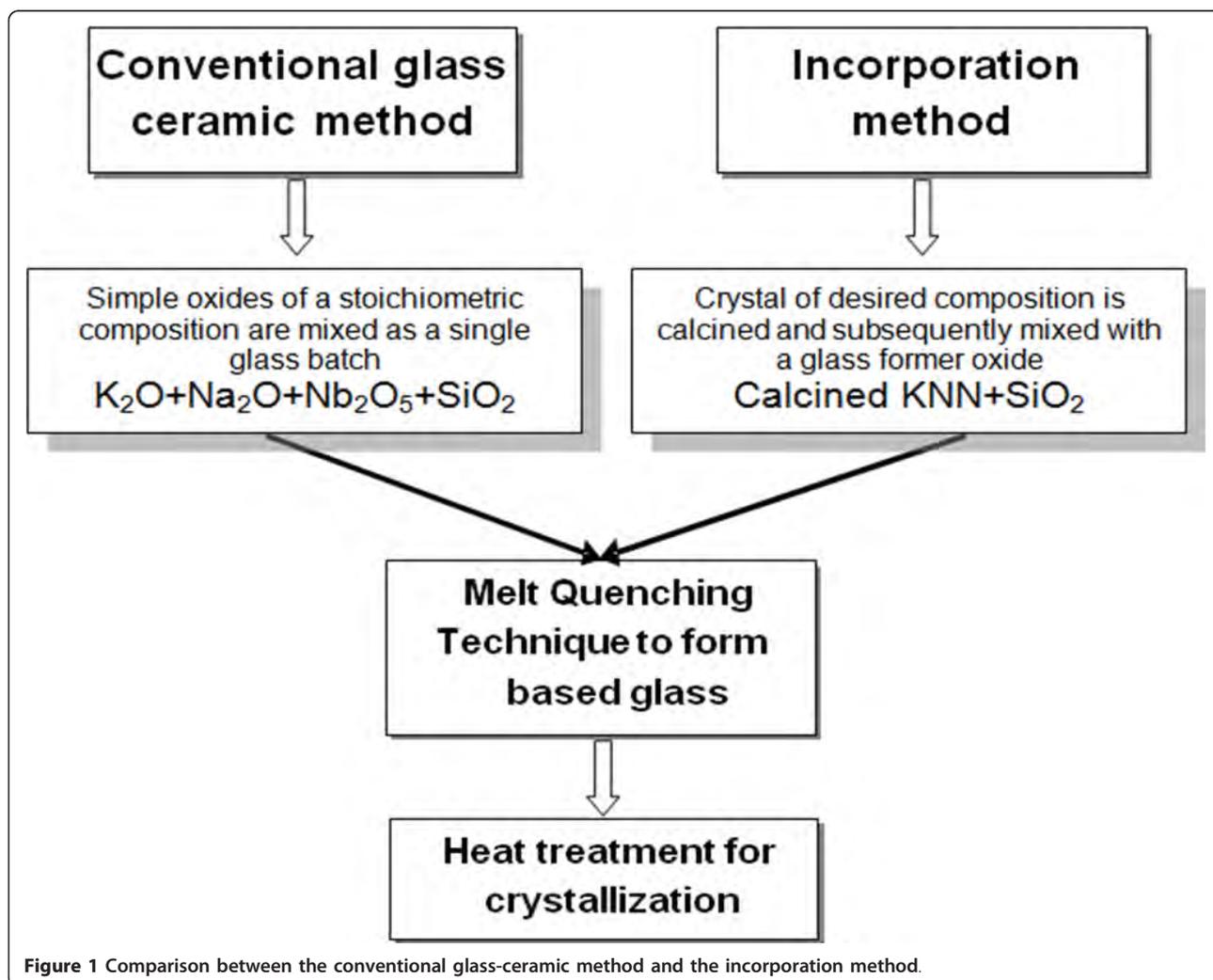


Figure 1 Comparison between the conventional glass-ceramic method and the incorporation method.

diffraction technique was then used to analyze the phase of the calcined powder. Then, the prepared KNN powders were mixed with SiO₂ in a KNN:SiO₂ ratio of 75:25 (mol%) using a mortar. Next, the mixture was melted in an electrical furnace at 1,300°C for 1 h. The melt was then quenched between stainless steel plates at room temperature. The prepared glasses were subjected to a heat treatment schedule at the crystallization temperatures ranging from 525°C to 575°C in order to form the glass ceramics with the desired crystal phase. These crystallization temperatures were determined from the DTA trace (Du Pont Instrument, USA) of the as-quenched glass. The density of the glass and glass-ceramic samples were measured employing Archimedes method. The XRD (D500 type, Siemens, UK) and SEM (JSM 6335F type, JEOL, JP) techniques were used to investigate the phase composition and to observe the microstructure of the glass samples, respectively. Two parallel surfaces of the glass ceramics were polished and sputtered with gold as electrodes for the electrical contact. The room temperature dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of the glass ceramics were measured at various frequencies from 10 kHz to 1 MHz using a precision LCZ meter (E4980A type, Agilent Technologies, Malaysia).

Results and discussion

The XRD pattern of a calcined KNN sample (Figure 2) displays the diffraction peaks of the KNN perovskite

phase, together with an unknown phase. The unknown phase here was K₂Nb₈O₂₁ (JCPDF 31-1060), which may have occurred from compositional fluctuation during the calcination process. This is in accordance with results reported in the study of Egerton and Dillon and Bomlai et al. [1,8] that the alkaline carbonate precursor was sensitive to moisture, leading to difficulty in obtaining a KNN single phase when using the conventional mixed-oxide technique.

The resulting glass product was light yellow transparent and mechanically robust. To prepare the KNN glass ceramics, many past research projects have used less than 30 mol% of SiO₂ because it produces a suitable ratio to exhibit transparent regions, therefore, 25 mol% SiO₂ was chosen to prepare the glass in this work according to Yongsiri et al. [9] However, it has also been reported that the KNN glass with a low content of SiO₂ possessed low mechanical strength.

The thermal parameters such as glass transition [T_g] and crystallization [T_c] temperatures of the prepared glass were obtained from the DTA trace as shown in Figure 3. The T_g and T_c in this system were found to be at about 508°C and 648°C, respectively. The KNN glass was then subjected to a heat treatment schedule at various temperatures from 500°C-648°C to study the crystallization behavior of this glass system. It was found that the glass ceramics subjected to the heat treatment at temperatures higher than 575°C were opaque, while

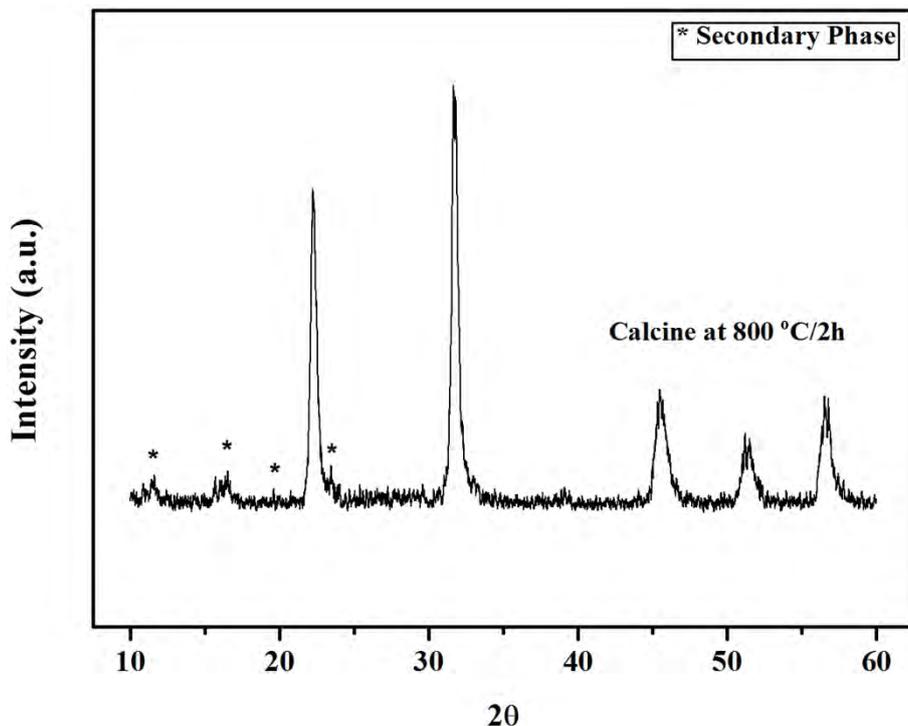


Figure 2 X-ray diffraction pattern of KNN calcined at 800°C for 2 h.

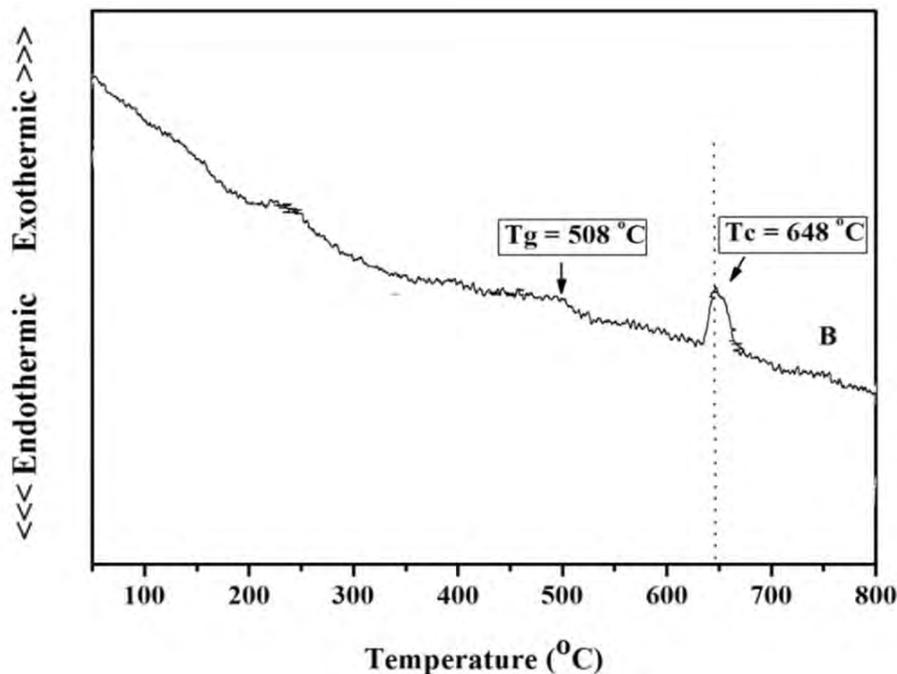


Figure 3 DTA trace of the as-quenched glass.

the lower T_c gave highly transparent glass ceramics. Further investigation has mainly concentrated on those transparent glass-ceramic samples heat treated at lower temperatures.

The appearances of the prepared glass ceramics are shown in Figure 4. The transparency was found to decrease with increasing temperature of heat treatment. Figure 5 shows the optical transmission spectra recorded at room temperature of the glass and glass ceramics heat treated from 525°C-575°C. The as-quenched glass is optically transparent with nearly 80% transmittance. The

transmittance of the heat-treated glass ceramics decreased greatly with increasing heat treatment temperature, while the absorption edges were found to shift toward higher wavelengths. This indicates the change in color from light yellow to brownish yellow of the corresponding glass ceramics. The low transmittance of the glass-ceramic samples may be attributed to the light scattering due to the occurrence of crystals in the sample with sizes larger than 200 nm [10]. Considering the refractive index of the as-quenched glass which is approximately 1.65, and the KNN crystal which is in approximately 2.2, this difference is

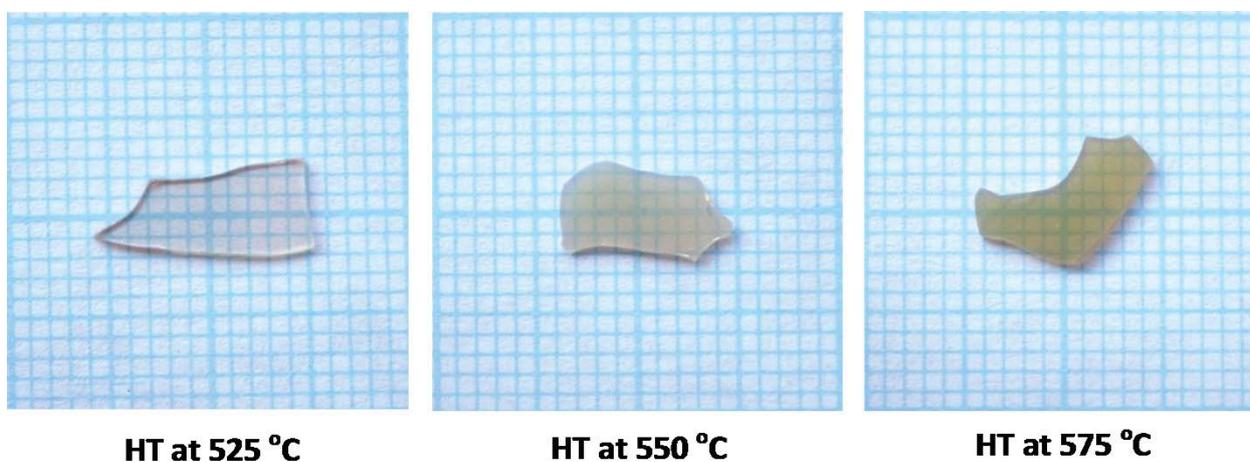


Figure 4 Appearance of the glass-ceramic samples at various heat treatment [HT] temperatures.

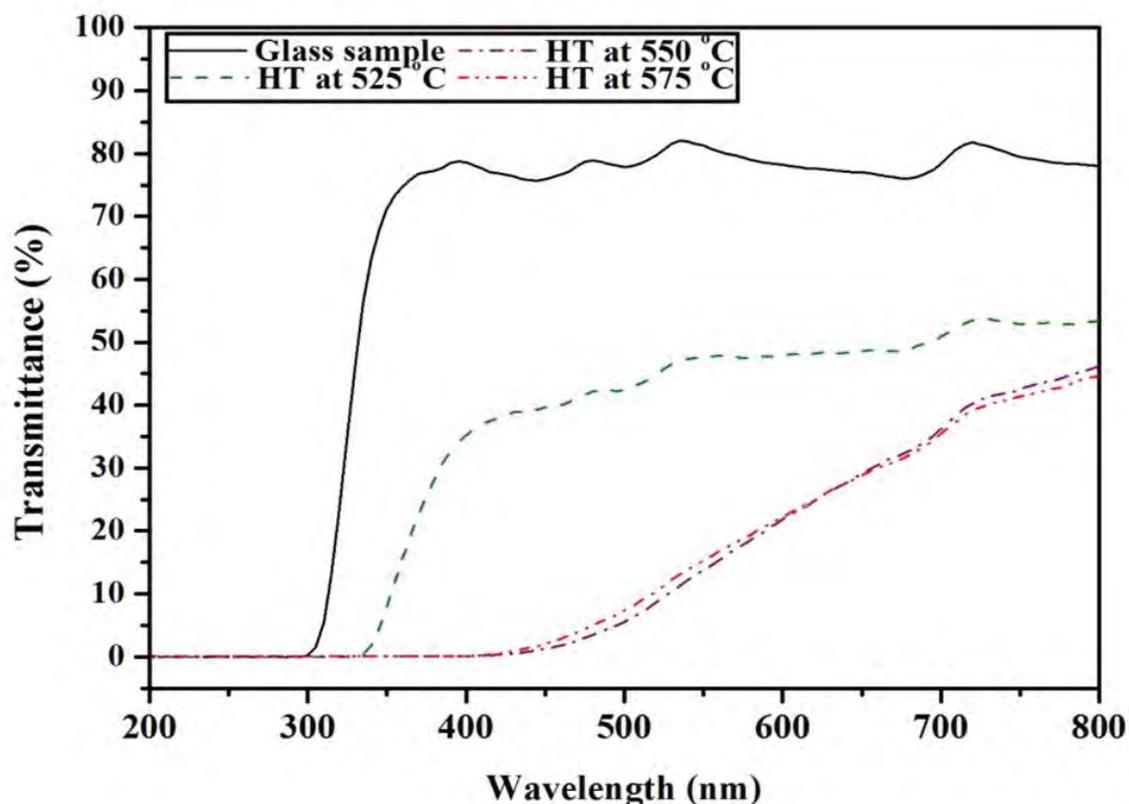


Figure 5 Percent transmittance of glass-ceramic samples at various HT temperatures.

another factor causing the light scattering at the crystal and glass matrix interface, giving rise to the low transparency.

Figures 6 and 7 show the XRD patterns and density values of the resulting glass and glass ceramics. As can be seen from the XRD patterns, the samples heat treated from 500°C to 550°C have an amorphous pattern, while that of the 575°C sample contains diffraction peaks of KNN with a highly amorphous phase, giving rise to the lowest transparency of this sample. In Figure 7, the as-quenched glass had the lowest density of about 3.67 g/cm³, and the heat treatment caused a general increase in density. It can be assumed that the higher density of these glasses ceramic resulted from the growth of the KNN crystals during the crystallization treatment.

SEM micrographs of the glass ceramics are shown in Figure 8. These micrographs show a bulk crystallization of the KNN phase with a rectangular shape occurred in the glass matrices of all heat-treated samples. Even though, the amorphous XRD patterns were observed in the glass-ceramic samples heat treated at temperatures lower than 550°C, it is clear from the SEM result that crystallization of the KNN phase occurred in all temperatures lower than

the observed T_c of 648°C from the DTA trace. It is likely that the incorporation method using 75 mol% of calcined KNN powder melted together with 25 mol% SiO₂ of glass former initially stabilized the KNN nuclei, and then, when this glass was subjected to the further heat treatment process, the additional heat was sufficient to generate the crystal growth of the KNN phase.

The average crystal sizes observed from the SEM micrographs are summarized in Table 1. From the micrographs of the samples heat treated at 525°C and 550°C, the KNN crystals were rectangular in shape and were embedded in the glass matrix with random orientations. The diagonal values (D) of these crystals are approximately 117 ± 8 nm for 525°C and 145 ± 18 nm for 550°C, which is less than 200 nm, and therefore, affected less light scattering than that of the larger crystals from the glass-ceramic samples heat treated at the higher temperature of 575°C. The cross sections of the KNN crystals in the glass-ceramic samples heated at 575°C have a different morphology than other samples. These crystals lost the rectangular shape and had an average size (D) of about 330 nm.

Considering previous works of Petrovskii et al. and Zhilin et al. [11,12] which studied the phase separation

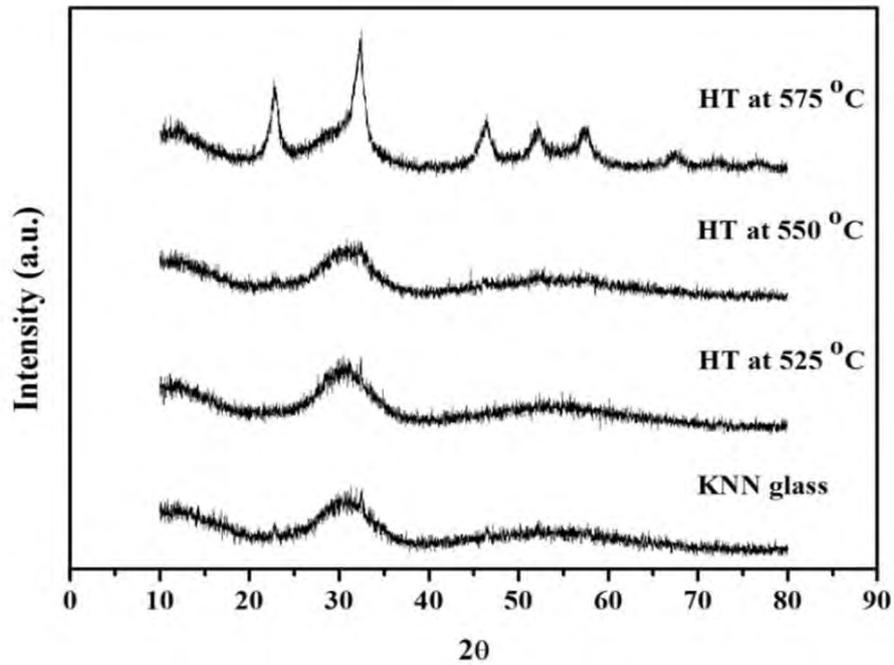


Figure 6 XRD patterns of glass-ceramic samples at various HT temperatures.

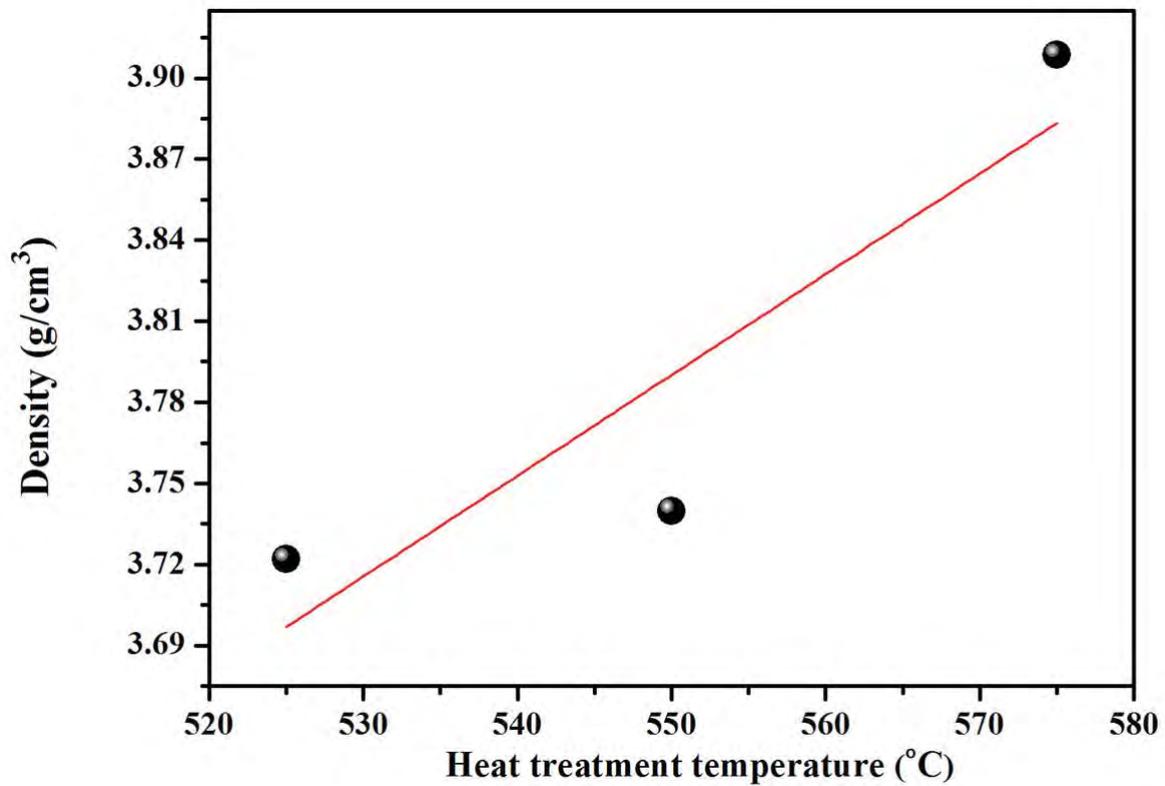


Figure 7 Density of glass and glass ceramics versus HT temperature.

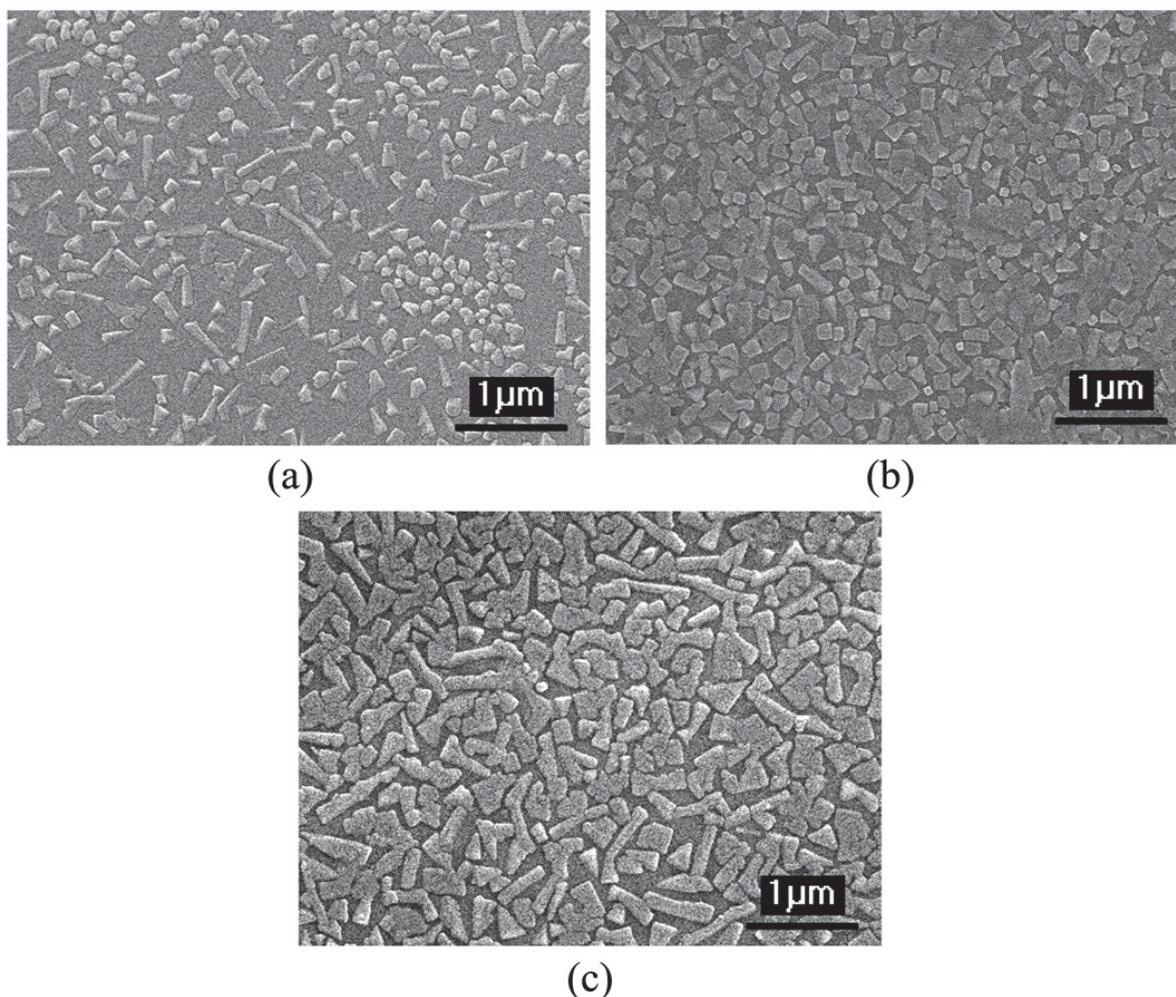


Figure 8 SEM micrographs of glass-ceramic samples at various HT temperatures. (a) at 525°C, (b) at 550°C, (c) 575°C (10,000×).

Table 1 Summary of crystal morphology and crystallite sizes

Heat treatment temperature: (°C)	Shape	Average crystalline size (nm)
525		$L = 272 \pm 224$ $D = 117 \pm 8$
550		$L = 285 \pm 234$ $D = 145 \pm 18$
575		$L = 450 \pm 61$ $D = 330 \pm 28$

D, diagonal values, L, length.

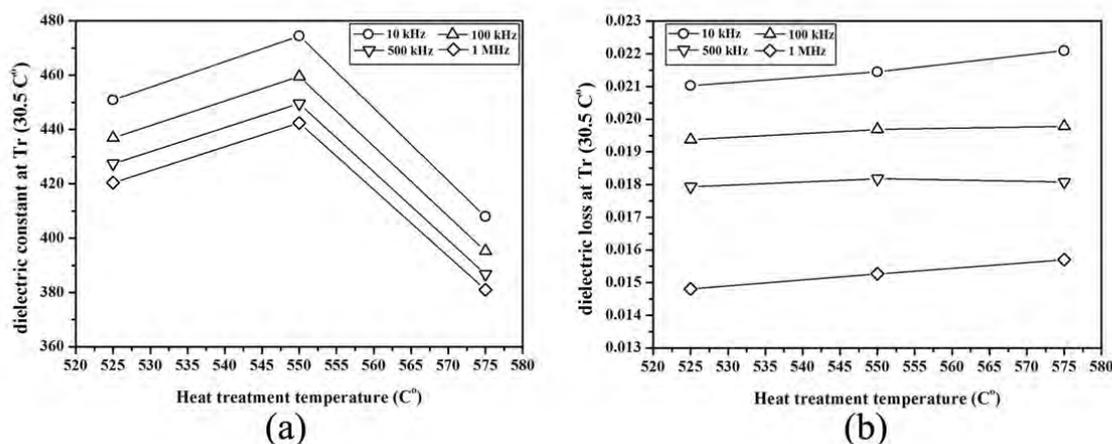


Figure 9 Dielectric constant (a) and dielectric loss (b) of glass-ceramic samples at various HT temperatures.

and crystallization in glasses of the $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ system using the conventional glass-ceramic method, the high temperature of about 700 °C was used to precipitate a high-niobate phase which caused small angle light scattering. By using the incorporation method, a lower temperature of 525 °C could be used to promote crystallization without any trace of a secondary phase.

The relationship of the dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of the glass ceramics with various heat treatment temperatures at 10 kHz to 1 MHz are illustrated in Figure 9ab, respectively. It can be seen that the dielectric constant decreased with increasing heat treatment temperature. The maximum dielectric constant was found in the glass-ceramic sample, heat treated at 550 °C, which is as high as 474 at 10 kHz with low value of $\tan\delta = 0.02$. Considering the SEM micrographs from Figure 8, the sample heat treated at 550 °C has higher amount and larger size of KNN crystals than that of the sample heat treated at 525 °C, leading to a higher value of dielectric constant of this 550 °C heat-treated sample. However, heat treatment at higher temperature such as 575 °C caused the reduction in dielectric constant. This may be due to the increase in oxygen vacancies in this sample during heat treatment at the temperature near T_c of 648 °C, at which the high growth rate of KNN crystals occurred. This may attribute to a high atomic migration in the samples heat treated at 575 °C, which in turn generates large amount of oxygen vacancies and voids in this glass-ceramic sample.

The overall dielectric loss values of all glass ceramics were low, between 0.014 and 0.023 depending on the frequency. This KNN glass ceramic is a promising lead-free ferroelectric glass ceramic which may be applied to

many applications replacing other materials, such as LiNbO_3 and BaTiO_3 glass ceramics which have lower dielectric constants. However, further investigation into such properties as the nonlinear optical effects should also be carried out.

Conclusion

This research shows that heat treatment temperature plays a significant role in controlling the microstructure, crystallite sizes, and crystal quantity of the glass ceramics. Highly transparent KNN glass ceramics can be obtained using the incorporation method with a low heat treatment temperature of 525 °C-550 °C. The dielectric properties of these glass ceramics are improved, while the transparency value dropped with an increase in the heat treatment temperature. The maximum dielectric constant obtained for these samples was 474 with a low loss ($\tan\delta$) of 0.02 from the glass-ceramic sample heat treated at 550 °C, however, this sample also had the lowest transparency. The optimum values of the dielectric properties in this work promise a bright future for this KNN glass ceramic in electro-optical applications.

Acknowledgements

The authors would like to express their sincere gratitude to the Thailand Research Fund, National Metal and Materials Technology Center, and Faculty of Science, Chiang Mai University for financial support. We wish to thank the Graduate School Chiang Mai University and The National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission for financial support. P. Yongsiri would like to thank the Thailand Graduate Institute of Science and Technology for her scholarship.

Author details

¹Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand ²Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200,

Thailand ³National Metal and Materials Technology Center, KlongLuang, Pathumthani, 12120, Thailand

Authors' contributions

The work presented here was carried out in collaboration between all authors. PY, SE, GR, SS, TT, and KP conceive the research theme. PY and KP designed methods and experiments, carried out the laboratory experiments, analyzed the data, interpreted the results, and wrote the paper. SE, GE, SS, and TT co-designed experiments, discussed, and analyzed the results and presentation. All authors have contributed to, seen, and approved the manuscript.

Competing interests

The authors declare that they have no competing interests.

Received: 21 September 2011 Accepted: 16 February 2012

Published: 16 February 2012

References

1. Egerton L, Dillon DM: Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate. *J Am Ceram Soc* 1959, **42**:438-442.
2. Hartling GH: Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *J A Ceram Soc* 1999, **82**:797-818.
3. Jaffe B, Cook WR, Jaffe H: Piezoelectric ceramics. Academic Press, London. *JCPDS* 71-2171 1971.
4. Feinberg J: Photorefractive Nonlinear Optics. *Phys Today* 1988, **41**:46-52.
5. Giuliano CR: Applications of Optical Phase Conjugation. *Phys Today* 1981, **34**:27-35.
6. Borrelli NF, Layton MM: Electrooptic properties of transparent ferroelectric glass-ceramic system. *Trans Electron Device* 1969, **6**:511-514.
7. Prapitpongwanich P, Harizanova R, Pengpat K, Rüssel C: Nanocrystallization of ferroelectric lithium niobate in LiNbO₃-SiO₂ glasses. *Mater Lett* 2009, **63**:1027-1029.
8. Bomlai P, Wichianrat P, Muensit S, Milne SJ: Effect of calcination and excess alkali carbonate on the phase formation and particle morphology of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ powders. *J Am Ceram Soc* 2007, **90**:1650-1655.
9. Yongsiri P, Eitsayeam S, Inthata U, Rujijanagul G, Sirisoonthorn S, Tunkasiri T, Pengpat K: Fabrication of Ferroelectric Glass Ceramics from (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-SiO₂-Al₂O₃ Glass System. *Ferroelectrics* 2011, **416**:144-150.
10. Hayashi H, Tanabe S, Hanada T: 1.4 μm band emission properties of Tm³⁺ ions in transparent glass ceramics containing PbF₂ nanocrystals for S-band amplifier. *J Appl Phys* 2001, **89**:1041.
11. Petrovskii GT, Golubkov VV, Dymshits OS, Zhilin AA, Shepilov MP: Phase separation and crystallization in glasses of the Na₂O-K₂O-Nb₂O₅-SiO₂ system. *Glass Phys Chem* 2003, **29**:243-253.
12. Zhilin AA, Petrovskii GT, Golubkov VV, Lipovskii AA, Tagantsev DK, Tatarintsev BV, Phepilov MP: Phase transformations in Na₂O-K₂O-Nb₂O₅-SiO₂ glasses. *J Non-crystalline Solids* 2004, **345(346)**:182-186.

doi:10.1186/1556-276X-7-136

Cite this article as: Yongsiri et al.: Fabrication of transparent lead-free KNN glass ceramics by incorporation method. *Nanoscale Research Letters* 2012 **7**:136.

Submit your manuscript to a SpringerOpen® journal and benefit from:

- Convenient online submission
- Rigorous peer review
- Immediate publication on acceptance
- Open access: articles freely available online
- High visibility within the field
- Retaining the copyright to your article

Submit your next manuscript at ► springeropen.com

NANO REVIEW

Open Access

Effects of NiO nanoparticles on the magnetic properties and diffuse phase transition of BZT/NiO composites

Parkpoom Jarupoom^{1,2}, Sukum Eitssayeam^{1,2}, Kamonpan Pengpat^{1,2}, Tawee Tunkasiri^{1,2}, David P Cann³ and Gobwute Rujijanagul^{1,2*}

Abstract

A new composite system, Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O₃ (BZT93) ceramic/NiO nanoparticles, was fabricated to investigate the effect of NiO nanoparticles on the properties of these composites. *M-H* hysteresis loops showed an improvement in the magnetic behavior for higher NiO content samples plus modified ferroelectric properties. However, the 1 vol. % samples showed the optimum ferroelectric and ferromagnetic properties. Examination of the dielectric spectra showed that the NiO additive promoted a diffuse phase transition, and the two phase transition temperatures, as observed for BZT93, merged into a single phase transition temperature for the composite samples.

Keywords: ceramics, composites, magnetic properties, electrical properties, microstructure

Background

Ferroelectric materials are widely used in a broad range of applications, especially in the design of electronic devices such as non-volatile memory, capacitors, transducers, actuators, etc. [1,2]. Barium zirconate titanate (Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃) [BZT] is one such interesting ferroelectric material due to its high relative permittivity, which makes it a very attractive material for use in capacitor applications such as boundary layer capacitors and multilayer ceramic capacitors [3-6]. Furthermore, BZT for some compositions exhibits high ferroelectric and piezoelectric properties. Due to the environmental concern, this material is also beneficial since it is a lead-free material.

Recently, much attention has been paid to multiferroic materials because of the coexistence of ferromagnetic and ferroelectric ordering at room temperature. However, multiferroic materials which exhibit both high ferromagnetic and ferroelectric properties are very rare. This is because ferromagnetic materials need transition metals with unpaired 3*d* electrons and unfilled 3*d* orbitals, while ferroelectric polarization requires transition metals with filled 3*d* orbitals [7]. An alternative way to obtain high

ferromagnetic and magnetic properties is to produce composite materials which contain combined ferroelectric and magnetic phases. These materials are called multiferroic composites, and many authors have fabricated and reported the properties of multiferroic composites [8]. In this work, a new system of multiferroic composites was fabricated. The BZT in the composition of Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O₃ (BZT93) was synthesized and used as matrix for the composites. NiO nanopowder with a particle size of approximately 100 nm was added to BZT93, and the mixed materials were sintered at various sintering temperatures to form the composites. Properties of the composites were then determined and reported.

Methods

The composites were prepared by a conventional mixed-oxide method. BZT powder was prepared based on the stoichiometric formula Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O₃. The raw metal oxide, BaCO₃, TiO₂, and ZrO₂ were mixed and calcined at 1,200°C for 2 h. Different volume ratios (0, 1, 2, and 3 vol. %) of the NiO nanoparticles (Sigma-Aldrich Corporation, St. Louis, MO, USA; with a particle size of < 100 nm) were mixed with the BZT93 powder and then milled for 24 h. The ball-milled powders were pressed into a disk shape and then sintered at temperatures ranging from 1,250°C to 1,450°C for 2 h. The densities of all the disks

* Correspondence: rujijanagul@yahoo.com

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

Full list of author information is available at the end of the article

were determined after sintering using the Archimedes method. Phase formation of the sintered ceramics was investigated by X-ray diffraction [XRD] technique. The magnetic properties were measured using a vibrating sample magnetometer of the Lake Shore Model 7404 (Lake Shore Cryotronics, Inc., Westerville, OH, USA). The ferroelectric properties were performed using a Sawyer-Tower circuit. Relative permittivity and tangent loss were measured as a function of temperature using an LCR meter.

Results and discussion

Densification and phase formation

In this study, a range of sintering temperatures was used to fabricate the tested composites to determine the optimum sintering temperature which provided the optimum properties. For pure BZT93 ceramics, the optimum sintering temperature was 1,450°C, while for the BZT93-NiO composites, 1,300°C. This lower sintering temperature is due to the mismatch between the different components, leading to an inhibition of the sintering ability. The optimum sintering temperature samples were selected for characterization. The phase formation of the pure BZT93 ceramic and composites sintered at an optimum sintering temperature was determined using the XRD technique at room temperature. The XRD results are shown in Figure 1. For the pure BZT93, the XRD pattern corresponded to

a pure orthorhombic perovskite phase [9,10]. In the case of the composites, the XRD peaks at $2\theta \sim 37^\circ$ and 44° indicated an impurity phase. The impurity peaks were identified as NiO, corresponding to the JCPDS file no. 044-1159, confirming a formation of the composites.

Magnetic and ferroelectric properties

Figure 2 shows the M - H magnetic hysteresis loops of the samples measured at room temperature. The 1 vol.% sample exhibited a weak magnetic behavior. However, an improvement in magnetic properties was clearly observed for the composites containing NiO > 1.0 vol.%. The values of the coercive magnetic field [H_c] and remnant magnetization [M_r] of the samples are listed in Table 1. Figure 3 shows the P-E ferroelectric hysteresis loops (at room temperature) with different NiO contents. The shape of the hysteresis loop for the pure BZT93 ceramics indicates a normal ferroelectric behavior. For samples with higher NiO concentrations, however, the hysteresis loop became more slanted. Furthermore, a lossy capacitor hysteresis loop was clearly observed for the 3 vol.% sample. This may be due to the NiO additive producing a higher electrical conductivity or higher leakage characteristic in the samples. The ferroelectric properties such as remanent polarization [P_r] and coercive field [E_c] are shown in Table 1. Based on the results, the 1 vol.% samples showed the

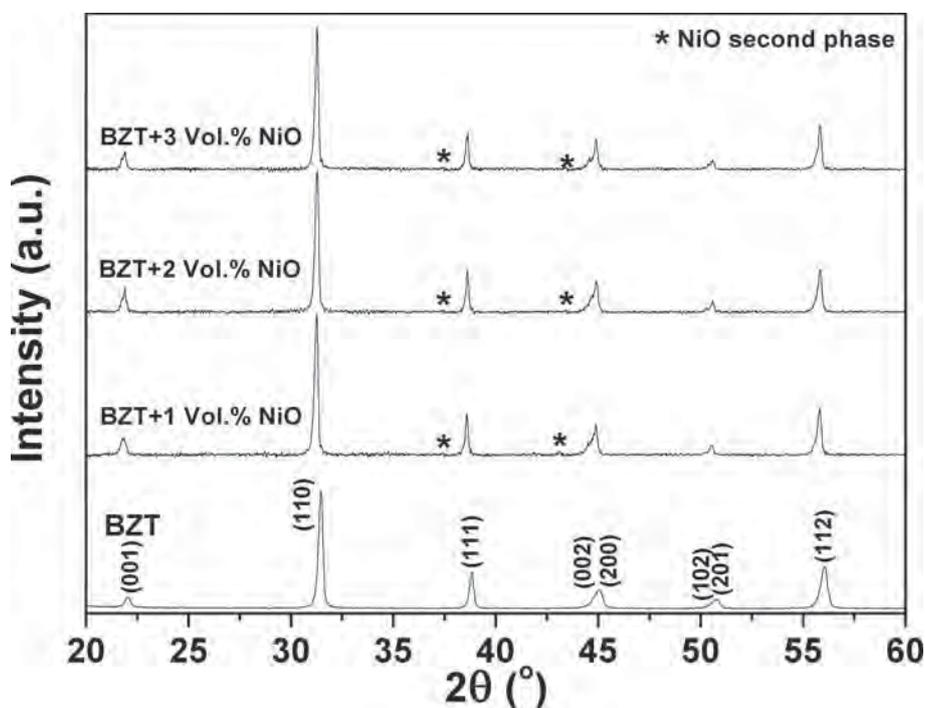


Figure 1 X-ray diffraction patterns of pure BZT93 and BZT93/NiO composites.

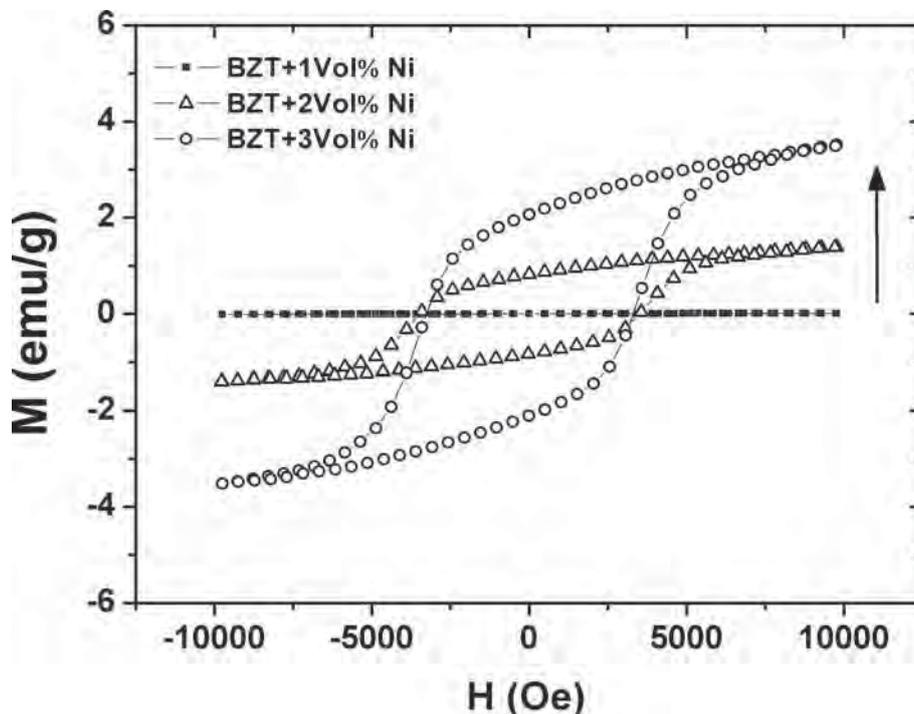


Figure 2 Magnetization (M) vs. applied magnetic field (H) of the pure BZT93 ceramic and composites.

optimum properties combining between the ferroelectric and ferromagnetic properties ($M_r = 0.02$ emu/g, $H_c = 4.51$ kOe, $P_r = 13.1$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, and $E_c = 9.9$ kV/cm) of this composite system. These ferromagnetic and ferroelectric properties were considerably high for single-phase multiferroic materials [11,12] and other multiferroic composites [13,14].

Dielectric properties and phase transition

Figure 4 shows plots of the relative permittivity and loss tangent as a function of temperature at various NiO concentrations. Two phase transition peaks in the permittivity curve were observed for the pure BZT93. The relative permittivity and loss tangent curves for the pure BZT93 ceramic are similar to those reported in a previous work [8,15]. Furthermore, all samples showed a weak frequency dispersion of the relative permittivity. However,

an obvious change in the relative permittivity curve was observed when NiO was added to the samples. The transition temperature [T_m] at maximum relative permittivity [$\epsilon_{r, \max}$] decreased from 105°C for the pure BZT93 ceramics to 60°C for the 1.0 vol.% sample, then gradually decreased to 57°C for the 3.0 vol.% sample. Moreover, the maximum relative permittivity decreased from 12,000 for the pure BZT93 ceramics to 3,200 for the 3.0 vol.% samples. In addition, the two phase transition temperatures merged into a single diffuse phase transition at higher NiO contents (Figure 4d). To check the effect of NiO on the degree of the diffuse phase transition, diffuseness parameter [δ_γ] was determined using the following expression:

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

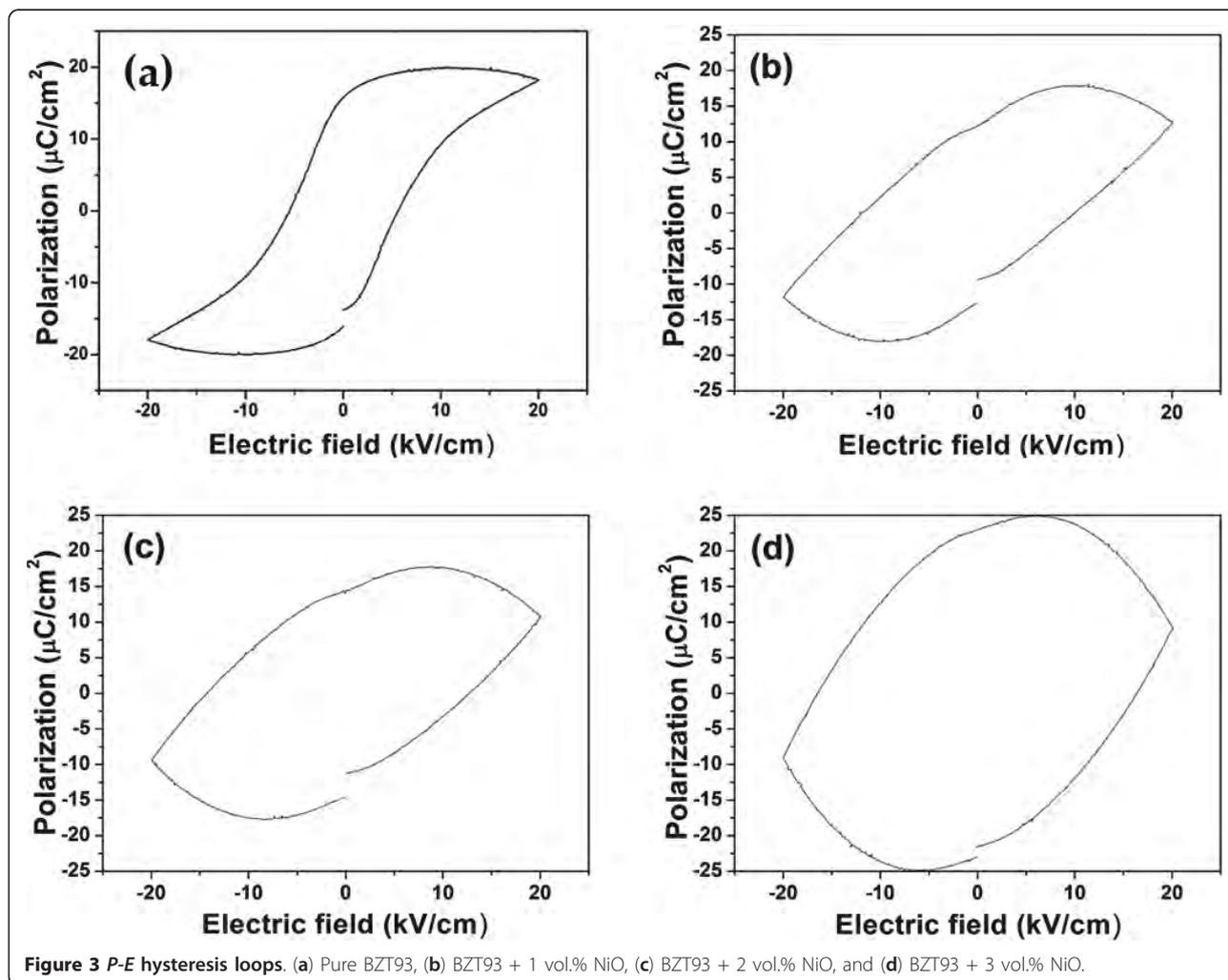
The value of δ_γ was determined from a plot of $\ln(\epsilon_{r, \max}/\epsilon_r)$ versus the $(T - T_m)^2$ [16]. The values of δ_γ as a function of NiO content are shown in Table 1. The parameter δ_γ increased with increasing NiO content, confirming that the addition of NiO promoted the diffuse phase transition of the composites.

Huang and Tuan proposed that Ni ions could substitute the Ti ions in BaTiO_3 lattices [17]. It has also been reported that La^{3+} doped at the Ti site of BaTiO_3 ceramics exhibits a change in the transition temperature as well as a

Table 1 Unit cell volume, magnetic, and ferroelectric properties of BZT93/NiO composites

NiO (vol.%)	Unit cell volume (\AA^3)	M_r (emu/g)	H_c (kOe)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	δ_γ ($^\circ\text{C}$)
0	65.05	0	0	15.9	5.7	39.2
1	65.26	0.02	4.51	13.1	9.9	52.5
2	65.30	0.84	3.51	14.8	12.7	53.3
3	65.31	2.8	3.33	23.1	16.4	58.3

M_r , remnant magnetization; H_c , coercive magnetic field; P_r , remanent polarization; E_c , coercive field; δ_γ , diffuseness parameter.

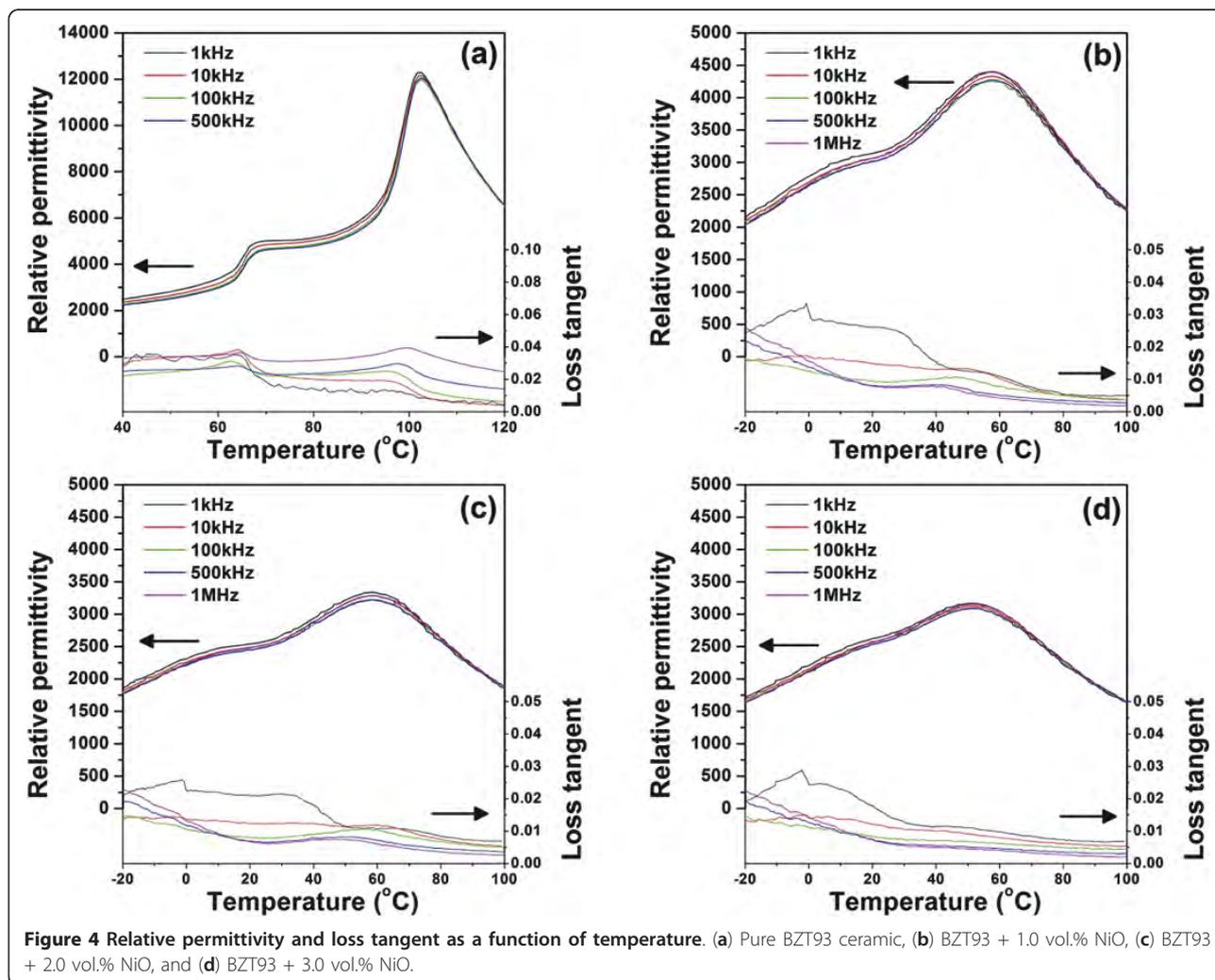


pronounced diffuseness transition [18-22]. The La ions are effective in breaking the long-range order and produce Ti vacancies. This breakage of long-range ordering leads to a reduction of the ferroelectric characteristics and enhances the diffuse phase transition. In our present work, unit cell volume was calculated from XRD diffraction patterns, and the calculation result is listed in Table 1. The calculation result indicated an increase in the unit cell volume after adding NiO. This increase may be due to the Ni ions substituting the Ti ions (at the B site). Therefore, substitution of the Ni ions at the B site may result in breaking the long-range ordering, resulting in a reduction of the ferroelectric behavior with the transition becoming more diffuse [23]. Further, with increasing NiO content, the structure of the composites became more heterogeneous. This may contribute to the diffuse phase transition of the samples. From Figure 4, the increase of loss tangent with NiO content implies a higher electrical conductivity of the composites. However, the highest loss tangent in the present work was lower than 0.035, indicating that the

present composites still have a potential for capacitor applications. This result also supports the reason for the presence of the lossy capacitor hysteresis behavior of the composites.

Conclusions

In this work, the properties of BZT93/NiO composites were determined for the first time. X-ray diffraction results revealed the presence of NiO particles in the composites. The additive of NiO nanoparticles enhanced the magnetic behavior. The increase of loss tangent affected the ferroelectric hysteresis where a lossy capacitor hysteresis loop was clearly observed for the sample containing high amounts of NiO. However, the 1.0 vol.% samples showed the optimum magnetic/ferroelectric behavior. In addition, the additive also promoted the dielectric diffuse phase transition behavior while loss tangent values were still low. These characteristics of the composites may make them have potential for many electronic applications in the future.



Acknowledgements

This work was supported by the Faculty of Science, Chiang Mai University and the Office of Higher Education Commission (OHEC).

Author details

¹Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand ²Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand ³Faculty of Materials Science, Department of Mechanical Engineering, Oregon State University, Corvallis, Oregon, 97331, USA

Authors' contributions

PJ carried out the experiments, analysis, and writing of the manuscript. SE, KP, and TT participated in the conception and design of the study. DPC and GR revised the manuscript for important intellectual content. All authors read and approved the final version of the manuscript.

Competing interests

The authors declare that they have no competing interests.

Received: 10 September 2011 Accepted: 5 January 2012

Published: 5 January 2012

References

1. Bhalla AS, Guo R, Roy R: The perovskite structure- a review of its role in ceramic science and technology. *Mat Res Innovat* 2000, **4**:3-26.

- Yu Z, Guo R, Bhalla AS: Dielectric behavior of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ single crystals. *J Appl Phys* 2000, **88**:410-415.
- Yang GY, Dickey EC, Randall CA, Barber DE, Pinceloup P, Henderson MA: Oxygen nonstoichiometry and dielectric evolution of BaTiO_3 . Part I- improvement of insulation resistance with reoxidation. *J Appl Phys* 2004, **96**:7492-7499.
- Yang GY, Dickey EC, Randall CA, Barber DE, Pinceloup P, Henderson MA: Oxygen nonstoichiometry and dielectric evolution of BaTiO_3 . Part II- insulation resistance degradation under applied dc bias. *J Appl Phys* 2004, **96**:7500-7508.
- Chazono H, Kishi H: DC-electrical degradation of the BT-based material for multilayer ceramic capacitor with Ni internal electrode: impedance analysis and microstructure. *Jpn J Appl Phys* 2001, **40**:5624-5629.
- Kishi H, Mizuno Y, Chazono H: Base-metal electrode-multilayer ceramic capacitors: past, present and future perspectives. *Jpn J Appl Phys* 2003, **42**:1-15.
- Hwang HJ, Watari K, Sando M, Toriyama M, Nihara K: Low-temperature sintering and high-strength $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ -matrix composites incorporating silver particles. *J Am Ceram Soc* 1997, **80**:791-793.
- Ederer C, Spaldin NA: Recent progress in first-principles studies of magnetoelectric multiferroics. *Solid State Mater Sci* 2005, **9**:128-139.
- Jarupoom P, Pengpat K, Rujijanagul G: Enhanced piezoelectric properties and lowered sintering temperature of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ by B_2O_3 addition. *Curr Appl Phys* 2010, **10**:557-560.
- Yu Z, Ang C, Guo R, Bhalla AS: 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.

11. Das SR, Choudhary RN, Bhattacharya P, Katiyar RS, Dutta P, Manivannan A, Seehra MS: **Structural and multiferroic properties of La-modified BiFeO₃ ceramics.** *J Appl Phys* 2007, **101**:034104-034111.
12. Chi ZH, Yang H, Feng SM, Li FY, Yu RC, Jin CQ: **Room-temperature ferroelectric polarization in multiferroic BiMnO₃.** *J Mag Mag Mater* 2007, **310**:e358-e360.
13. Kumar MM, Srinath S, Kumar GS, Suryanarayana SV: **Spontaneous magnetic moment in BiFeO₃-BaTiO₃ solid solutions at low temperatures.** *J Magn Mater* 1998, **188**:203-212.
14. Chen J, Qi Y, Shi G, Yan X, Yu S, Cheng J: **Diffused phase transition and multiferroic properties of 0.57 (Bi_{1-x}La_x)FeO₃-0.43PbTiO₃ crystalline solutions.** *J App Phys* 2008, **104**:064124-064128.
15. Jarupoom P: **Electrical property development of lead-free barium zirconate titanate ceramics.** *Ph.D Thesis* Chiang Mai University; 2011.
16. Makovec D, Samardzija Z, Drogenik M: **Solid solubility of holmium, yttrium, and dysprosium in BaTiO₃.** *J Am Ceram Soc* 2004, **87**:1324-1329.
17. Huang YC, Tuan WH: **Exaggerated grain growth in Ni-doped BaTiO₃ ceramics.** *Mat Chem Phys* 2007, **105**:320-324.
18. Tang XG, Chew KH, Chan HLW: **Diffuse phase transition and dielectric tunability of Ba(Zr_{1-y}Ti_y)O₃ relaxor ferroelectric ceramics.** *Acta Mater* 2004, **52**:5177-5183.
19. Tuan WH, Huang YC: **High percolative BaTiO₃-Ni nanocomposites.** *Mat Chem Phys* 2009, **118**:187-190.
20. Morrison FD, Sinclair DC, Skakle JMS, West AR: **Novel doping mechanism for very-high-permittivity barium titanate ceramics.** *J Am Ceram Soc* 1998, **81**:1957-1960.
21. Morrison FD, Sinclair DC, West AR: **An alternative explanation for the origin of the resistivity anomaly in La-doped BaTiO₃.** *J Am Ceram Soc* 2001, **84**:474-476.
22. Morrison FD, Sinclair DC, West AR: **Electrical and structural characteristics of lanthanum-doped barium titanate ceramics.** *J App Phys Soc* 1999, **86**:6355-6366.
23. Gulwade D, Gopalan P: **Study of diffuse phase transition in BaTiO₃-LaAlO₃.** *J Alloys Compd* 2009, **481**:316-319.

doi:10.1186/1556-276X-7-59

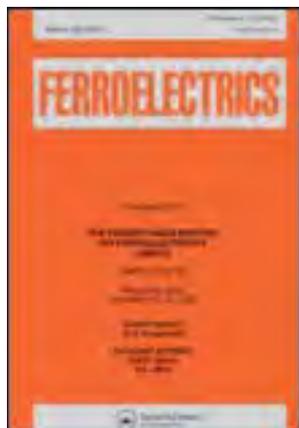
Cite this article as: Jarupoom et al: Effects of NiO nanoparticles on the magnetic properties and diffuse phase transition of BZT/NiO composites. *Nanoscale Research Letters* 2012 **7**:59.

Submit your manuscript to a SpringerOpen® journal and benefit from:

- Convenient online submission
- Rigorous peer review
- Immediate publication on acceptance
- Open access: articles freely available online
- High visibility within the field
- Retaining the copyright to your article

Submit your next manuscript at ► springeropen.com

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 25 June 2012, At: 21:47
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 Annealed B_2O_3 Doped $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ Ceramics

Nattaya Tawichai^a, Tawee Tunkasiri^{a b c}, Kamonpan Pengpat^{a b}, Sukum Eitssayeam^{a b} & Gobwute Rujijanagul^{a b}

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

^b Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand, 50200

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

Available online: 27 Jun 2011

To cite this article: Nattaya Tawichai, Tawee Tunkasiri, Kamonpan Pengpat, Sukum Eitssayeam & Gobwute Rujijanagul (2011): Dielectric and Ferroelectric Properties of Annealed B_2O_3 Doped $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ Ceramics, *Ferroelectrics*, 415:1, 149-156

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2011.577387>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

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.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Dielectric and Ferroelectric Properties of Annealed B_2O_3 Doped $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ Ceramics

NATTAYA TAWICHAI,¹ TAWEE TUNKASIRI,^{1,2,3}
KAMONPAN PENGPAT,^{1,2} SUKUM EITSSAYEAM,^{1,2}
AND GOBWUTE RUJIANAGUL^{1,2,*}

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

²Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University,
Chiang Mai, Thailand 50200

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

In the present work, the posted sintered annealing method was applied for B_2O_3 doped $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ceramics. The ceramics were fabricated via a solid state reaction method: sintered at 1350°C for 24 h followed by annealing at 1100°C for 4–32 h. Many electrical properties of the ceramics annealed at various annealing times were investigated with a variety of methods. Annealing for 4 h produced a sharper phase transition with high dielectric constant. The high dielectric constant of 27,000 was recorded at ferroelectric to paraelectric phase transition temperature of 38°C. This sample also showed a high dielectric tunability of 70%. Ferroelectric performance of the sample was also improved. The improvements in electrical properties were related to the chemical homogeneity of the sample after annealing.

Keywords Dielectric properties; ferroelectric properties; annealing

Introduction

Barium stannate titanate; $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ is one of an important ferroelectric materials [1]. The transition temperature from a ferroelectric (FE) to paraelectric (PE) phase of $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ can be varied by Sn concentration [2]. This material exhibits a high dielectric constant for $0.10 \leq x \leq 0.20$ compositions [3, 4]. For some compositions ($x > 0.2$), it shows a relaxor ferroelectric behavior [5]. A diffuse phase transition has been observed due to a partial isovalent substitution of Ti^{4+} by Sn^{4+} [6]. Recently, the dielectric constant of $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ system can be enhanced by adding B_2O_3 in some concentration. Increasing B_2O_3 concentration has a strong effect on the dielectric phase transformation [7]. However, it is believed that chemical heterogeneity in ceramic can occur after processing, which may reduce the optimal properties. To reduce this effect, thermal annealing is an effective method for decreasing chemical heterogeneity and in further optimizing the electrical properties. Many authors have studied the effect of annealing temperature and time on dielectric and ferroelectric properties in various perovskite type ceramics such

Received June 20, 2010; in final form July 9, 2010.

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

as; PZT-PZN [8] and PZN-PT-BT [9]. In this work, we applied this method to B_2O_3 -doped $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ceramics system. It is expected that the annealing treatment should produced an improvement in densification and the electrical properties of this ceramics.

Experimental

$Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ powders with a stoichiometric composition of $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ were prepared using the conventional solid-state method with reagent grade $BaCO_3$, SnO_2 and TiO_2 . The starting powders were mixed and milled in isopropanol for 24 h using a zirconia grinding media. The mixture was dried at $120^\circ C$ and calcined at $1300^\circ C$ for 2 h. B_2O_3 powder, equivalent to 1.0 wt%, was then blended to calcined powder. An organic binder of polyvinyl alcohol was also added into the mixed powders and then ball-milled in isopropanol for 24 h. This slurry was dried at $120^\circ C$ and sieved to form a homogeneous powder which was pressed at 100 MPa into 15 mm diameter pellets. The obtained pellets were sintered at $1350^\circ C$ for 4 h. After sintering, the ceramics were annealed at $1100^\circ C$ for 4–32 h. X-ray diffraction technique was used to observe the phase formation before and after annealing. The density of the sintered ceramics was measured using the Archimedes' method. For the electrical characterization, fired-on silver electrodes were applied to the pellets which had been ground to a thickness of 1.0 mm. Dielectric measurements were carried out using an impedance analyzer over the range of 1 kHz to 1 MHz and temperatures from -20 to $100^\circ C$.

Results and Discussion

The XRD patterns for the ceramics annealed at various times are shown in Fig. 1. The XRD results revealed that all samples exhibited a solid solution with a perovskite phase. There was small amount of impurity product in the XRD patterns for the annealed samples. Fig. 2 shows the variations of the dielectric constant as a function of temperature in the frequency range of 1 kHz to 1 MHz for the present ceramics. The dielectric data revealed that the annealing has a significant effect on the dielectric constant. The values of the dielectric constant at the dielectric peak ($\epsilon_{r,max}$) as a function of annealing time are shown in Fig. 3. An

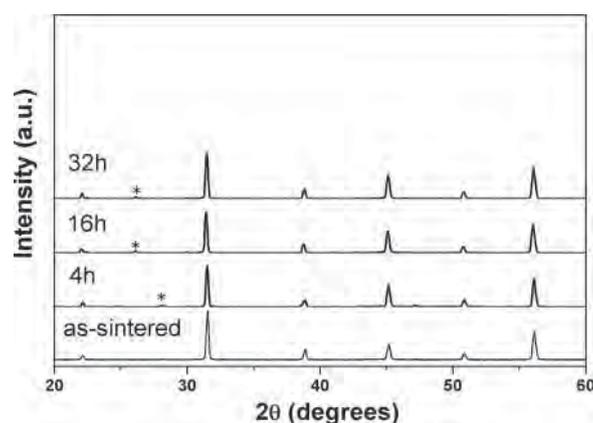


Figure 1. X-ray powder diffraction patterns of BTS10–1wt% B_2O_3 at room temperature as a function of annealing time. Impurity phases are indicate by (*).

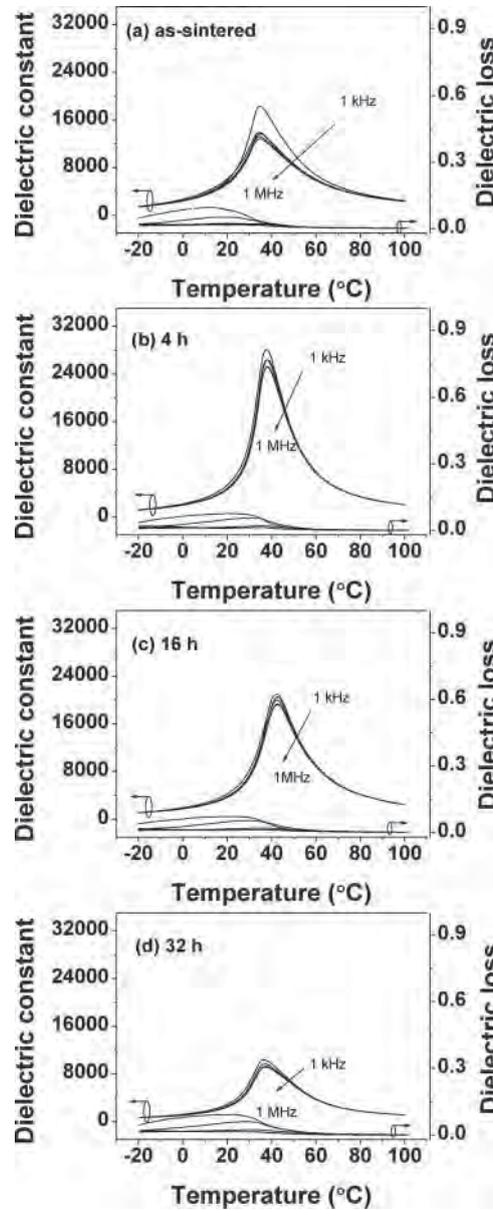


Figure 2. (a)-(d) Variation of the dielectric constant and loss with temperature and frequency for the ceramics annealing at various times.

improvement of dielectric constant was observed. The value of $\epsilon_{r,max}$ (at 1 kHz) increased from 13,800 for the as-sintered sample to 28,100 for the 4 h sample and then decreased with further annealing times. Loss tangent as a function of temperature and frequency plots are also illustrated in Fig. 2. The loss tangent behavior did not change significantly with changing annealing time. The loss tangent decreased with increasing frequency. However, the values of loss tangent were lower than 0.10 for all sample between $-20^{\circ}C$ to $100^{\circ}C$.

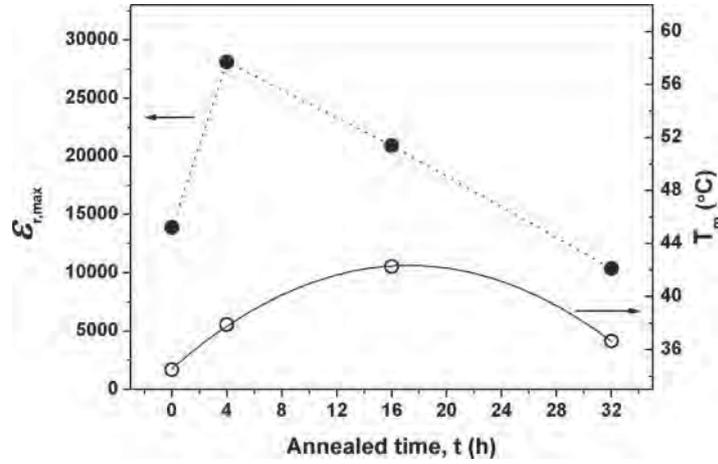


Figure 3. The maximum dielectric constant and transition temperature of BTS10–1wt% B₂O₃ as a function of annealing time.

A plot of transition temperature (T_m) versus annealing time is shown in Fig. 3. The T_m at the dielectric peak increased from 35°C for the as-sintered sample to 42°C for the 16h annealed sample and then decreased to 37°C for the 32 h annealed sample. Further, the as-sintered sample showed a diffuse phase transition. After annealing, however, a sharp phase transition was observed especially for the 4 h annealed sample. In order to measure the degree of the diffuse phase transition (in contrast to sharp phase transition), diffuseness parameter (δ_r) was determined using the following expression [10]:

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

where $\varepsilon_{r,\max}$ is maximum value of the dielectric constant at T_m and ε_r is the dielectric constant of sample. The value of δ_r can be obtained from the $\ln(\varepsilon_{r,\max}/\varepsilon_r)$ versus the $(T - T_m)^2$ curve [11], as seen in Fig. 4. This value is valid for the range of $(\varepsilon_{r,\max}/\varepsilon_r) < 1.5$, as shown by Pilgrim *et al.* [10]. The values of parameter δ_r at various annealing time are displayed in the inset of Fig. 4. The δ_r was laid between 8 and 15°C and the lowest value of δ_r was observed for the 4 h annealed sample, indicating that annealing for 4 h promoted a sharper phase transition in the ceramics.

The Capacitance (C) versus applied electric field (E) plots for the ceramics annealed at various temperatures are shown in Fig. 5. High tunability was observed for the present ceramics. Generally, the relative tunability (n_r) can be defined as [12]:

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

where $\varepsilon_r(0)$ and $\varepsilon_r(E)$ are the dielectric constant at zero and applied electric field E . Plot of n_r versus annealing time is shown in Fig. 6. The values of n_r were in a range of 60–76%, and the 4 h annealed sample showed the highest relative tunability (~76%).

Polarization hysteresis (P-E loop) measured at room temperature were performed using a Sawyer–Tower circuit. The ferroelectric hysteresis loops for as-sintered and annealed samples are shown in Fig. 7. The result revealed that all samples exhibited a ferroelectric

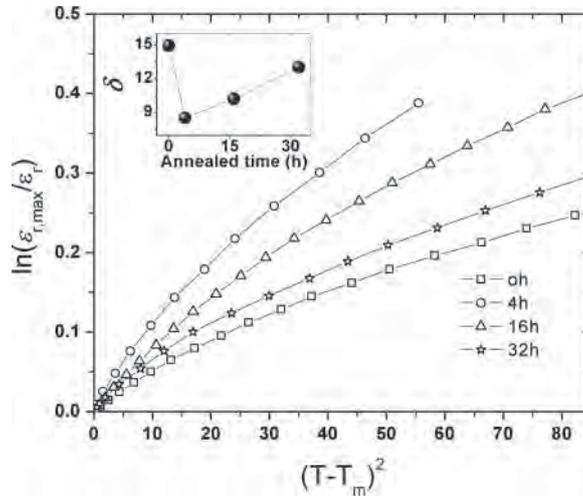


Figure 4. Quadratic dependence of temperature on logarithmic dielectric of the samples at 1 kHz as a function of annealing time.

behavior. The values of remnant polarization (P_r) increases from $1.6 \mu C/cm^2$ for the as-sintered sample to $4.3 \mu C/cm^2$ for the 4 h sample and then slightly decreases for the increased annealing time of 32 h. There was systematic dependence of the coercive field (E_c) on the annealing time. And, the values of E_c were in the range of 0.3–1.4 kV/cm. Values of P_r and the E_c as a function of annealing time are displayed in Fig. 8.

In the present work, the density of the samples was also determined. The result is shown in Fig. 6. The density increased from $5.3889 g/cm^3$ for the as-sintered sample to $5.3900 g/cm^3$ for the 16 h annealed sample then slightly decreased to $5.3895 g/cm^3$ for the 32h annealed samples. It should be noted that the density for the 4 h annealed sample was $5.3899 g/cm^3$ which is comparable to the value of the 16 h annealed sample. Hence,

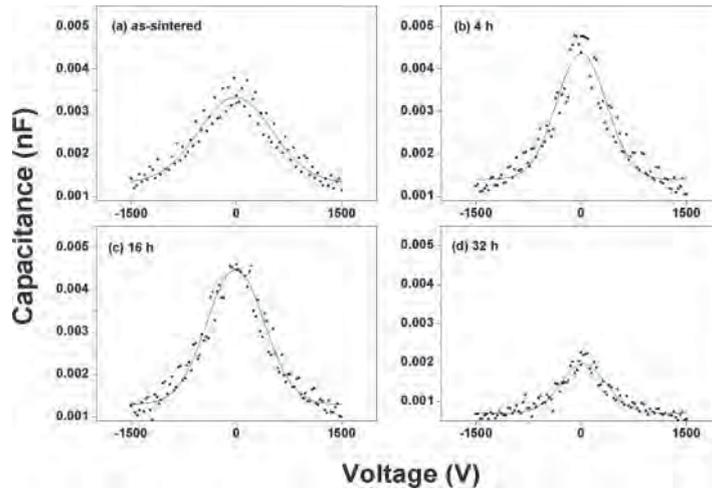


Figure 5. Capacitance-applied voltage characteristics of the ceramics annealed at various times.

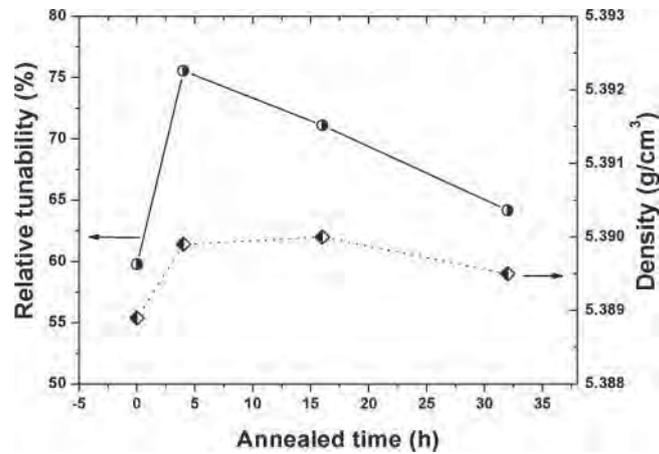


Figure 6. Relative tunability and density as a function of annealing time of the samples.

the improvement in densification is not an important reason for the improvements of the electrical properties.

It was reported that adding of B_2O_3 in $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ resulted in the improvement in dielectric constant [13]. However, the addition may cause a chemical heterogeneity in the samples since $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ has a complex structure, comparing to $BaTiO_3$ (a prototypic ferroelectric material). Therefore, it is believed that the decreasing of chemical heterogeneity in the samples after annealing may be a main reason for the improvements in many electrical properties for the present work.

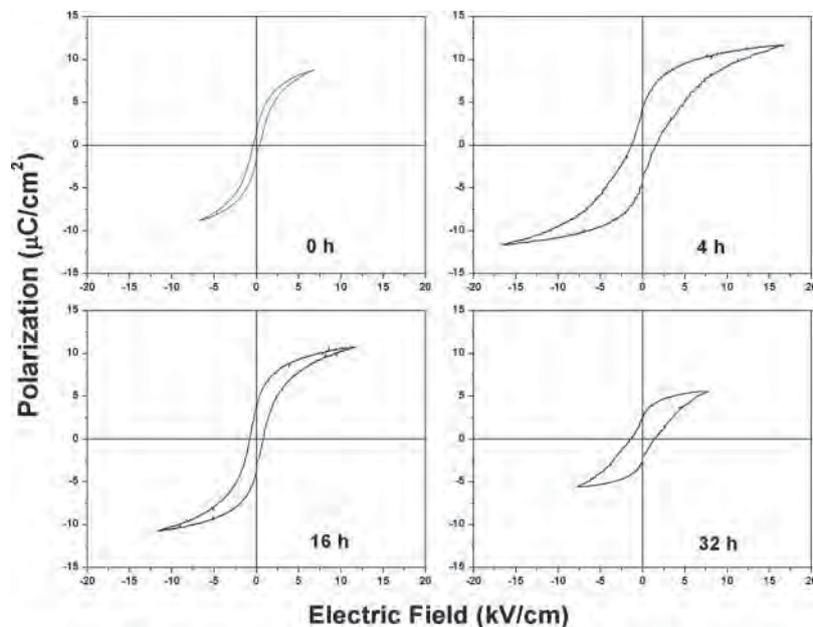


Figure 7. Dependence of the polarization versus electric field (P-E) loop of the samples.

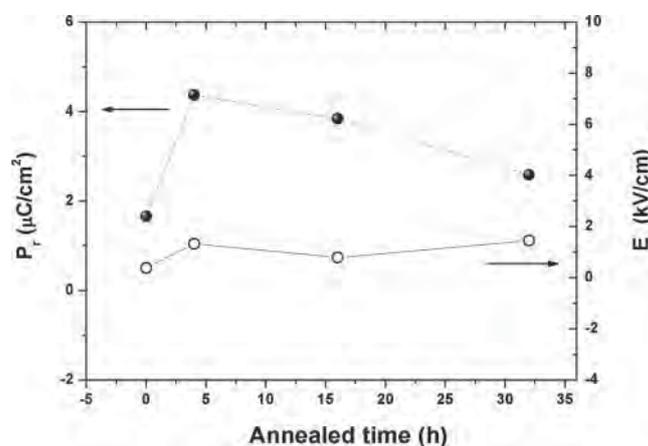


Figure 8. Variation of remanent polarization, P_r and coercive field, E_c of ceramics annealed at various times.

Conclusions

The ceramics of $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ doped with 1 wt.% of B_2O_3 were fabricated by a solid-state method. The ceramics were annealed for various times. The improvements of many electrical properties such as dielectric constant, tunability, and ferroelectric were observed. It is proposed that the improvements can be related to the decrease of chemical heterogeneity in the samples after annealing. This method may be an effective method for improving the electrical properties of other lead free ceramics.

Acknowledgments

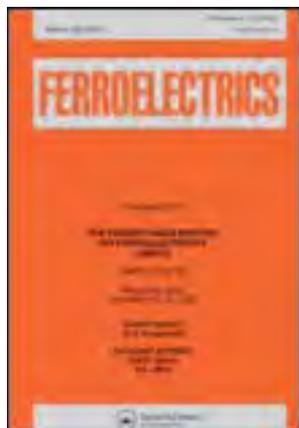
The authors would like to thank the Office of the Higher Education Commission (OHEC) for supporting by grant fund. This work was also supported by the Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University, and The Thailand Research Fund (TRF).

References

1. A. J. Moulson, and J. M. Herbert, *Electroceramics; Materials, Properties, Applications 2nd edition*. (New York: J. Wiley and Sons; 2003).
2. J. N. Lin, and T. B. Lu, Effects of isovalent substitutions on lattice softening and transition character of $BaTiO_3$ solid solutions. *J. Appl. Phys.* **68**, 985–993 (1990).
3. S. Markovic, M. Mitric, N. Cvjetanin, and D. Uskokovic, Preparation and properties of $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ multilayered ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.* **27**, 505–509 (2007).
4. W. Xiaoyong and Y. Xi, Preparation, structure and dielectric property of barium stannate titanate ceramics. *Mater. Sci. Eng. B.* **137**, 184–188 (2007).
5. V. V. Shvartsman, J. Dec, Z. K. Xu, J. Banys, P. Keburis, and W. Kleemann, Crossover from ferroelectric to relaxor behaviour in $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ solid solutions, *Phase Transitions.* **81**, 1013–1021 (2008).
6. 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).
7. C. R. K. Mohan and P. K. Bajpai, Effect of sintering optimization on the electrical properties of bulk $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ceramics. *Physica B.* **403**, 2173–2188 (2008).

8. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, and D. P. Cann, The improvement in dielectric and ferroelectric performance of PZT–PZN ceramics by thermal treatment. *Curr. Appl. Phys.* **582–585** (2007).
9. A. Halliyal, U. Kumar, R. E. Newnham, and L. E. Cross, Dielectric and ferroelectric properties ceramics in the PZN–BT–PT system. *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 119–124 (1987).
10. 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).
11. G. Rujijanagul and N. Vittayakorn, 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. Appl. Phys.* **8**, 88–92 (2008).
12. J. Venkatesh, V. Sherman, and N. Setter, Synthesis and Dielectric Characterization of Potassium Niobate Tantalate Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**: 3397–3404 (2005).
13. N. Tawichai, U. Intatha, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul, and T. Tunkasiri, Influence of B_2O_3 on electrical properties and phase transition of lead-free $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$ ceramics, *Phase Transitions.* **83**, 556–563 (2010).

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 25 June 2012, At: 21:45
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>

The Influence of Heat Treatment Condition on Electrical Properties of Glass-Ceramics Containing Ferroelectric Lead Bismuth Germanate ((Pb₃Bi₂(GeO₄)₃))

Nuttapon Pisitpipathisin^a, Puripat Kantha^a, Uraiwan Inthata^b, Sukum Eitssayeam^{a c}, Gobwute Rujijanagul^{a c}, Diane Holland^d & Kamonpan Pengpat^{a c}

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

^b School of Science, Mae Fha Luang University, Chiang Mai, 57100, Thailand

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

^d Department of Physics, University of Warwick, Coventry, CV4 7AL, UK

Available online: 27 Jun 2011

To cite this article: Nuttapon Pisitpipathisin, Puripat Kantha, Uraiwan Inthata, Sukum Eitssayeam, Gobwute Rujijanagul, Diane Holland & Kamonpan Pengpat (2011): The Influence of Heat Treatment Condition on Electrical Properties of Glass-Ceramics Containing Ferroelectric Lead Bismuth Germanate ((Pb₃Bi₂(GeO₄)₃)), *Ferroelectrics*, 416:1, 151-157

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2011.577991>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

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.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary

sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

The Influence of Heat Treatment Condition on Electrical Properties of Glass-Ceramics Containing Ferroelectric Lead Bismuth Germanate ($(\text{Pb}_3\text{Bi}_2(\text{GeO}_4)_3)$)

NUTTAPON PISITPIPATHISIN,¹ PURIPAT KANTHA,¹
URAIWAN INTHATA,² SUKUM EITSSAYEAM,^{1,3} GOBWUTE
RUJJANAGUL,^{1,3} DIANE HOLLAND,⁴ AND KAMONPAN
PENGPAT^{1,3,*}

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

²School of Science, Mae Fha Luang University, Chiang Mai 57100, Thailand

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

⁴Department of Physics, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, UK

Glasses have been formed from $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ system by conventional melt-quenching method. The glasses were melted in Pt crucible in an air atmosphere. The resulting glass pieces were subjected to the heat treatment schedule at various crystallization temperatures. The glass and glass-ceramics samples were then investigated by XRD and SEM spectroscopy. The dielectric and ferroelectric properties were also measured. Moreover, DTA analysis has been used to examine the crystallization temperatures of glasses. The controlled heat treatment process has been applied to the crystallization temperatures and glass-ceramic samples were obtained. The XRD showed that the crystals of ferroelectric phase, hexagonal $\text{Pb}_3\text{Bi}_2(\text{GeO}_4)_3$:PBG, were precipitated in the glass matrix and this is the dominant phase in the region of 34.50 mol% PbO : 11.49 mol% Bi_2O_3 : 54.01 mol% GeO_2 on the heat treatment temperature at 527°C. The dielectric constant (ϵ_r) and P-E loop of $\text{Pb}_3\text{Bi}_2(\text{GeO}_4)_3$ glass-ceramic confirmed that this material may have high possibility to be ferroelectric at room temperature with coercive field (E_c) of 30.9 kV/cm. However, the remanent polarization (P_r) = 1.36 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ is rather small, therefore it is quite difficult to confirm that the P-E loop is the feature of truly ferroelectric, it may represent a lossy capacitor behavior.

Keywords $\text{Pb}_3\text{Bi}_2(\text{GeO}_4)_3$; Dielectric properties; Ferroelectric hysteresis loop; Glass-ceramics

Introduction

Ferroelectric materials are used world-wide in many applications of electronic devices as a result of their specific properties, such as their large piezoelectric values, particularly near

Received June 20, 2010; in final form July 9, 2010.

*Corresponding author.. E-mail: kamonpan@chiangmai.ac.th

the transition temperature, which make them usable as transducers. The first Multilayer Ceramic Capacitors (MLC) were made from polycrystalline BaTiO₃ (Barium Titanate), which has become the basic ceramic dielectric capacitor in various forms made by sintering routes [1, 2].

However, some researchers have attempted to make transparent ceramics with ferro-electrical properties for which such a sintering method is not appropriate. Therefore, the glass-ceramic method is of interest. Glass-ceramics have several advantages, particularly the fact that they are made from a pore free precursor glass and have good thermal, mechanical and electrical properties. It can be seen that glass-ceramics have a unique combination of properties. As a result of this, they are able to replace the traditional materials in applications where the requirements of better cost and improved performance are needed.

Recently, many researchers have been interested in the glass-ceramic method and have attempted to open up entirely new fields. Unfortunately a number of applications still wait for industrial exploitation [3]. One of the interesting phase is Pb₃Bi₂(GeO₄)₃:PBG which was first reported by Otto and Lierheim [4]. They found that the crystal may be ferroelectric because the cations of Pb²⁺ and Bi³⁺ have asymmetric coordination which can possess the electric dipole moment in the molecule. Moreover, the composition of this phase already contains a good glass former of GeO₂ which should ease the preparation of the PBG based glass from the stoichiometric composition 3PbO.Bi₂O₃.3GeO₂.

This project is aimed at investigating the electrical properties of glass-ceramics formed from the lead bismuth germanate system at various heat treatment temperatures. The glass-ceramic method has been used to prepare the sample and devitrification of the glass is being studied by X-ray powder diffraction analysis. The thermal behavior has been examined using differential thermal analysis (DTA). SEM analysis is used to confirm the crystallinity information from XRD of the heat treated samples. Measurement of ferroelectric property of the glass and crystalline samples has commenced.

Experimental

Materials Preparation

The PbO-Bi₃O₂-GeO₂ glasses (34.50 mol% PbO : 11.49 mol% Bi₂O₃ : 54.01 mol% GeO₂) were melted in a Pt crucible at 1000°C placed in an electric furnace at air atmosphere for 15 min using reagents of red lead (Pb₃O₄), bismuth oxynitrate (BiONO₃.H₂O), and 99.999%germanium dioxide (GeO₂). They were quenched between stainless steel plates at room temperature. The thermal properties of selected samples were investigated using differential thermal analysis (DTA) with a stanton redcroft DTA model 673-4, employing a heating rate of 10°C min⁻¹ and with quartz as the reference. The resulting glasses were subjected to heat treatment schedules for crystallization at temperature ranging between 500–608°C with heating and cooling rates of 5°C min⁻¹ and 10°C min⁻¹ respectively and with 4 h dwell at the crystallization temperature.

Materials Characterization

X-ray diffraction (XRD: Siemen D-500) experiment was used to investigate the phase composition in the glasses and glass ceramics. Scanning electron microscope (SEM: JSM-6335F) was used to observe the microstructures of glass-ceramic samples. The room temperature dielectric constant (ϵ_r) and loss ($\tan\delta$) of Pb₃Bi₂(GeO₄)₃ glass ceramics were

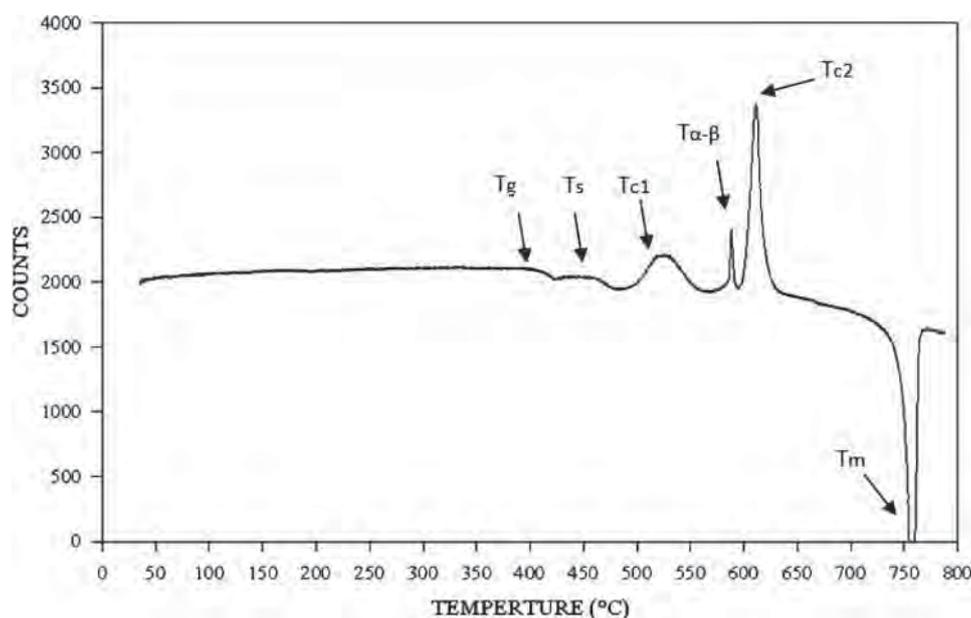


Figure 1. DTA trace of PBG glass.

measured using LCZ meter (Model 4276A, Hewlett Packard) at 10, 100 and 500 kHz, respectively. The room temperature ferroelectric properties were examined using a ferroelectric tester (RADIANT TECHNOLOGIES INC.) at 50–90 kV/cm.

Results and Discussion

The DTA trace of the resulting glass is shown in Fig. 1. Two exothermic peaks at 527°C (T_{C1}) and 608°C (T_{C2}) were observed. This may imply that there are two phases obtained at the two different temperatures. The glass transition temperature: T_g is found at 408°C while the melting temperature (T_m) is found at 757°C. This glass has density value of about 6.84 g/cm³. In addition, the softening temperature (T_s) observed in the DTA trace is equivalent to 488°C while the crystallization temperature is as high as 650°C. Therefore, it is difficult to form a desired shape of glass-ceramic without distortion.

Glasses were subjected to the heat treatment schedules with the temperature ranging from 500–608°C based on the observed T_{C1} and T_{C2} from the DTA trace (Fig. 1). Density values and XRD patterns of the resulting glass ceramics are then obtained and illustrated in Figs. 2 and 3, respectively. From the density data, it can be clearly seen that the precipitation of crystals in glass enhanced the overall density of the glass ceramics, especially for the glass-ceramic sample heat treated at 527°C. It can be noted that the glass ceramic samples heated at 500°C and 527°C contained only single phase which was $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$:PBG of JCPDS file No. 00-0341021 with hexagonal structure and residual glass in the amorphous background. However, the crystallinity of the PBG crystals was found to enhance at higher heat treatment temperature of 527°C. This temperature corresponds to the peak of T_{C1} from the DTA trace, implying that the exothermic peak at T_{C1} is attributed to the crystallization of PBG phase.

The higher heat treatment temperature of 550°C resulted in the precipitations of four secondary phases, including $Bi_4Ge_3O_{12}$, Bi_2GeO_5 , $Pb_3Bi_2GeO_8$ and $PbGeO_3$. This may

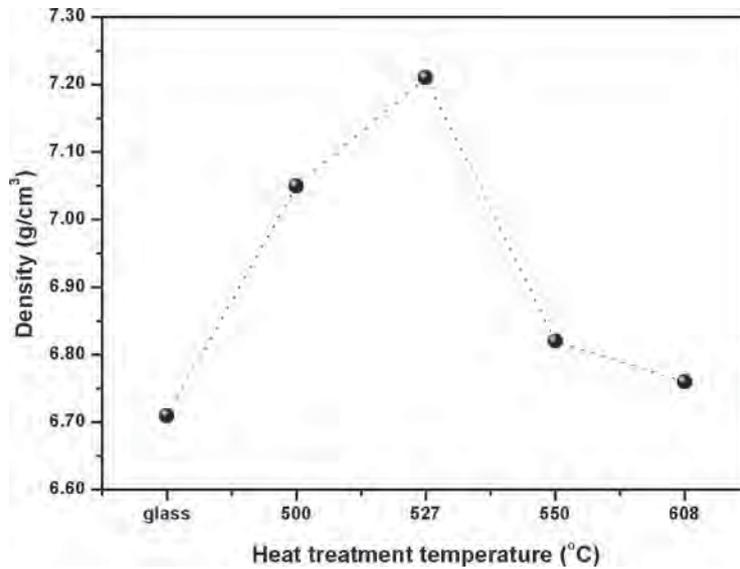


Figure 2. Density of PBG glass ceramics subjected to various heat treatment temperatures.

be due to the compositional fluctuation from the thermal vibration of atoms near T_{C2} , causing the transformation of PBG crystals to the more thermodynamic stable phase such as $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ at high temperature. It can be clearly seen that the amount of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ increases in the glass ceramic sample heated at the peak temperature (608°C), and become a major phase while that of the PBG phase decreases dramatically. This may be assumed that the transformation from $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{GeO}_8$ to $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ nearly completes at the peak of T_{C2} .

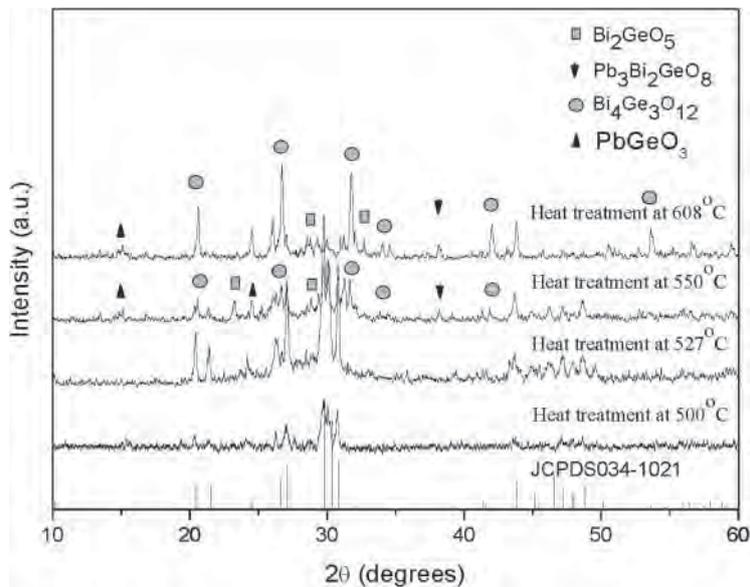


Figure 3. XRD patterns of PBG glass ceramics subjected to various heat treatment temperatures.

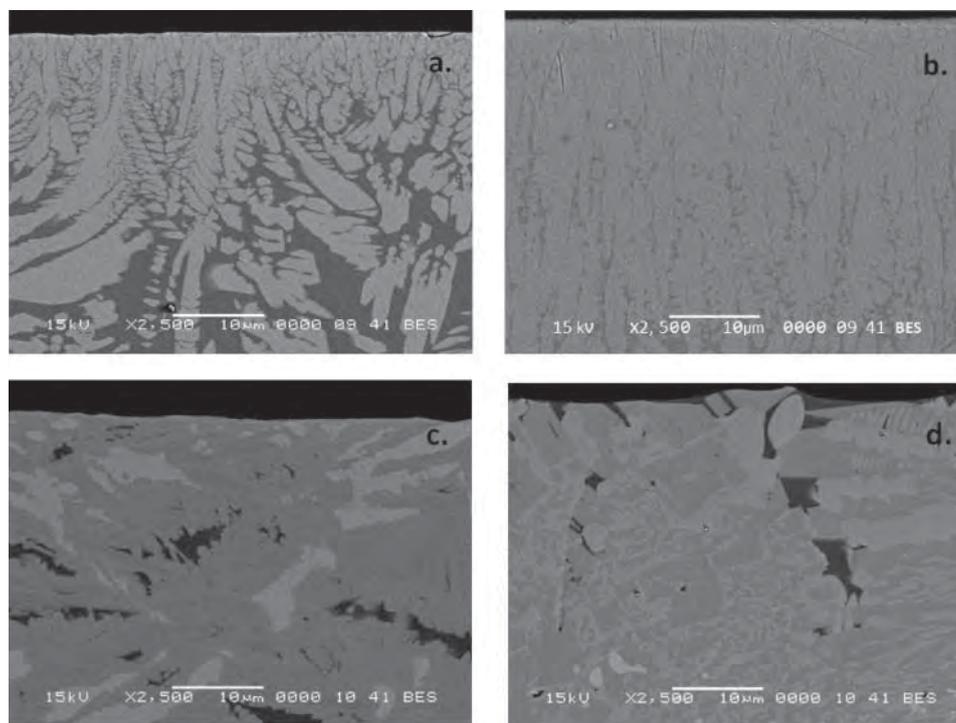


Figure 4. SEM micrographs of PBG glass ceramics subjected to various heat treatment temperatures: (a) 500°C, (b) 527°C, (c) 550°C and (d) 608°C.

However, small amount of other phases, such as $Pb_3Bi_2GeO_8$ and $PbGeO_3$ still remains in the glass ceramic heated at 608°C, while that of Bi_2GeO_5 disappears. This is probably explained that the Bi_2GeO_5 phase is a metastable form at 550°C and could not be retained at higher temperature. This particular phase was reported elsewhere [5, 6] as a metastable phase among other bismuth germanate compounds in the Bi_2O_3 - GeO_2 binary system.

The cross sections of the PBG glass ceramics at various heat treatment temperatures were clearly revealed in the corresponding SEM micrographs as shown in Fig. 4. The surface crystallization of the single PBG phase was observed in both glass ceramic samples heat treated at 500°C and 527°C, while the higher amount of residual glass was found in the lower temperature sample than that found in the higher temperature one. This is consistent with the density data and XRD result where the sample heated at 527°C has higher density value and better crystallinity than that heated at 500°C. The glass ceramic samples heated at higher temperature of 550°C and 608°C, contained high porosity and non-uniform crystals within the glass matrix. This explains the drop of density values of the related samples. The brightest phase may be attributed to the $Bi_4Ge_3O_{12}$ phase as its amount was found to increase when the temperature increased from 550°C to 608°C. More careful study such as high resolution energy dispersive analysis (EDS) will be needed in order to confirm this hypothesis. However, no evidences of other secondary phases was observed in the corresponding SEM micrograph due to a small amount of those phases existed in the glass ceramics.

The dielectric properties in terms of dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of all glass ceramic samples are illustrated in Fig. 5 and the dielectric values were compared

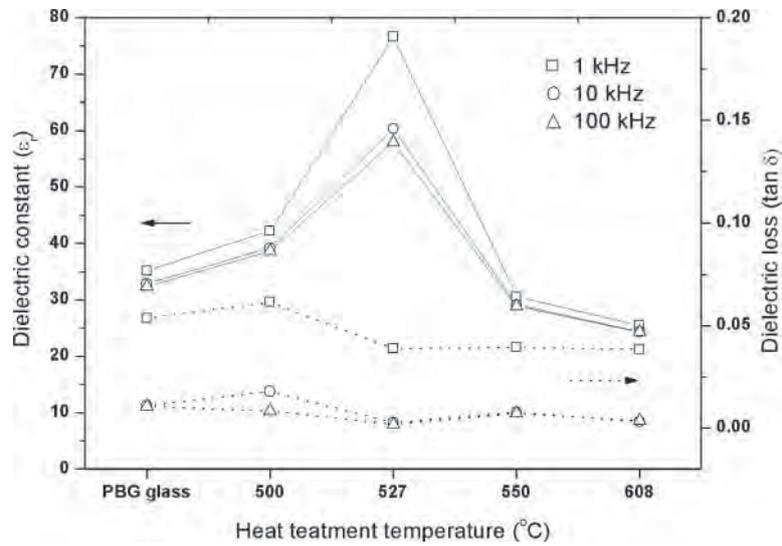


Figure 5. Dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) at various frequencies ranging from 1–100 kHz of the PBG glass ceramics.

with their densities in Table 1. It is found that the maximum dielectric constant with low dielectric loss was achieved from the glass ceramic sample heated at the peak of T_{C1} (527°C), implying that this PGB phase has high potential to be ferroelectric. In order to prove that hypothesis, the polarization-electric field (P-E) hysteresis loop at 5 kV/cm of this sample was measured and the result is shown in Fig. 6. The result shows a rather lossy

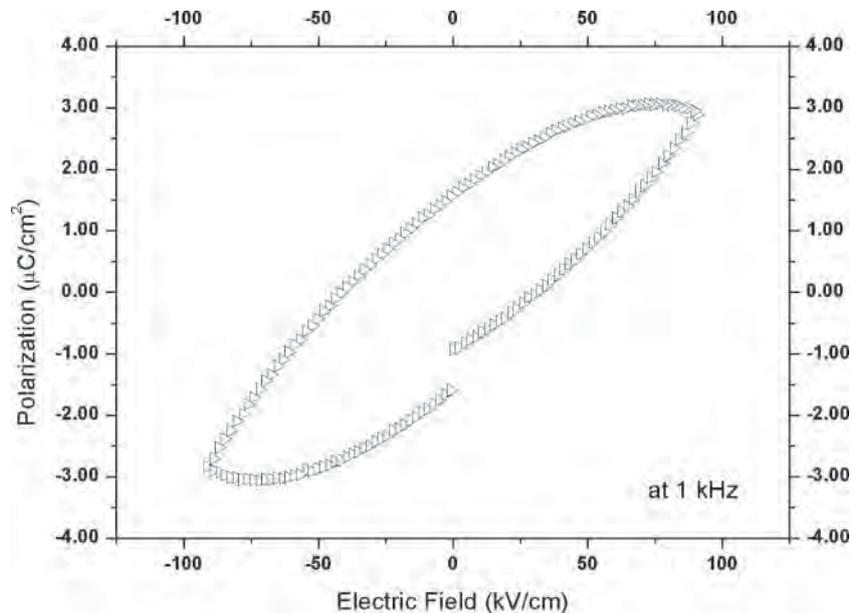


Figure 6. P-E loop of the PBG glass ceramic subjected to heat treatment at 527°C.

Table 1
Density and dielectric properties of PBG glass ceramics

Heat treatment temperature (°C)	Density (g/cm ³)	ϵ_r (Troom/1 kHz)	$\tan \delta$
PBG glass	6.71	35.12	0.0537
500	7.05	42.21	0.0614
527	7.21	76.63	0.0389
550	6.82	30.57	0.0394
608	6.76	25.48	0.0384

capacitor behavior, which is difficult to confirm the ferroelectric property of this PGB phase. However, this may be due to the small amount of the PGB phase present in the bulk sample used for the ferroelectric measurement as this glass ceramic contains the PGB crystals mostly in the surface area. It may be possible that during electrode preparation, the PGB crystals on the surface might be polished away, leading to the decrease in ferroelectricity of the measured glass ceramic bulk. Thus, to prove the ferroelectric property of this PGB phase, single crystal sample may be needed. The further study in distributing the crystals homogenously throughout the bulk glass matrix may be of particular interest.

Conclusions

Glass-ceramics embedded with $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$:PBG crystals were successfully fabricated by the glass ceramic method. Heat treatment temperature played an important role in controlling both amount and type of the crystals precipitated in the bulk glass ceramics. Surface crystallization of the PBG crystals gave the difficulty in preparing the bulk pieces with homogenous distribution of the crystals throughout the bulk. This resulted in the lossy capacitor behavior of the P-E hysteresis loop of the glass ceramic sample having even the largest amount of PBG crystals. However, the maximum dielectric constant of this sample may imply that this PBG phase may have high potential to be ferroelectric, but further study is needed to confirm this hypothesis.

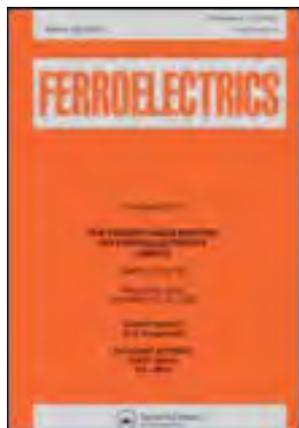
Acknowledgments

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Office of the Higher Education Commission (OHEC), the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program, and Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand for financial support. N. Pisitpipathsin would like to express his thanks to the Graduate School Chiang Mai University for financial support.

References

1. M. Levinson, *Electronic Ceramics*, 1987 (Marcel Dekker INC, New York Basel).
2. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*, 1990 (Chapman & Hall).
3. P. W. McMillan, *Glass Ceramics*, 1979 (Academic Press).
4. H. Otto and W. M. Lierheim, *J. Appl. Cryst.* **11**, 158 (1978).
5. K. Pengpat and D. Holland, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 1599 (2003).
6. K. Pengpat and D. Holland, *Phys. Chem. Glasses.*, **45**, 79 (2004).

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 25 June 2012, At: 22:42
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>

Enhanced Electrical Properties of Lead-Free Bi_2GeO_5 Ferroelectric Glass Ceramics by Thermal Annealing

Puripat Kantha^a, Nuttapon Pisitpipathsin^a, Wilaiwan Leenakul^a, Sukum Eitssayeam^{a,b}, Gobwute Rujijanagul^{a,b}, Somnuk Sirisoonthorn^c & Kamonpan Pengpat^{a,b}

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

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

^c National Metal and Materials Technology Center, Klong Luang, Pathumthani, 12120, Thailand

Available online: 27 Jun 2011

To cite this article: Puripat Kantha, Nuttapon Pisitpipathsin, Wilaiwan Leenakul, Sukum Eitssayeam, Gobwute Rujijanagul, Somnuk Sirisoonthorn & Kamonpan Pengpat (2011): Enhanced Electrical Properties of Lead-Free Bi_2GeO_5 Ferroelectric Glass Ceramics by Thermal Annealing, *Ferroelectrics*, 416:1, 158-167

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2011.577993>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

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.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Enhanced Electrical Properties of Lead-Free Bi_2GeO_5 Ferroelectric Glass Ceramics by Thermal Annealing

PURIPAT KANTHA,¹ NUTTAPON PISITPIPATHSIN,¹
WILAIWAN LEENAKUL,¹ SUKUM EITSSAYEAM,^{1,2}
GOBWUTE RUJJANAGUL,^{1,2} SOMNUK SIRISOONTHORN,³
AND KAMONPAN PENGPAT^{1,2,*}

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

²Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai 50200, Thailand

³National Metal and Materials Technology Center, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand

To study the effect of thermal annealing on the electrical properties of lead-free Bi_2GeO_5 ferroelectric glass ceramics, the glass ceramics with composition of Bi_2GeO_5 were prepared by the conventional melt-quenching and heat-treatment methods subsequently. Glass ceramics of Bi_2GeO_5 was produced by subjecting the glasses from $\text{BiO}_{1.5}\text{-GeO}_2\text{-BO}_{1.5}$ system to the heat treatment schedule at 475°C for 18 h. After that, the resulting samples were separately annealed at 275 and 375°C for 4, 8, 12 and 18 h, respectively. The important properties of the annealed Bi_2GeO_5 glass ceramics such as physical properties, phase formation and electrical properties were then investigated. It was found that the annealing treatment played an important role on electrical properties of these glass ceramics. The XRD patterns confirm the secondary phase of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ co-existed with Bi_2GeO_5 which increased at higher annealing temperature and time. This caused a change in density and related electrical properties of the Bi_2GeO_5 glass ceramics. Both annealing temperature of 275 and 375°C with various times can improve dielectric properties and ferroelectric behavior of the resulting Bi_2GeO_5 glass ceramics when comparing with that of un-annealed sample. The optimum annealing temperature and time for the improvement of dielectric properties of Bi_2GeO_5 glass ceramics was found at $375^\circ\text{C}/12$ h, where the maximum values of the dielectric constant (ϵ_r) of 246 and low dielectric loss ($\tan\delta$) of 0.024 were obtained. Moreover, the ferroelectric property of all annealed glass ceramics exhibited the slim P-E loop and P_r values which slightly increased with increasing annealing temperature and time. However, the P-E loops are not the feature of truly ferroelectric, it may be represent a lossy capacitor behavior.

Keywords Bismuth germanate; lead-free glass ceramics; ferroelectric property and thermal annealing

Received June 20, 2010; in final form July 11, 2010.

*Corresponding author. E-mail: kpengpat@gmail.com

Introduction

Nowadays, ferroelectric glass ceramics, having properties between glass and crystal, have shown great potential in electroceramic design, preparation and application. Their lower temperature preparation and more homogeneous mixing of the ferroelectric and glass phases make them useful in low temperature co-fired ceramics (LTCC) and conventional dielectric ceramic devices [1]. Thus many new glass ceramic compositions are intensively studied and developed.

Bismuth germanate glass ceramics, especially Bi_2GeO_5 phase, is of particular interest because of its good electrical properties and it is also an environment friendly material [2–6]. Moreover, the Bi_2GeO_5 phase having a high probability of being ferroelectric as it exhibits a slim hysteresis loop with low remnant polarization as reported by K. Pengpat and D. Holland [7, 8]. Recently, the Bi_2GeO_5 glass ceramics with larger dielectric constant and lower dielectric loss were observed when crystallinity of the glass ceramics enhanced as reported by previous works [9, 10]. However, comparing with many ferroelectric materials, the electrical properties of these materials were still low.

In the order to improve the electrical properties of Bi_2GeO_5 glass ceramics, thermal annealing was used as many reports confirmed that the annealing method could enhance electrical properties in various perovskite type ceramics [11]. Therefore, the influence of thermal annealing parameters, including annealing temperature and time on physical and electrical properties of Bi_2GeO_5 glass ceramics have been investigated, reported and discussed in this work.

Experimental Procedure

The ternary glass with composition of 60 mol% $\text{BiO}_{1.5}$: 20 mol% GeO_2 : 20 mol% $\text{BO}_{1.5}$ was used to prepare Bi_2GeO_5 glass ceramics following our previous work [9]. The starting

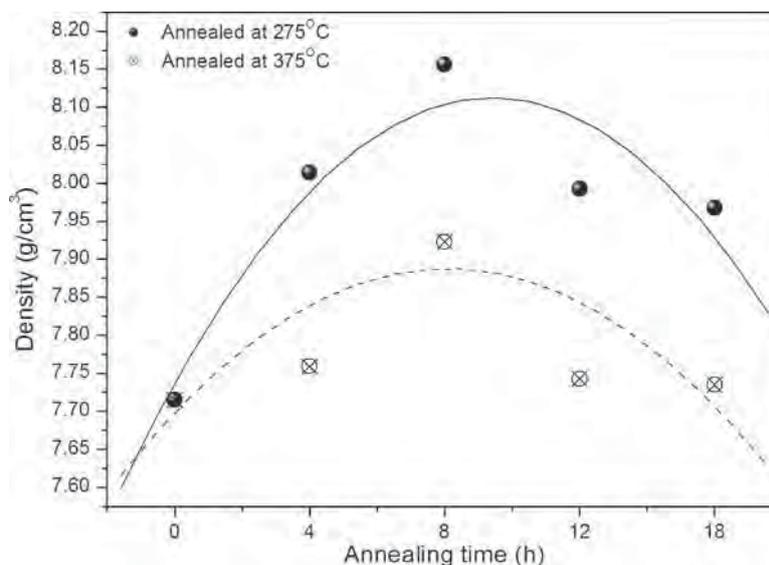


Figure 1. Density of the Bi_2GeO_5 glass ceramics annealed at 275 and 375°C with various dwell-times.

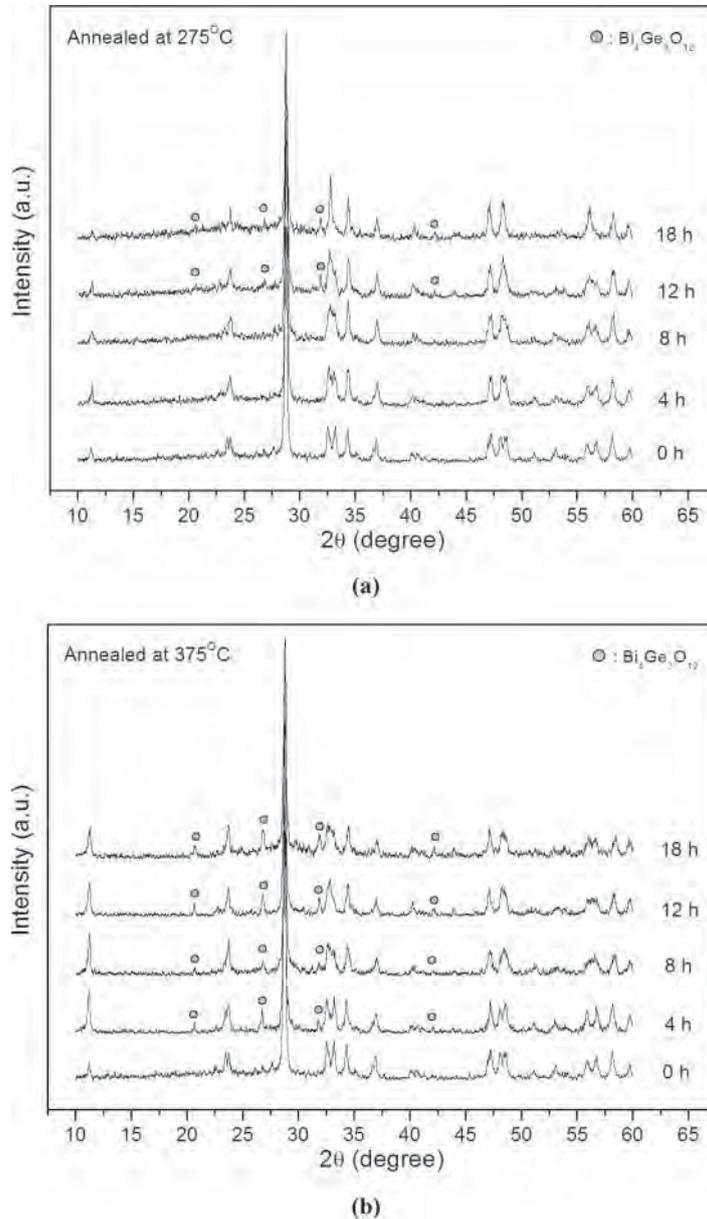


Figure 2. XRD patterns of all Bi_2GeO_5 glass ceramics annealed at (a) 275°C and (b) 375°C with various dwell-times.

materials of bismuth oxynitrate ($\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), puratonic germanium dioxide (GeO_2) and boric oxide (B_2O_3) were appropriate combined and conventional melted in a Pt crucible at 1075°C in an air atmosphere, using an electric furnace. The melts were held at the melting temperature for 15 min and then were quenched between stainless steel plates at room temperature. After that, the resulting glasses were subjected to heat treatment schedule in order to form Bi_2GeO_5 phase at 475°C for 18 h using heating and cooling rate of 5 and

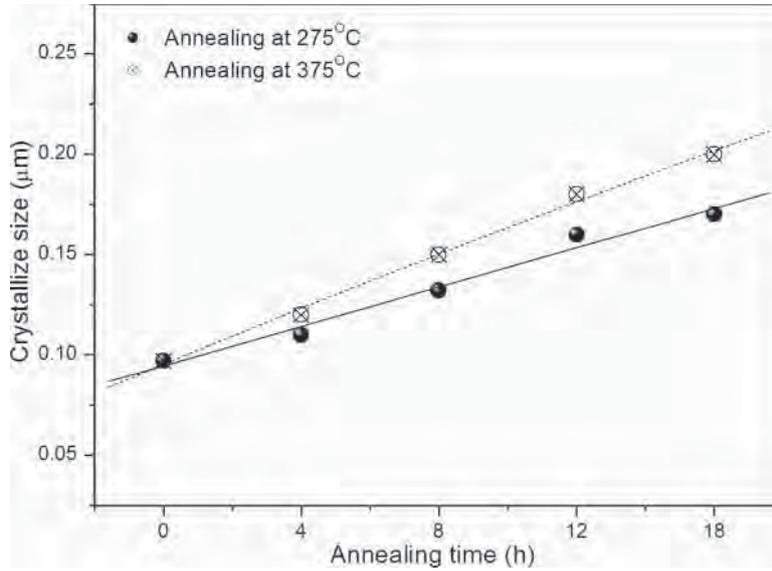


Figure 3. The average crystallite size of the Bi_2GeO_5 glass ceramics annealed at 275 and 375°C at various dwell-times.

10°C/min, respectively. The Bi_2GeO_5 glass ceramics were subsequently thermal annealed at 275 and 375°C in an electric furnace under controlled heating and cooling rate of 5°C/min with dwell time for 4, 8, 12 and 18 h.

The bulk density and phase formation of annealed glass ceramic samples were investigated by Archimedes method and an X-ray diffractometer (XRD), respectively. From the broadening of X-ray diffraction peaks of Bi_2GeO_5 phase, the full width at half maximum

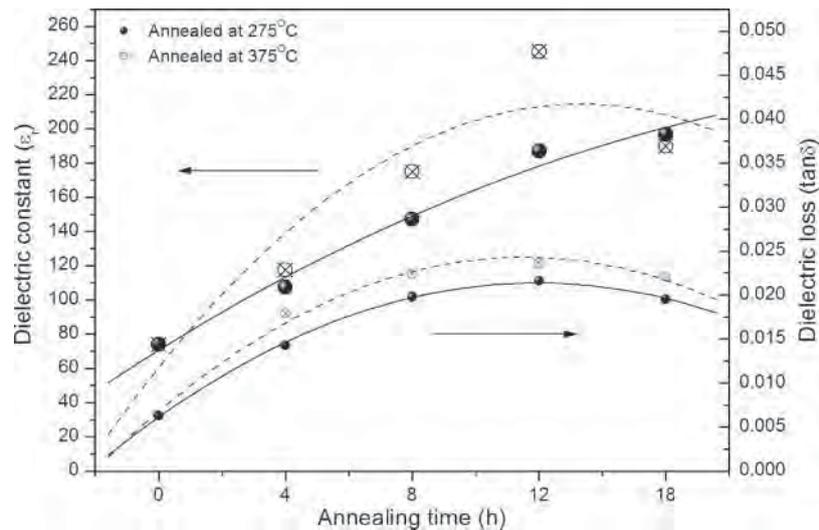


Figure 4. The dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) at room temperature of Bi_2GeO_5 glass ceramics at various annealing times.

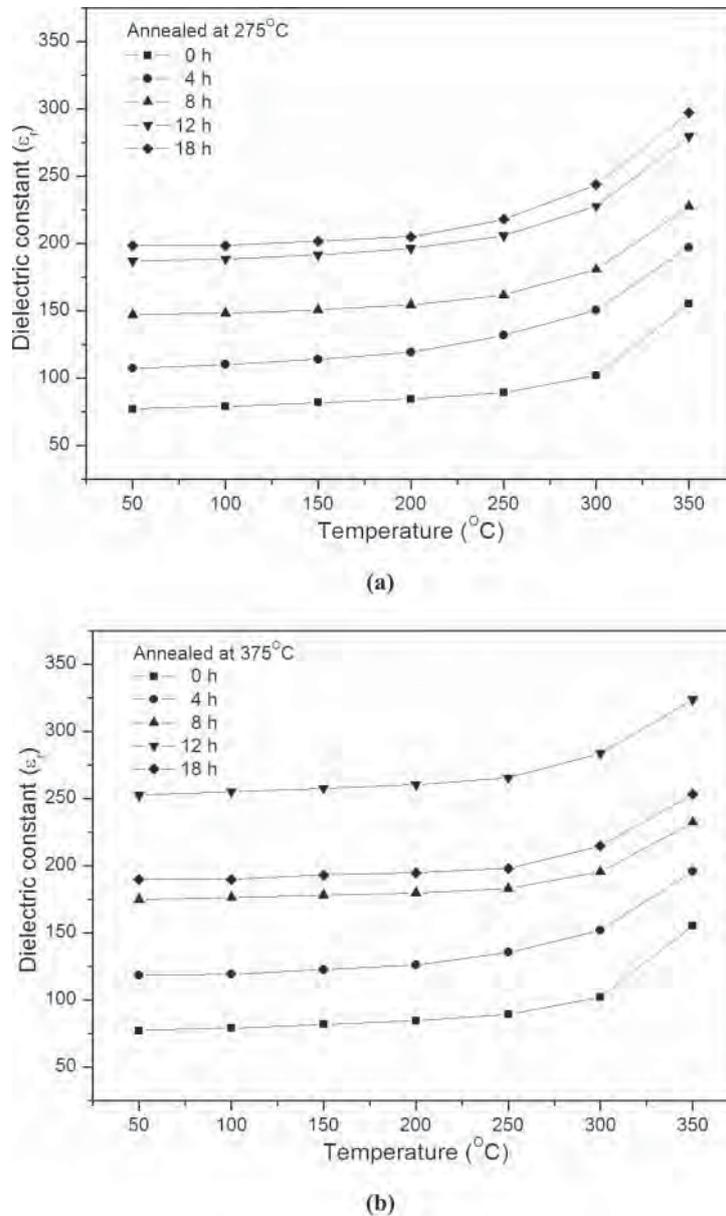


Figure 5. Temperature dependence of the dielectric constant (ϵ_r) of Bi_2GeO_5 glass ceramics annealed at (a) 275°C and (b) 375°C .

(FWHM) values of each intense diffraction peaks of (311), (621) and (332) planes were measured by using computational analysis based on a Gaussian fit and the average crystallite sizes (diameter, d) were calculated by conventional procedure using the Scherrer's formula $d = 0.9\lambda/\beta \cos \theta$ where λ is the wavelength of X-ray radiation ($\text{Cu K}\alpha = 1.5406\text{\AA}$), β is the FWHM values of the peak at 2θ [12]. For measurement of electrical properties, the two circular surfaces of the annealed glass ceramics were polished and coated with silver

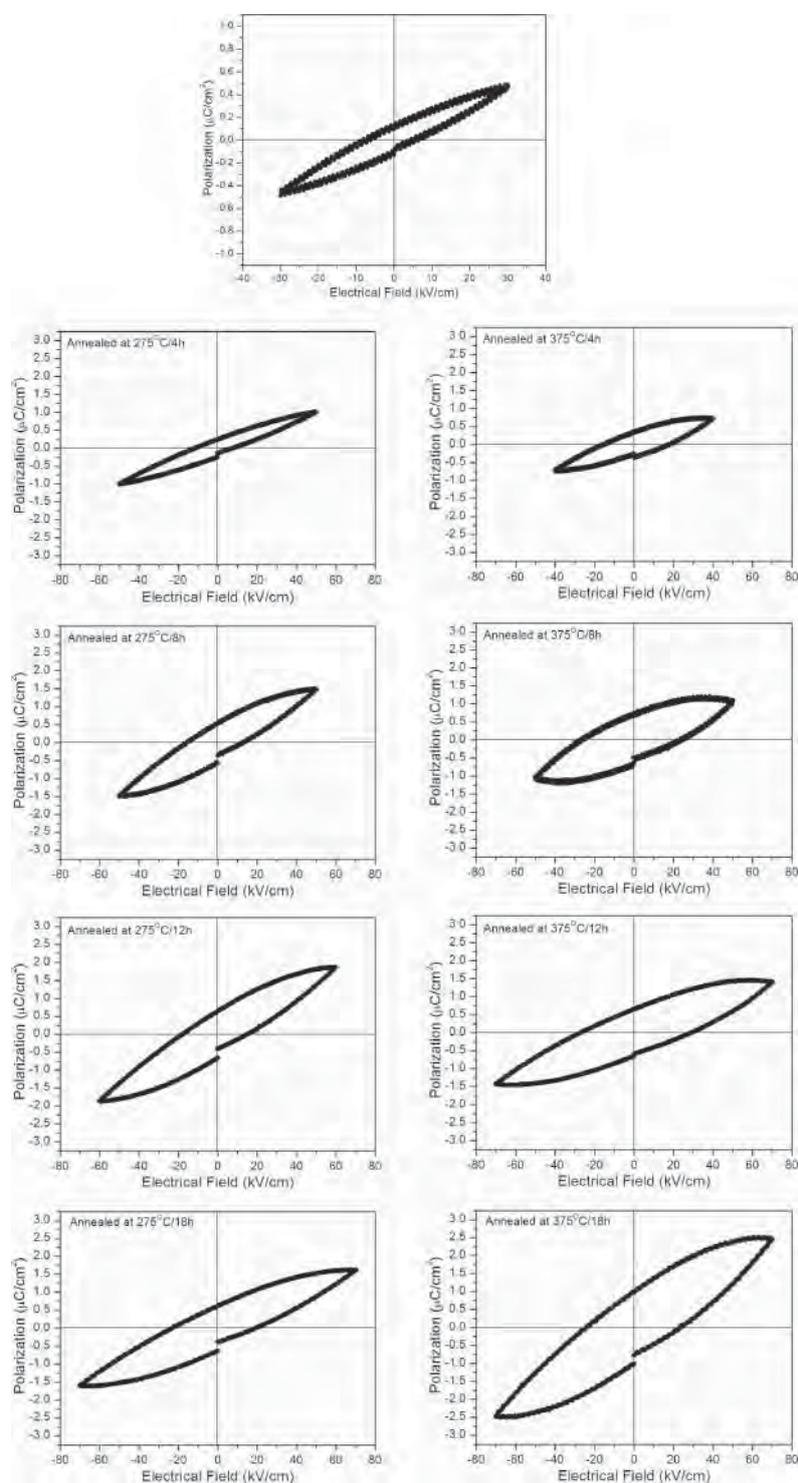


Figure 6. Hysteresis loops at room temperature of un-annealed and annealed Bi_2GeO_5 glass ceramics.

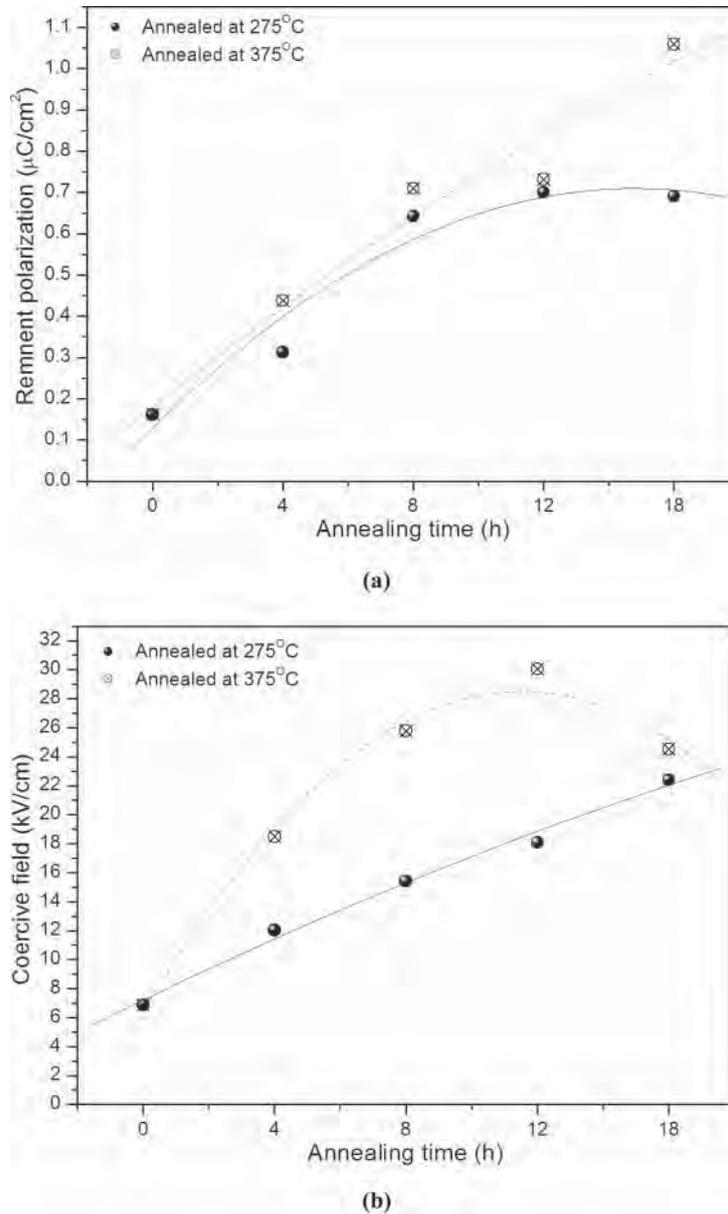


Figure 7. Room temperature (a) remnant polarization (P_r) and (b) coercive field (E_c) at various annealing parameters.

paste as electrodes for electrical contact. The room temperature dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) at 1 kHz of annealed Bi₂GeO₅ glass ceramics were measured using LCZ meter. Temperature dependence of dielectric constant of these samples was observed by using LCR meter at 1 kHz. Finally, the ferroelectric hysteresis loops were measured by using a ferroelectric tester at room temperature.

Results and Discussion

In order to clarify the effect of thermal annealing parameter on the densification of Bi₂GeO₅ glass ceramics, the un-annealed and annealed Bi₂GeO₅ glass ceramic samples were measured by the Archimedes technique, using distilled water as the liquid medium and their density data were illustrated in Fig. 1. It can be clearly seen that the higher annealing temperature is, the lower density values are observed. Moreover, the density values of these glass ceramics were found to increase from ~7.72 to ~8.16 and ~7.92 g/cm³ for the glass ceramic samples annealed at 275 and 375°C for 8 h, respectively when compared with the un-annealed sample. However, when the annealing time was higher than 8 hours, the densities of the annealed glass ceramic samples were dropped with increasing annealing time. This may be probably due to the formation of extra network consisting of tetrahedra and octahedra germanium coordinated by oxygens [13], leading to the increasing of oxygen vacancies in these glass ceramics.

Phase formation study of the Bi₂GeO₅ glass ceramics annealed at various temperatures and dwell-times was carried out by XRD and their diffraction peaks are illustrated in Fig. 2. For the un-annealed glass ceramic sample, the only orthorhombic Bi₂GeO₅ phase was observed (JCPDS file no. 036-0289) in the XRD pattern while the major phase of orthorhombic Bi₂GeO₅ and the secondary phase of cubic Bi₄Ge₃O₁₂ (JCPDS file no. 034-0416) were found to exist in both XRD patterns of the annealed glass ceramics at 275 and 375°C. Moreover, the amount of Bi₄Ge₃O₁₂ started to increase with longer dwell-time. Considering the theoretical density of the pure orthorhombic Bi₂GeO₅ phase and cubic Bi₄Ge₃O₁₂ phase from the JCPDS data, it was found that the orthorhombic Bi₂GeO₅ phase has higher values (~8.14 g/cm³) than that of cubic Bi₄Ge₃O₁₂ phase (~7.11 g/cm³). Therefore, it clearly confirms the decrease in density values of the annealed Bi₂GeO₅ glass ceramics at higher annealing temperature and dwell-time as mentioned above. The broadening of X-ray diffraction peaks can lead to the average crystallites size embedded in the glass ceramics. The crystallite size of the Bi₂GeO₅ phase of each annealing condition was estimated using the Scherrer's equation [12]. The FWHM (full width at half maximum) values of the observed X-ray peaks of (311), (621) and (332) planes were measured by using computational analysis based on a Gaussian fit. After that, the Scherrer's equation was used to calculate the average crystallite size of Bi₂GeO₅ crystals in all annealed glass ceramics and plotted versus annealing time as shown in Fig. 3. It can be clearly seen that the crystallite size increases gradually with increasing annealing time in both glass ceramic samples annealed at 275 and 375°C. Furthermore, the overall crystallite size of the Bi₂GeO₅ crystals in the glass ceramic samples annealed at 375°C is higher than that of annealed at 275°C. This implies that the annealing conditions in both temperature and time affected the growth of Bi₂GeO₅ crystals in the glass ceramics. This difference in the average crystallite size after annealing may play a more important role in the variation of ϵ_r values and the appearance of ferroelectric behavior [14].

The experimental on dielectric measurements at room temperature of Bi₂GeO₅ glass ceramics with various annealing temperatures and annealing dwell-times are graphically present in Fig. 4. It can be clearly seen that the dielectric constant (ϵ_r) values at room temperature of Bi₂GeO₅ glass ceramics annealed at 375°C are higher than that of Bi₂GeO₅ glass ceramics annealed at 275°C and then the values of dielectric constant dramatically increases with increasing annealing dwell-time. This result has a good consistency with the result of the average crystallite size of the Bi₂GeO₅ phase as described before. The maximum dielectric constant values of the annealed Bi₂GeO₅ glass ceramics were found of about 200 at 18 hours and 246 at 12 hours for the annealing temperature of 275 and 375°C,

respectively. The considerable increase in ϵ_r values of the annealed samples may not be only due to the densification of the samples, but also the re-orientation of Bi_2GeO_5 crystals distributed homogeneously within the bulk glass matrix and the increase of the average crystallite size of the Bi_2GeO_5 crystals at higher annealing (375°C). Moreover, the presence of cubic $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ phase coexisting in the bulk glass ceramics as confirmed by XRD results may play a more important role in controlling the ϵ_r values of the glass ceramics. On the other hand, the larger dielectric loss ($\tan\delta$) was observed at higher annealing temperature and found to increase gradually up to the annealing time of 12 hours, above which it decreases with increasing annealing time. This can be related to the density which found to decrease, indicating higher amount of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ existing in the bulk glass ceramics, when the annealing dwell-time was higher.

Figure 5 shows the temperature dependence of the dielectric constant (ϵ_r) of the annealed Bi_2GeO_5 glass ceramics with fixed frequencies at 1 KHz. The overall dielectric constant values of all annealed samples were found to increase with increasing measurement temperature. For the room temperature up to 250°C , the dielectric constant values slightly increased while they rapidly increase at higher temperature. However, the phase transition temperature of all annealed Bi_2GeO_5 glass ceramics were not found due to the Bi_2GeO_5 single phase has a higher phase transition temperature of more than 527°C [7], as the measurement was limited by the limitation of the equipment.

In order to study the ferroelectric properties of all annealed Bi_2GeO_5 glass ceramics, the measurements of polarization hysteresis were performed at room temperature using a Sawyer-Tower circuit. The plots of the polarization versus electric field (P-E) loops at room temperature of all annealed samples in Fig. 6 display the slim loop with low remnant polarization (P_r). Moreover, it can be clearly indicated that annealing parameters in both temperature and dwell-time have improved the ferroelectric properties of Bi_2GeO_5 glass ceramics as can be seen in Fig. 7. The results represent the increases of remnant polarization (P_r) and coercive field (E_c) in P-E loop with increasing annealing temperature and dwell-time. However, the P-E loops of all annealed Bi_2GeO_5 glass ceramics are not the feature of truly ferroelectric, it may be represent a lossy capacitor behavior which caused by the effect of low dielectric constant of residual glass matrix.

Conclusions

To study the effect of thermal annealing parameters on the properties of Bi_2GeO_5 glass ceramics, the samples have been prepared by conventional quenching, heat treatment method at 475°C for 18 h and then subsequently annealed at various temperatures and dwell-times. It was found that the thermal annealing promotes the phase formation of the Bi_2GeO_5 phase, leading to the alteration in their density and electrical properties. The dielectric constant of these glass ceramics were greatly improved while dielectric loss degraded with increasing thermal annealing parameters. The best dielectric properties at room temperature were found at $375^\circ\text{C}/12$ h, exhibiting the maximum values of the dielectric constant (ϵ_r) of 246 and low dielectric loss ($\tan\delta$) of 0.024. Finally, the P-E loops of annealed Bi_2GeO_5 glass ceramic were obtained. The P_r values were found to improve with increasing annealing temperature and dwell-time, but the P-E loop may not represent the truly hysteresis loop as it is more to be a lossy capacitor.

Acknowledgments

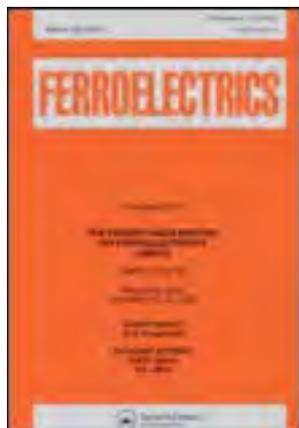
The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Office of the Higher Education Commission (OHEC)

Thailand, the Royal Golden Jubilee Ph. D. Program, Graduate School and Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand for financial support.

References

1. X. Wang, X. Yao, and H. Ishiwara, *J. Mater. Sci. Eng. B.* **137**, 278 (2007).
2. R. Nitsche, *J. Appl. Phys.* **36**, 2358 (1965).
3. A. A. Ballman, *J. Cryst. Growth.* **1**, 37 (1967).
4. S. C. Abrahams, P. B. Jamieson, and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **47**, 4034 (1967).
5. A. V. Firsov, N. E. Skorokhodov, A. V. Astaf'ev, S. Yu. Stefanovich, and Yu. N. Venetsev, *Kristallografiya.* **29**, 509 (1984).
6. B. Auriviltius, C. I. Lindblom, and P. Stenson, *Acta. Chem. Scand.* **18**, 1554 (1964).
7. K. Pengpat and D. Holland, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 1599 (2003).
8. K. Pengpat and D. Holland, *Phys. Chem. Glass.—Eur. J. Glass. Sci. Tech. B.* **45**, 79 (2004).
9. P. Kantha, S. Sirisoonthorn, and K. Pengpat, *J. Adv. Mater. Res.* **55–57**, 437 (2008).
10. P. Kantha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, S. Eitssayeam, U. Intatha, and S. Sirisoonthorn, *Adv. Mater. Nano.: AIP Conf. Proc.* **1151**, 166 (2009).
11. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, and D. P. Cann, *J. Curr. Appl. Phys.* **7**, 582 (2007).
12. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, second ed., Addison-Wesley Publishing Co., London, UK, 1977.
13. L. Baia, T. Iliescu, S. Simon, and W. Kiefer, *J. Molec. Struct.* **599**, 9 (2001).
14. R. S. Chaliha, K. Annapurna, A. Tarafder, V. S. Tiwari, P. K. Gupta, and B. Karmakar, *J. Opti. Mater.* **32**, 1202 (2010).

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 25 June 2012, At: 22:41
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 Ferroelectric Glass Ceramics from $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-SiO_2-Al_2O_3$ Glass System

Ploypailin Yongsiri^a, Sukum Eitssayeam^{a,b}, Uraiwan Inthata^c, Gobwute Rujijanagul^{a,b}, Somnuk Sirisoonthorn^d, Tawee Tunkasiri^a & Kamonpan Pengpat^{a,b}

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

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

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

^d National Metal and Materials Technology Center, Klong Luang, Pathumthani, 12120, Thailand

Available online: 27 Jun 2011

To cite this article: Ploypailin Yongsiri, Sukum Eitssayeam, Uraiwan Inthata, Gobwute Rujijanagul, Somnuk Sirisoonthorn, Tawee Tunkasiri & Kamonpan Pengpat (2011): Fabrication of Ferroelectric Glass Ceramics from $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-SiO_2-Al_2O_3$ Glass System, *Ferroelectrics*, 416:1, 144-150

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2011.577990>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

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.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings,

demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Fabrication of Ferroelectric Glass Ceramics from $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Glass System

PLOYPAILIN YONGSIRI,¹ SUKUM EITSSAYEAM,^{1,2}
URAIWAN INTHATA,³ GOBWUTE RUJIANAGUL,^{1,2}
SOMNUK SIRISOONTHORN,⁴ TAWEE TUNKASIRI,^{1,2}
AND KAMONPAN PENGPAT^{1,2,*}

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

²Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai 50200, Thailand

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

⁴National Metal and Materials Technology Center, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand

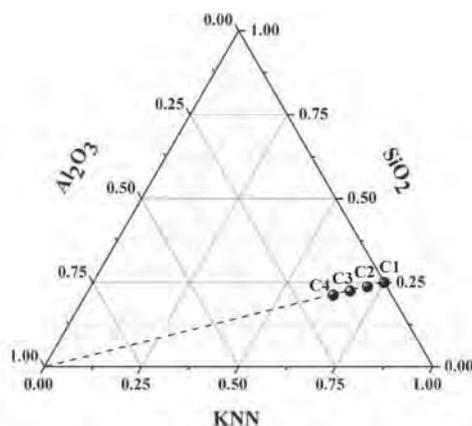
In this research, the fabrication of glass ceramics containing ferroelectric KNN crystals has been carried out in aluminosilicate glass system by using conventional mixed oxide technique in alumina crucible. Alumina was chosen to increase mechanical robust and the stability of KNN glass ceramic in ratio 0, 5, 10 and 15 mol%. The received glass ceramics were all transparent. The glasses were subjected to heat treatment processes at the temperature between 600 and 700°C in order to form the glass ceramics with desired crystal phases. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques were used for phase identification and microstructural studies, respectively. The bulk crystallization of KAlSiO_2 phase was observed in the glass ceramics with heat treatment temperatures from 600–675°C while KNN phase started to appear at higher temperature of 700°C. The glass ceramic containing 23.75 mol% SiO_2 possesses the optimum values of dielectric constant (ϵ_r): ~ 260 and low dielectric loss ($\tan\delta$): ~ 0.02 at 10 kHz in room temperature.

Introduction

Ferroelectric glass ceramics have long been studied as alternative ferroelectric materials for decades, because the combination of electric property of ferroelectric crystals and transparency of glass matrices. This combined property makes them useful in many applications especially electronic parts, such as electro—optical, microwave and pyroelectric devices. The varieties of ferroelectric crystals: for examples, BaTiO_3 , PbTiO_3 , LaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, $(\text{Sr, Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$, LiNbO_3 , KNbO_3 , NaNbO_3 and BiGeO_5 [1–11], were introduced to merge into many of glass systems. Among them, Nb_2O_5 based ferroelectric crystals are of particular interest, because of their good nonlinear photonic properties [11].

Received June 20, 2010; in final form July 13, 2010.

*Corresponding author. E-mail: kamonpan@chiangmai.ac.th



	KNN (mol%)	SiO ₂ (mol%)	Al ₂ O ₃ (mol%)
C1	75	25	0
C2	71.25	23.75	5
C3	67.5	22.5	10
C4	63.75	21.25	15

Figure 1. Ternary diagram showing 4 glasses from KNN - SiO_2 - Al_2O_3 system and the table of chemical compositions.

Potassium sodium niobate $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$: KNN solid solution has been recently subjected to intensive investigation as a promising lead-free ferroelectric [12]. Because of the increased environmental awareness, lead-free materials have become the most attractive material for electrical utilities, which promises environmental friendly products. This brought out the original idea of combining the KNN crystals in some selected glass systems.

In this research, the fabrication of glass ceramics containing ferroelectric KNN crystals has been carried out in aluminosilicate glass system by using glass ceramic method in alumina crucible. Alumina ratio of 0, 5, 10 and 15 mol% were added in to the $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ - SiO_2 - Al_2O_3 system. Heat treatment process was used for controlled crystallization in temperature range of 600–700°C for 4 h. The crystallization in the resulting glass ceramics was studied by XRD and SEM. Dielectric property of the glass ceramics was studied and reported.

Experimental Procedure

KNN based glass ceramics were prepared by conventional melt quenching technique. The oxide powders of K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 , SiO_2 and Al_2O_3 were mixed according to the glass formula as shown in Fig. 1 in an alumina crucible. Then, the prepared mixtures were melted in an electric furnace at 1300°C for 1 h with heating rate of 10°C min⁻¹. The melts were then quenched between the stainless steel plates at room temperature. The resulting glasses were subjected to the heat treatment schedule between 600–700°C for crystallization. Density values of the prepared glass and glass ceramic samples were measured using Archimedes' method. The X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron

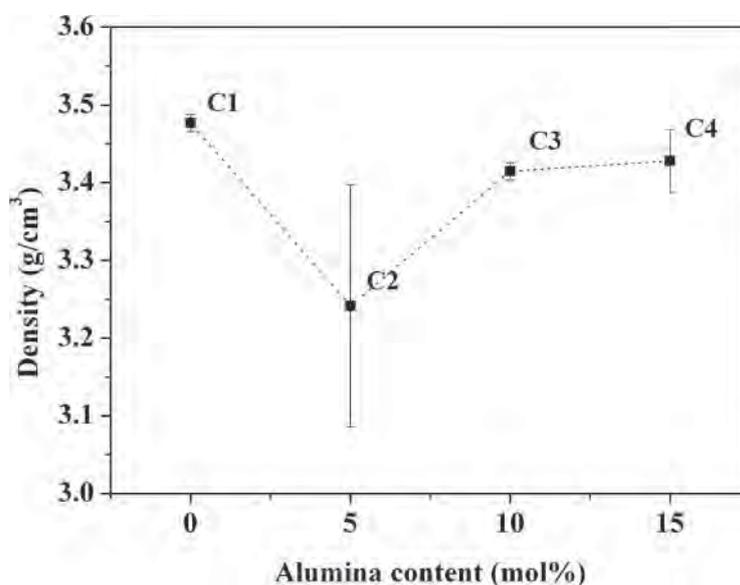


Figure 2. Variation in density of quenched glasses C1–C4.

Microscopy (SEM) techniques were used to investigate the phase formation and to observe the microstructure of the glass ceramic samples, respectively. Two parallel surfaces of the glass ceramics were polished and coated with silver paste as electrodes for electrical contact. The room temperature dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of the prepared glass ceramics were measured at various frequencies from 10 to 1 MHz using an LCZ meter (HP4276 A).

Results and Discussion

The resulting glasses prepared from $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ - SiO_2 - Al_2O_3 system with various contents of alumina ranging from 0, 5, 10 and 15 mol% were transparent and mechanically robust. All glasses were subjected to the heat treatment schedules at the temperature ranging between 600–700°C for 4 h. The transparent property of the glass ceramics depended very much on the heat treatment temperature. It was found that the transmission of light tended to decrease with increasing temperature. The highest heat treatment temperature of 700°C resulted in the opaque samples in all conditions.

Figure 2 shows the variation in density with alumina content of the quenched glasses and Fig. 3 illustrates the density values versus heat treatment temperature of all conditions. It can be clearly seen that the density values of all heat treatment samples are higher than that of the quenched glasses and the amount of added alumina has insignificantly affected the density of the quenched samples. In Fig. 3, it is seen that the density tend to increase linearly with increasing heat treatment temperature in all conditions (C1–C4). The maximum values of density were found in the glass ceramic samples subjected to heat treatment at 700°C.

Figure 4 shows the example of XRD result of the glass ceramic samples with the amount of alumina equal to 10 mol% (C2), after subjected to the heat treatment at various temperatures. The XRD results of other conditions: C1, C3 and C4, were found to exhibit

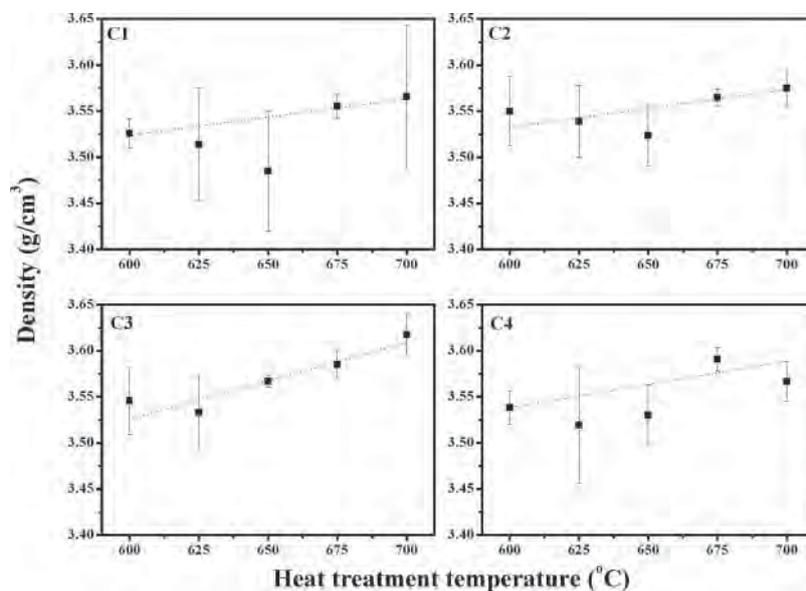


Figure 3. Density of glass ceramic samples subjected to heat treatment at various temperatures.

similar trends to that of the C2 condition. It can be found from the XRD result that the glass ceramic samples subjected to the heat treatment between 600–675°C contained only one potassium aluminosilicate phase ($KAlSiO_2$). Moreover, the crystallinity of this $KAlSiO_2$ phase increases with increasing heat treatment temperature as the intensity of the corresponding diffraction peak increases. The possible explanation is that at higher

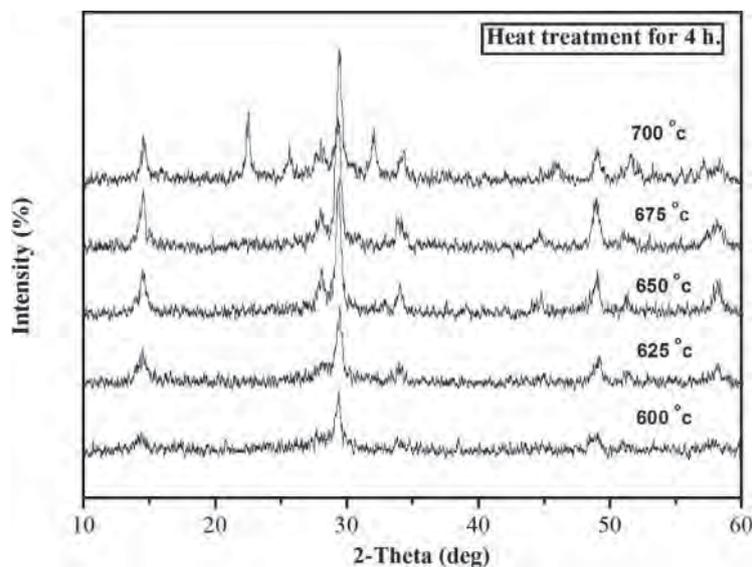


Figure 4. XRD patterns of glass ceramic sample with 5 mol% alumina (C2) subjected to heat treatment at various temperatures.

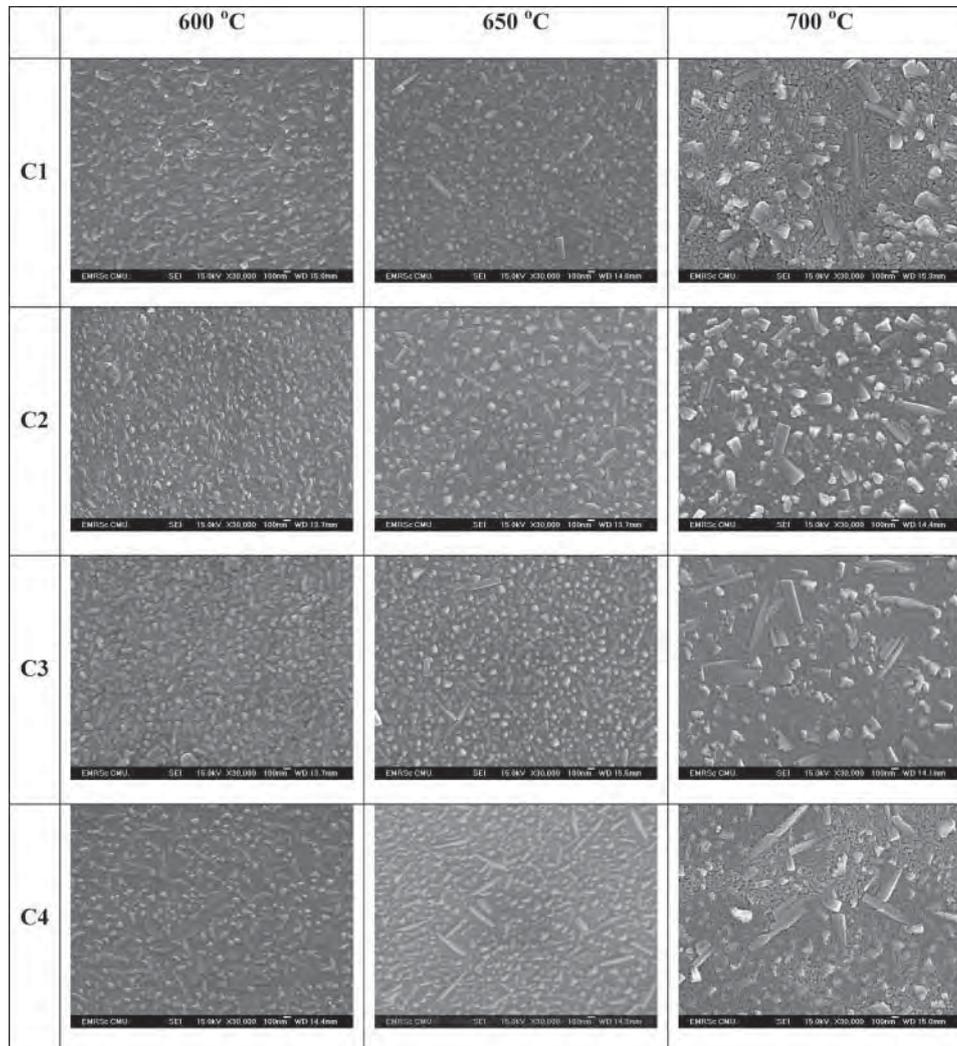


Figure 5. SEM micrographs of the glass ceramic samples subjected to heat treatment at various temperatures.

temperature the growth rate is high which enhanced the growth of KAlSiO_2 crystals in the glass matrices. However, the proper thermal analysis such as differential thermal analysis (DTA) is needed in order to clarify this point. Additionally, the glass ceramic samples of all conditions which subjected to the heat treatment at 700°C contained the perovskite sodium potassium niobate ($(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$: KNN) phase. This explains the maximum density value of all samples heated at this temperature as the KNN crystal has higher theoretical density than that of KAlSiO_2 .

The effects of glass composition and heat treatment temperature on the characteristic of crystallization in the glass ceramics were investigated by SEM and the results are shown in Fig. 5. The bulk crystallization were started to appear in the glass ceramic samples heated at 600°C and higher in all conditions, confirming the existence of the KAlSiO_2 crystals embedded in these glass ceramics. The crystals become more rectangular in shape with

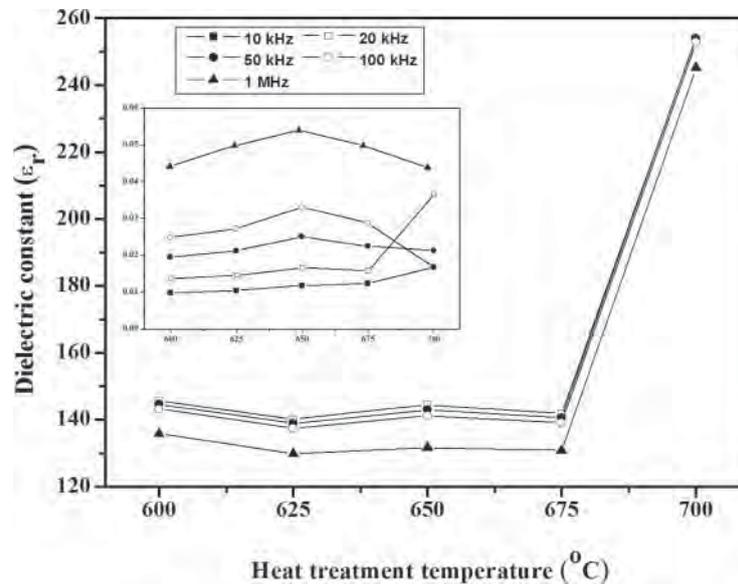


Figure 6. Dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of C2 glass ceramic samples subjected to heat treatment at various temperatures.

higher heat treatment temperature of 650 °C. In all conditions, the glass ceramic samples heated at 700 °C contained the noticeable nano crystals of less than 100 nm dispersed homogeneously throughout the glass matrix. This may be resulted from the phase separation of high-niobate phase regions at high temperature. This phase separation was more stable during 4 h period of heating time and become crystals during crystallization process when the samples were cooled to room temperature. This is consistent with the work done by Petrovskii et al. [13] who studied the phase separation and crystallization in glasses of the $Na_2O-K_2O-Nb_2O_5-SiO_2$ system. They reported the crystallization in high niobate phase regions resulted in the formation of the microinhomogeneous structure in their electron micrographs of the sample heated at 700 °C for 1 h. In our work, considering the XRD results and SEM micrographs of the samples heated at 700 °C, it may be assumed that the nano crystals observed in the glass ceramics could be identified as the KNN phase.

Dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) at various frequencies of C2 glass ceramic samples subjected to heat treatment at various temperatures are shown in Fig. 6 and the inset of Fig. 6, respectively. These C2 glass ceramics of all conditions were chosen to represent the optimum dielectric properties found in this work. It can be clearly revealed that the maximum dielectric constant was obtained from the glass ceramics heated at 700 °C. This result confirmed the existence of perovskite KNN phase in these glass ceramics. The overall dielectric loss values are pretty low and lied between 0.01–0.05 depending on frequency. The maximum values of dielectric constant (ϵ_r): ~ 260 and low dielectric loss ($\tan\delta$): ~ 0.02 at 10 kHz in room temperature, make this KNN glass ceramics a good candidate among other ferroelectric glass ceramics, such as $LiNbO_3$ and $BaTiO_3$.

Conclusions

Glass ceramics embedded with KNN nano crystals were successfully fabricated from the $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-SiO_2-Al_2O_3$ glass system with a wide range of Al_2O_3 concentrations from

0–15 mol%. However, the crystals of KAlSiO_2 phase were found to co-precipitate along with the KNN phase in the sample heated at 700°C . Further study should be done in order to fabricate the glass ceramic containing only perovskite KNN phase. This may be done either by careful control of heat treatment method or by changing based glass composition. The optimum values of dielectric property in this work, promise the bright future of this KNN glass ceramic in electro-optical applications.

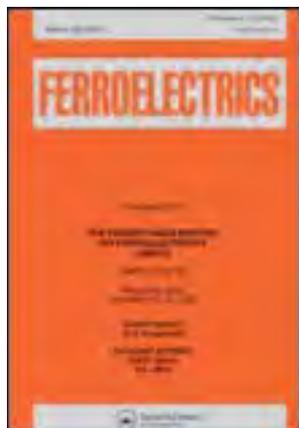
Acknowledgments

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), Office of the Higher Education Commission (OHEC) Thailand, National Metal and Materials Technology Center (MTEC) and Faculty of Science, Chiang Mai University for financial support. P. Yongsiri would like to express her thanks to the Thailand Graduate Institute of Science and Technology for financial support.

References

1. A. Herczog, *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 107 (1964).
2. D. G. Grossman and J. O. Isard, *J Am Ceram Soc.* **52**, 230 (1969).
3. S. W. Lee, K. B. Shim, K. H. Auh, and P. Knott, *Mater. Lett.* **38**, 356 (1999).
4. M. S. Al-Assiri, M. M. El-Desoky, A. Al-Hajry, A. Al-Shahrani, A. M. Al-Mogeeth, A. A. Bahgat, *Physica B: Condensed Matter*. **404**, 1437 (2009).
5. A. Tarafder, K. Annapurna, R. S. Chaliha, V. S. Tiwari, P. K. Gupta, and B. Karmakar, *J. Alloy. Compd.* **489**, 281 (2010).
6. Xu. Wang, X. Yao, and Hiroshi Ishiwara, *Mat. Sci. Eng. B.* **137**, 278 (2007).
7. P. Prapitpongwanich, R. Harizanova, K. Pengpat, and C. Rüssel, *Mater. Lett.* **63**, 1027 (2009)
8. N. F. Borrelli, A. Herczog, and R. D. Mauer, *Appl. Phys. Lett.* **7**, 117 (1965)
9. M. M. Layton and A. Herczog, *Glass Technol.* **10**, 50 (1969).
10. K. Pengpat and D. Holland, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 1599 (2003).
11. J. S. de Andrade, A. G. Pinheiro, I. F. Vasconcelos, M. A. B. de Araujo, M. A. Valente, and A. S. B. Sombra, *J. Phys Chem. Solids.* **61**, 899 (2000)
12. Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 84 (2004).
13. G. T. Petroskii, V. V. Golubkov, O. S. Dymshits, A. A. Zhilin, and M. P. Shepilov, *Glass Physics and Chemistry*, **29**, 243 (2003)

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 25 June 2012, At: 22:39
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>

Phase Evolution and Dielectric Properties of Barium Zirconate Titanate - Barium Iron Niobate Ceramics

Uraiwan Intatha^a, Haswipa Maimon^a, Sukum Eitssayeam^b, Tawee Tunkasiri^{a,b} & Gannaga Satittada^a

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

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

Available online: 27 Jun 2011

To cite this article: Uraiwan Intatha, Haswipa Maimon, Sukum Eitssayeam, Tawee Tunkasiri & Gannaga Satittada (2011): Phase Evolution and Dielectric Properties of Barium Zirconate Titanate - Barium Iron Niobate Ceramics, *Ferroelectrics*, 416:1, 1-7

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2011.577655>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

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.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Phase Evolution and Dielectric Properties of Barium Zirconate Titanate – Barium Iron Niobate Ceramics

URAIWAN INTATHA,^{1,*} HASWIPA MAIMON,¹
SUKUM EITSSAYEAM,² TAWEE TUNKASIRI,^{1,2}
AND GANNAGA SATITTADA¹

¹School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai, 57100, Thailand

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

The structural and dielectric properties of (1-x)BaZr_{0.9}Ti_{0.1}O₃ (BZT) – xBaFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ (BFN) ceramics system were investigated as a function of the BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ content by X-ray diffraction (XRD) and dielectric measurement technique. Studies were performed on the samples prepared by solid state reaction for x = 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8. Maximum density of the ceramic was obtained at 1450°C for every mixing conditions. The evolution of the tetragonal phase, indicating phase transition from cubic to tetragonal with increasing with BFN ratio. Lattice parameters were found to decrease with the BFN content. The dielectric properties of (1-x)BZT – xBFN ceramics were studied. It was found that the dielectric constant and broadness of their peak of these ceramics increased with increasing BFN contents, with the dielectric loss measured at 1 kHz was shown lower than 2.00 at working temperature ranging from room temperature to 400°C.

Keywords Lead free piezoelectric; dielectric properties; phase evolution

Introduction

The studies of lead based ferroelectrics with A(B'_{1-x}B''_x)O₃—type perovskite have attracted much attention because of their excellent dielectric and electromechanical properties. However lead-free compositions in these families will be more interested due to obvious environmental concern in the future [1–4]. BaTiO₃ is the most widely used ferroelectric materials. It is the most important material for multilayer ceramic dielectric [5]. However, the dielectric constant of BT is rather low (1700) at room temperature [6, 7]. Many researchers have added some ions such as Fe, Ti, Zr, Nb and Mn to increase the dielectric constant and decrease the Curie temperature of the material. Substitution of Ti⁴⁺ with Zr⁴⁺ exhibits several interesting features in the dielectric behavior of BaTiO₃ ceramics. Zr/Ti ratio is important in BZT system and a 0.9/0.1 ratio is known to have good bulk properties [8, 9]. Recently, high dielectric constant (ϵ_r) has been reported for ternary perovskite BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ (BFN) of certain compositions. For instance, several

Received June 20, 2010; in final form July 11, 2010.

*Corresponding author. E-mail: i.uraiwan@yahoo.com

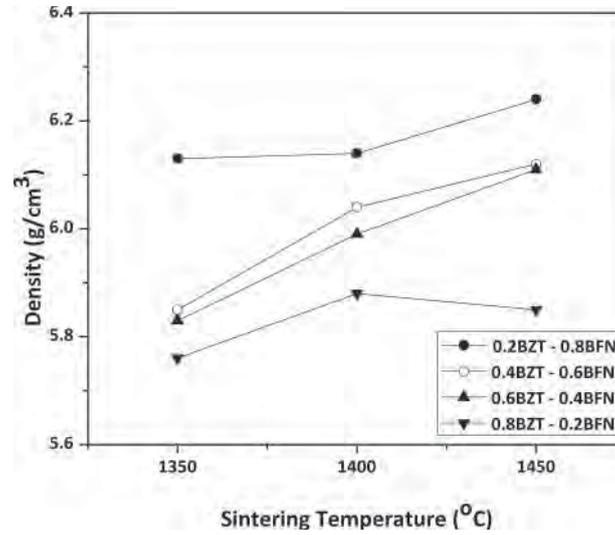


Figure 1. Shows the effect of sintering on the density of ceramics.

researchers, such as Yokosuka [10], Tezuka *et al.* [11], Raevskite *et al.* [12], Saha and Sinha [13, 14], have reported that the BFN-based electroceramics exhibit a relaxor behavior by showing very attractive dielectric and electrical properties over a wide range of temperatures.

However, the evident effect of the BFN on the BZT ceramics prepared via solid state reaction, the phase evolution and behavior of electrical properties of dense ceramic bodies of materials obtained by the solid state reaction are not clearly understood. Therefore, in this work we decided to prepare $(1-x)\text{BZT} - x\text{BFN}$ ($x = 0.2$ to 0.8) ceramics. Phase evolution microstructure and dielectric properties were studied extensively.

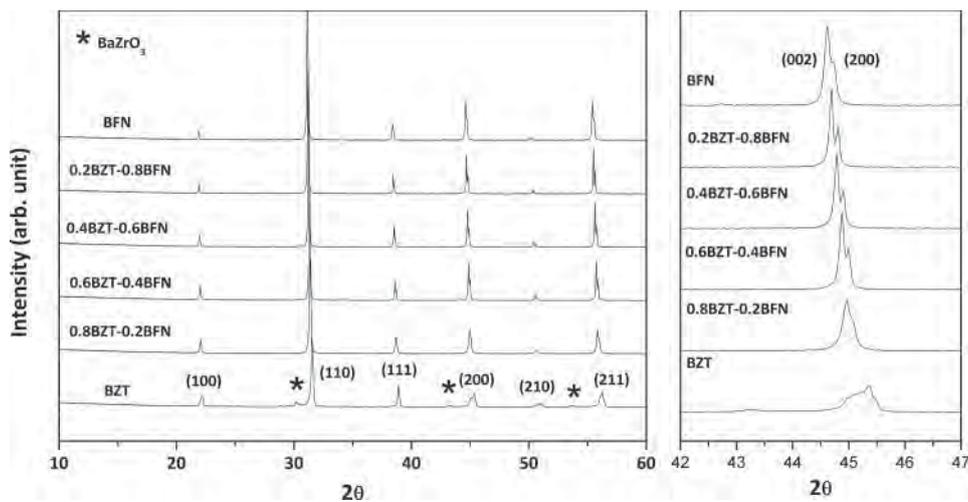


Figure 2. X-ray patterns of ceramic at maximize bulk density condition.

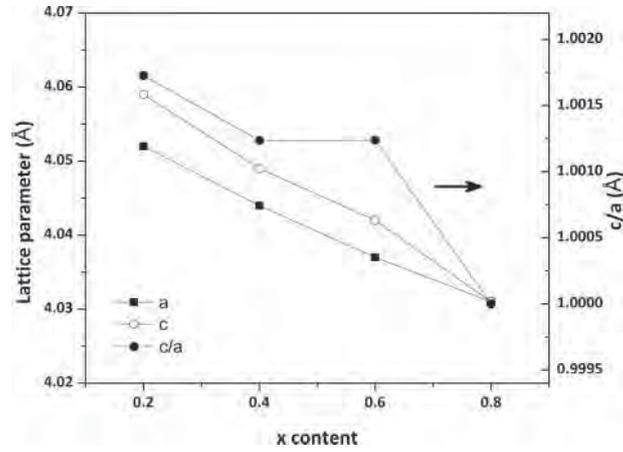


Figure 3. Lattices parameter of (1-x)BZT – xBFN system.

Experimental

The BZT–BFN ceramics used in this study are prepared powders with a conventional mixed-oxide method. The $(1-x)\text{BaZr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ((1-x)BZT - xBFN) powders were first prepared by mixing the starting materials $\text{BaCO}_3 (>99\%)$, $\text{ZrO}_2 (>99\%)$,

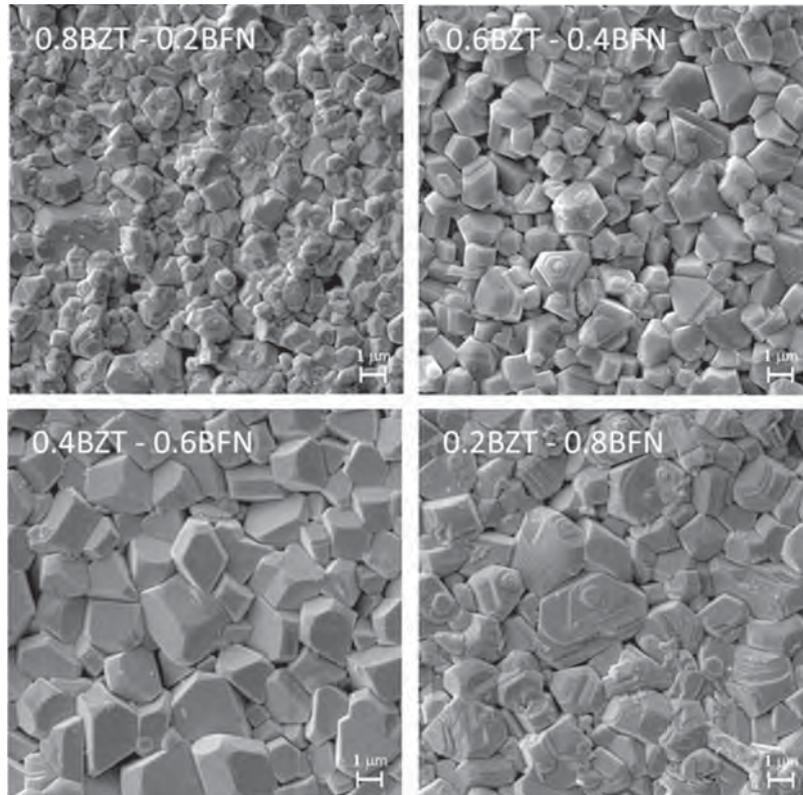


Figure 4. SEM micrograph of (1-x)BZT – xBFN system sintered at 1450°C.

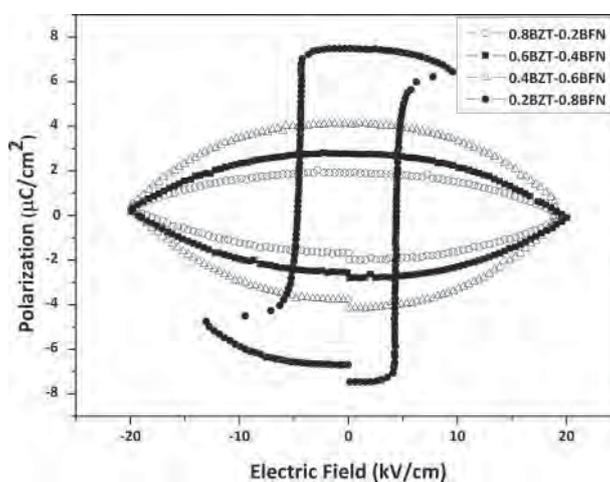


Figure 5. Hysteresis Loop of (1-x)BZT – xBFN system.

TiO₂(>99%), Fe₂O₃ (99.9%) and Nb₂O₅ (99.9%) powders in the desired mole ratio, ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ and 0.8). These powders were ball-milled for 24 h in polyethylene container with zirconia balls. Ethanol was used as a milling medium. After drying at 120°C, the mixed powders were then calcined at 1200°C for 2 h with heating and cooling rate of 5°C/min. Subsequently, the calcined samples were pressed into disc shape and sintered at various temperatures ranging from 1350 to 1450°C depending upon the compositions. The samples were heated for 2 h with constant heating and cooling rates of 5°C/min. The physical characteristics of the ceramics were then determined with the following procedures. The densities of the sintered ceramics were measured by Archimedes method. The phase formations of the calcined powders and sintered specimens were studied by an X-ray diffractometer (Philips model X-pert) at 40kV and 30 mA in the 2θ range from 20 to 60 degrees with step scan of 0.01°. The microstructure was examined by the scanning electron microscopy (Jeol SEM model 6335F).

For electrical properties characterizations, the sintered samples were grinded to obtain parallel faces, and the faces were then coated with silver paste as electrodes. The samples were heat-treated at 750°C for 12 min to ensure the contact between the electrodes and the ceramic surfaces. The dielectric constant and loss tangent of the sintered ceramics were measured as a function of temperature at 1 KHz with an automated dielectric measurement system. The capacitance and the dielectric loss tangent were determined over the temperature range of 30 and 450°C at the frequency 1 KHz. The polarization vs. electric field hysteresis loop was measured using a Sawyer-Tower circuit at temperatures between room temperature and 220°C.

Result and Discussion

Fig. 1 shows the relationship of density against temperature of the ceramic sample in (1-x)BZT – xBFN system $x = 0.2, 0.4, 0.6$ and 0.8 . These results showed that the optimum density depended on sintering temperature. Maximum density of (1-x)BZT – xBFN was found at 1450°C for $x = 0.2, 0.4$ and 0.6 , at 1400°C for $x = 0.8$. These are 6.24, 6.12, 6.11 and 5.88 g/cm³ for $x = 0.2, 0.4, 0.6$ and 0.8 respectively, comparable to the

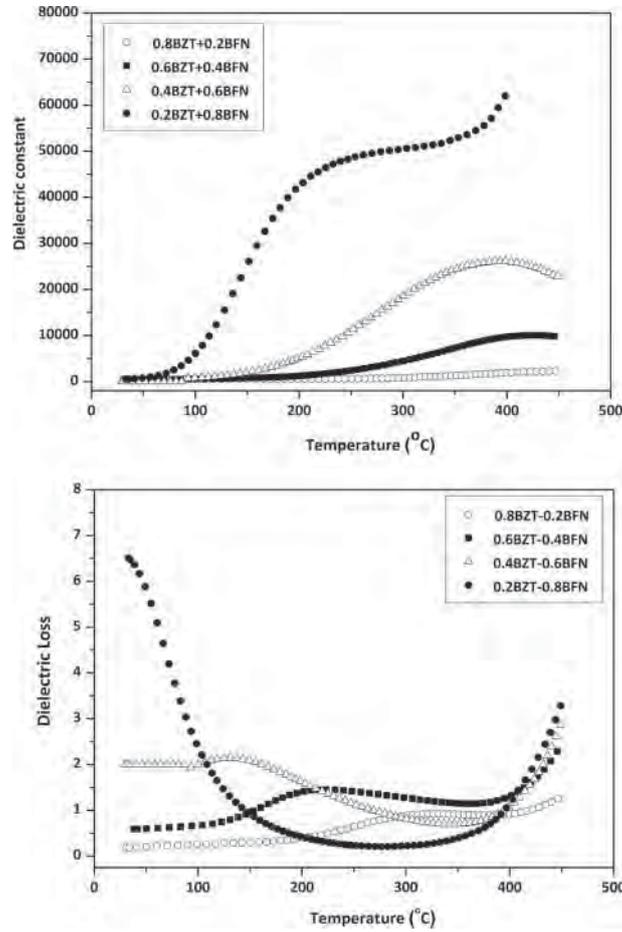


Figure 6. The relationship between dielectric properties and temperature.

theoretical value of BZT 6.06 g/cm^3 and BFN is 6.51 g/cm^3 . In the same way, phase evolution of $(1-x)\text{BZT} - x\text{BFN}$ ceramics of each sintered temperature was investigated by XRD techniques. Figure 2 shows the X-ray diffractograms of the highest density ceramics. The results indicated that change of crystal structure occurred as a function of BZT-BFN compositions. Mixed tetragonal and cubic phases began to occur at $x = 0.8$ and completely transforms to paraelectric cubic phase when $x \leq 0.2$, as can be seen the merging of (002) and (200) peaks. Neither BFN nor other impurities were detected. The lattice parameters of the two co-existing phases in the ceramics were calculated by the refinement method. The cell parameters and tetragonality (c/a) obtained for each BZT-BFN composition is given in Fig. 3. The result of the cell refinement showed that the $(1-x)\text{BZT} - x\text{BFN}$ system having BFN content in the range $x = 0.2$ has single phase cubic symmetry, with cell parameters dependent on the BFN content. The value of the c/a parameter decreased from 1.00173 to 1.0000 when the BFN content decreased from $x = 0.2$ to 0.8. At higher x values the parameter (a) of the cubic PZT-BFN phase slightly decreased from 4.052 – 4.031 Å. These values are comparable to that in the Inorganic Crystal Structure database ICSD No. 43622 ($a = 4.045$).

The SEM micrographs of the (1-x)BZT-xBFN ceramics were shown in Fig. 4. It can be seen that the small addition of BFN of about $x = 0.2$ causes significant decrease on grain size and reaches minimum of about $1.15 \mu\text{m}$ at $x = 0.8$. The hysteresis loop measurement of the (1-x)BZT-xBFN as shown in Fig. 5. The typical ferroelectric hysteresis loop could only be found in the samples of $x = 0.8$ and beyond this morphotropic phase boundary the lossy capacitor type loops, indicating non-ferroelectric ceramic were obtained.

The relationships between dielectric properties and temperature are shown in Fig. 6. It was clearly shown that the relative dielectric constant depends on temperature measured at 1 KHz on the ceramic sample of (1-x)BZT – xBFN system. The broadness of the dielectric constant peak increased with increasing BFN content but with quite high dielectric losses. Comparable to the previous study by S. Eitssayeam *et. al.* [15], the high dielectric constant was found over the wide range of temperature. The dielectric constant and dielectric loss of BFN ceramics were found to decrease for a given frequency. Furthermore, it was seen that the role of BFN affected the dielectric properties of samples.

Conclusions

The effect of BFN on the structure and dielectric of (1-x)BZT – xBFN system was investigated for various chemical compositions. The (1-x)BZT – xBFN (when $x = 0.2$ to 0.8) ceramics are prepared by a mixed oxide method. Lattice parameters of the tetragonal phase and cubic phase were found to vary with chemical composition. The evolution of the tetragonal phase, (200)/(002) transformed to a single peak (200) which indicating cubic symmetry, while optimum sintering temperature was standing at 1450°C . They were identified as a single BZT phase material with a perovskite structure having the symmetry from tetragonal to cubic when the ratio of BFN increased. The broadness of dielectric constant peak increased while the dielectric loss was still high.

Acknowledgment

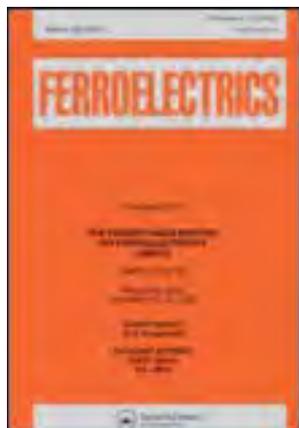
This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF), the National Research University Project under Thailand's office of the Higher Education Commission and faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand. Finally, the authors would like to express their thanks to Scientific and Technological Instrument Center, Mae Fah Luang University for providing important facilities using in this project.

References

1. Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A. S. Bhalla, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1285 (2002).
2. A. Dixit, S. B. Majumder, and R. S. Katiyar, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2679 (2003).
3. P. S. Dobal, R. S. Katiyar, and J. Raman. *Spectroscopy*, **33**, 405 (2002).
4. A. Dixit, S. B. Majumder, A. Savvinov, R. S. Katiyar, R. Guo, and A. S. Bhalla, *Mater. Lett.* **56**, 933 (2002).
5. Y. Masaru, *Jpn. J. Appl. Phys.* **9B**, 5338 (1995).
6. T. Keitaro, H. Kou, and H. Yukio, *J. Solid State Chem.* **154**, 591 (2000).
7. D. Hennings and H. Schell, *J. Am. Ceram. Soc.* **65**, 235 (1982).
8. F. Moura, A. Z. Simões, B. D. Stojanovic, M. A. Zaghete, E. Longo, and J. A. Varela, *J. Alloys compd.* **462**, 129 (2008).
9. N. Nanakorn, P. Jalupoom, N. Vaneesorn, and A. Thanaboonsombut, *Ceram. Int.* **34**, 779 (2008).
10. M. Yokosuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 5338 (1995).
11. K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, and N. M. Masaki, *J. Solid State Chem.* **154**, 591 (2000).

12. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.* **93**, 4130 (2003).
13. S. Saha and T. P. Sinha, *Phys. Rev. B* **65**, 134103 (2002).
14. S. Saha and T. P. Sinha, *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 249 (2002).
15. S. Eitsayeam, U. Intatha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, K. J. D. MacKenzie, and T. Tunkasiri, *Curr. Appl. Phys.* **9**, 993 (2009).

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 25 June 2012, At: 22:44
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>

The Structural and Electrical Properties of $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Ceramics

Uraiwan Intatha^a, Sukum Eitssayeam^b, Kamonpan Pengpat^b,
Gobwute Rujjanagul^b & Tawee Tunkasiri^{a,b}

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

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

Available online: 27 Jun 2011

To cite this article: Uraiwan Intatha, Sukum Eitssayeam, Kamonpan Pengpat, Gobwute Rujjanagul & Tawee Tunkasiri (2011): The Structural and Electrical Properties of $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Ceramics, *Ferroelectrics*, 415:1, 176-181

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2011.577392>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

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.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

The Structural and Electrical Properties of $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Ceramics

URAIWAN INTATHA,^{1,*} SUKUM EITSSAYEAM,²
KAMONPAN PENGPAT,² GOBWUTE RUJJANAGUL,²
AND TAWEE TUNKASIRI^{1,2}

¹School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57100, Thailand

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

The structural and electrical properties of $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics system were investigated as a function of the $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ content by X-ray diffraction (XRD), dielectric and ferroelectric measurement techniques. Studies were performed on the samples prepared by solid state reaction for $x = 0, 0.2, 0.4$ and 0.6 . The XRD analysis demonstrated that with increasing BFN content in $(1-x)\text{BT}-x\text{BFN}$, the structural change occurred from the tetragonal to the cubic phase at room temperature. Changes in the dielectric, ferroelectric and piezoelectric behavior were then related to these structures depending on the BFN content.

Keyword: lead free piezoelectric; dielectric properties; piezoelectric properties

Introduction

Barium iron niobate ($\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$: BFN) has been much scientific attention because of its giant dielectric constant over wide range of temperature and frequency, which makes it potentially useful for important applications in microelectronics and memory devices, as the dielectric constant of a material ultimately decides the degree of miniaturization [1]. BFN was first synthesized via solid state reaction technique by Saha and Sinha in 2002 [2]. After that, several researchers including Yokosuka [3], Tezuka *et al.* [4], Raevski *et al.* [5], Saha and Sinha [2, 6], Intatha *et al.* [7, 8] have reported that the BFN-based electroceramics exhibit a relaxor behavior by showing very attractive dielectric and electrical properties over a wide range of temperatures. However, its high dielectric loss still exists considerable problems of these materials.

BaTiO_3 (BT) is known as a very useful ferroelectric material, especially in capacitor applications. BaTiO_3 undergoes a series of structural phase transitions as a function of temperature, from an ideal paraelectric cubic perovskite structure to the ferroelectrics tetragonal (120°C) and rhombohedral (-90°C) structures [9]. The high dielectric constant (on the order of 10^3) in BaTiO_3 stems from the presence of permanent electrical dipoles inherent to the crystal structure. However, the dielectric constant of barium titanate rises sharply with temperature, exhibiting a peak at the Curie point ($T_C = 130^\circ\text{C}$), beyond which

Received June 20, 2010; in final form July 10, 2010.

*Corresponding author. E-mail: i.uraiwan@yahoo.com

it falls hyperbolically, following the Curie-Weiss law [8]. Since ferroelectric devices are to be used over a wide temperature range, pure barium titanate cannot be utilized for practical applications [10]. It must be modified with various additives, giving rise to solid solutions of varying temperature characteristics, tailored to the application [10–12].

Therefore, the modified solid solution method of $(1-x)\text{BaTiO}_3$ (BT) – $x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BFN) system when x have been varied between 0.0 to 0.6 mole were studied in order to develop the properties of both BFN and BT based ceramics.

Experimental Procedure

The $(1-x)\text{BT} - x\text{BFN}$ ceramics used in this study are prepared as powders by a conventional mixed – oxide method. The $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ($(1-x)\text{BT} - x\text{BFN}$) powders were prepared by mixing the starting powder materials BaCO_3 (>99%), TiO_2 (>99%), Fe_2O_3 (99.9%) and Nb_2O_5 (99.9%) in the desired mole ratios, ($x = 0, 0.2, 0.4$ and 0.6). These powders were ball-milled for 24 hrs in polyethylene container with zirconia balls. Ethanol was used as a milling medium. After drying at 120°C , the mixed powders were then calcined at 1200°C for 4 h with heating and cooling rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Subsequently, the calcined samples were pressed into disc shape and sintered at 1350°C for 2 hrs with constant heating and cooling rates of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Phase formations of the calcined powders and sintered specimens was studied by an X-ray diffractometer using CuK_α radiation (Philips model X-pert) at 40 kV and 30 mA in the 2θ range from 20 to 60 degrees with 0.01° steps. For electrical property characterizations, the sintered samples were ground to obtain parallel faces, and the faces were then coated with silver paste to form electrodes. The samples were heat-treated at 750°C for 12 min to ensure the contact between the electrodes and the ceramic surfaces. The dielectric properties and the electromechanical coupling factor of the sintered ceramics were measured with an automated dielectric measurement system. The system consists of an impedance/gain—phase analyzer (Solartron model SI1260) and a tube furnace; both furnace temperature and dielectric properties were controlled and recorded by a computer. The capacitance was determined over the temperature range 30°C to 200°C at the frequency 1 kHz. To measure relevant electric properties, the prepared ceramic samples were polarized in silicone oil bath at 50°C under 3.0 kV/mm for 15 min. Samples were left at room temperature for 24 hrs after poling, and the piezoelectric measurements were measured using a piezoelectric- d_{33} -meter. The electric hysteresis loop was measured using a Sawyer-Tower circuit.

Results and Discussion

The XRD patterns of the sintered $(1-x)\text{BT} - x\text{BFN}$ ceramics are shown in Fig. 1. It is seen that the $(1-x)\text{BT} - x\text{BFN}$ system formed a series of continuous solid solutions of perovskite structure without any trace of pyrochlore phases. For $x = 0$ (pure BT) the X-ray diffraction pattern shows (002)/(200) peak splitting confirming its tetragonal symmetry. By increasing the BFN content, the intensity ratios of the (002)/(200) peaks tend to increase. The X-ray diffraction patterns of ceramics with high BFN content showed the co-existence of both tetragonal and cubic phases. The lattice parameters of the two co-existing phases in the ceramics were calculated by a refinement method. The cell parameters and tetragonality (c/a) obtained for the $(1-x)\text{BT} - x\text{BFN}$ compositions are given in Fig. 2. The result of the cell refinement showed that the cell parameters of $(1-x)\text{BT} - x\text{BFN}$ system depend on the BFN content. The value of the c/a parameter decreased from 1.09 to 1.00 when the

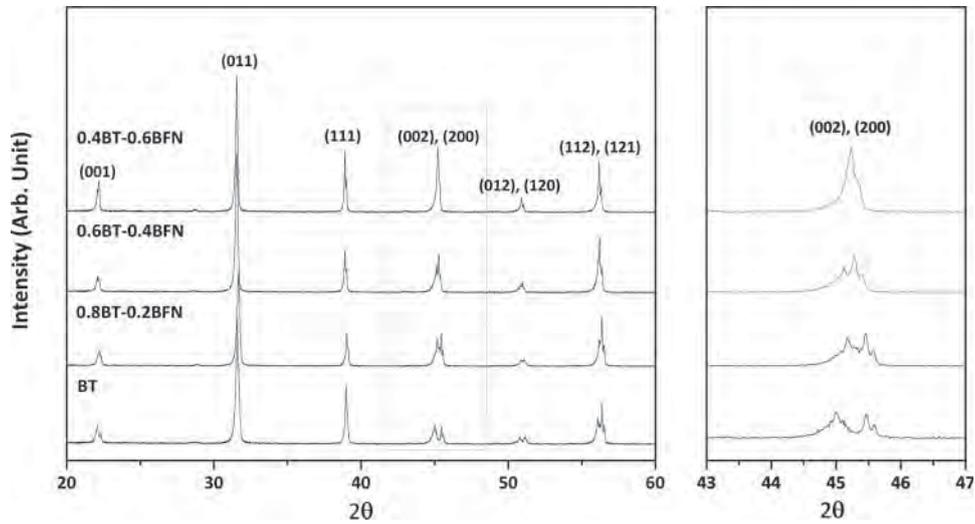


Figure 1. XRD patterns of the $(1-x)\text{BT}-x\text{BFN}$ ceramics.

BFN content increased from $x = 0$ to 0.6. At higher x values the parameter (a) of the cubic BT-BFN phase slightly decreased from 3.990–4.020 Å. These values are comparable to that in the Inorganic Crystal Structure database ICSD No. 43622 ($a = 4.045$). However, high resolution XRD analysis is necessary to detect the possible superposition of phases and to restrict the range of compositions for better characterization of the BT-BFN system in range of structure change.

The relationships between dielectric properties and temperatures are shown in Fig. 3. It was clearly shown that the relative dielectric constant depends on temperature measured at 1 kHz on the ceramic sample of $(1-x)\text{BT} - x\text{BFN}$ system. The broadness of the dielectric constant peak increased with increasing BFN content. Since the Curie temperature for all of investigated compositions decreased as expected from 135°C to below 35°C. Not

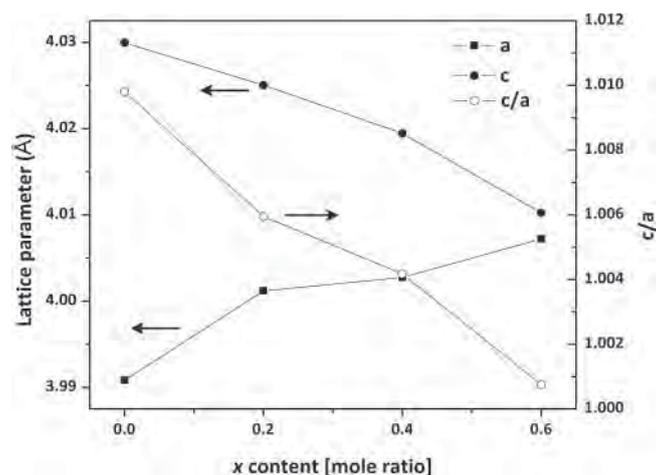


Figure 2. Lattices parameter of the $(1-x)\text{BT}-x\text{BFN}$ ceramics.

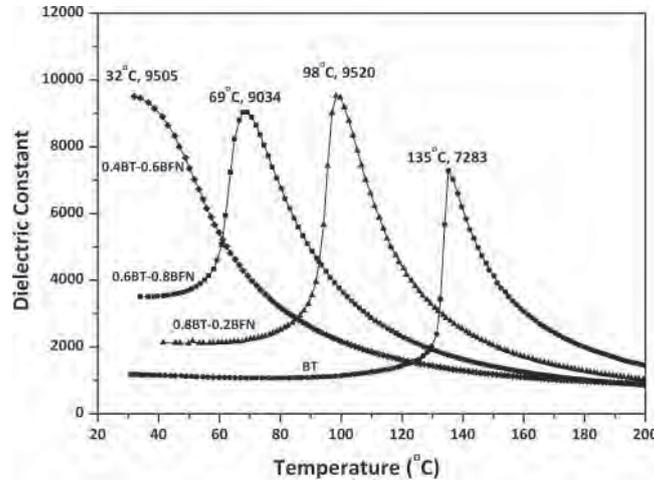


Figure 3. Temperature dependence of dielectric constant of the $(1-x)\text{BT}-x\text{BFN}$ ceramics.

only the Curie temperature decreased, but also the maximum dielectric constant increases from $\sim 7,200$ to $\sim 9,500$ for BT and 0.4BT–0.6BFN respectively. Furthermore, it was seen that the role of BFN affected the dielectric properties of samples. To further understand the dielectric behavior of the $(1-x)\text{BT} - x\text{BFN}$ system, the permittivity of a first-order normal ferroelectric can be described by the Curie–Weiss law and a second-order relaxor ferroelectric can be described by a simple quadratic law. This arises from the fact that the total number of relaxor contributing to the permittivity response in the vicinity of the permittivity peak is temperature dependent. The relative permittivity can be calculated via the following equation:

$$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon(f, T)} = 1 + \frac{(T - T_m(f))^\gamma}{2\delta^2} \quad (1)$$

where ε_m is the maximum value of the permittivity at $T = T_m(f)$. The value of γ is the expression of the degree of dielectric relaxation, while δ is used to measure the degree of diffuseness of the phase transition. In a material with a “pure” diffuse phase transition, γ is expected to be 2 [13]. For $(1-x)\text{BT} - x\text{BFN}$ compositions, the diffusibility (γ) and diffuseness parameter (δ) can be estimated from the slope and intercept of the dielectric data shown in Fig. 4, and tabulated in Table 1. The 0.4BT–0.6BFN ceramic has a large γ value (1.82), confirming that it is a relaxor behavior. The values of γ and δ increase

Table 1

The dielectric and piezoelectric properties of $(1-x)\text{BT}-x\text{BFN}$ ceramics.

	T_c (°C)	ε_{\max}	δ	γ	d_{33} (pC/N)	k_p (%)
BT	135	7,383	–12.26	1.14	154	26
0.8BT – 0.2BFN	98	9,520	–13.41	1.40	108	22
0.6BT – 0.4BFN	69	9,034	–13.60	1.41	105	21.5
0.4BT – 0.6BFN	32	9,505	–15.63	1.82	—	—

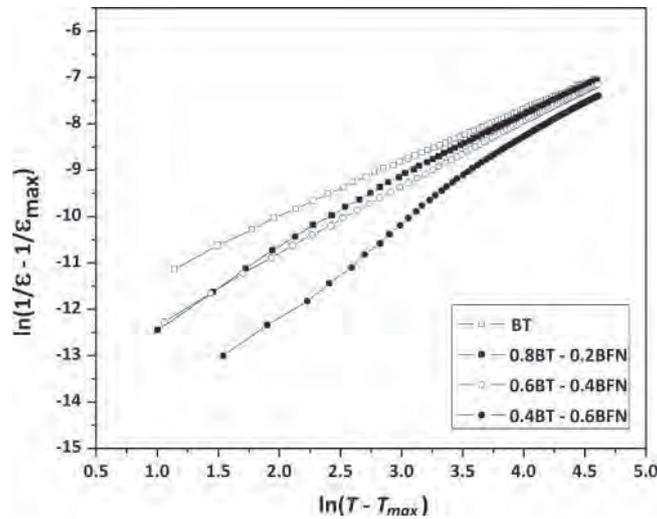


Figure 4. Plots of $\ln(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m})$ vs. $\ln(T - T_m)$ for the $(1-x)\text{BT}-x\text{BFN}$ ceramics.

with increasing BFN content, confirming the diffuse phase transitions in BT–BFN solid solutions. The piezoelectric constant d_{33} and the electromechanical coupling factor k_p are shown in Table 1. The d_{33} and k_p decrease with increasing BFN fraction up to $x = 0.6$, which show the maximum values of 154 pC/N and 26% at pure BT. It should be noted that BFN addition in BT showed the improvement only dielectric properties. The hysteresis loop measurement of the $(1-x)\text{BT}-x\text{BFN}$ is shown in Fig. 5. The shape of hysteresis loop is similar to one of pure BT. The hysteresis loop with x up to 0.4 are not typical, because the external electric field is not sufficient to saturate the polarization and with the composition beyond this indicating lossy linear capacitor behavior. This is consistent with the XRD,

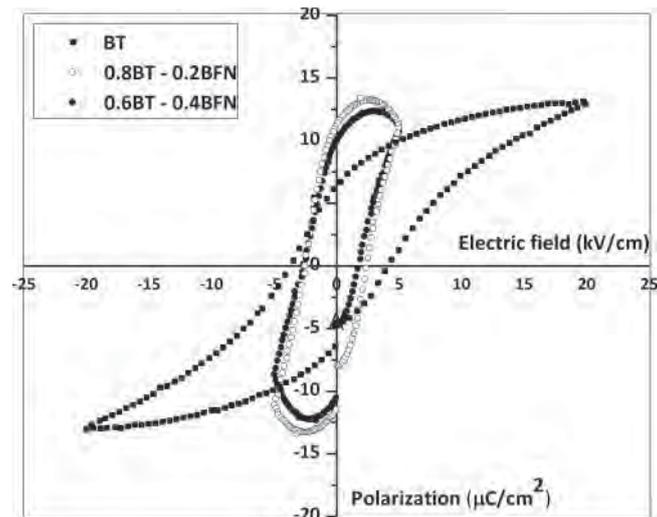


Figure 5. P – E hysteresis loops for the $(1-x)\text{BT}-x\text{BFN}$ ceramics.

dielectric and piezoelectric results. The optimum mole ratio of $(1-x)\text{BT}-x\text{BFN}$ ceramics was found at a composition $x = 0.4$. However, in order to confirm the morphotopic phase boundary of $(1-x)\text{BT}-x\text{BFN}$ ceramics may require farther study in more details.

Conclusion

The effect of BFN on the structure, dielectric and piezoelectric properties of $(1-x)\text{BT}-x\text{BFN}$ system was investigated for various chemical compositions. The $(1-x)\text{BT}-x\text{BFN}$ ceramics were prepared by the mixed oxide method. Lattice parameters of the tetragonal phase and cubic phase were found to vary with chemical composition. They were identified as a single BT phase material with a perovskite structure having the symmetry from tetragonal to cubic when the ratio of BFN increased. The broadness of dielectric constant peak increased and Curie temperatures showed a tendency to decrease with increasing BFN content. However, a piezoelectric coefficient d_{33} and k_p decreased with increasing BFN content. The optimum mole ratio of $(1-x)\text{BT}-x\text{BFN}$ ceramics was found at a composition $x = 0.4$ where at higher value of x the minimum c/a and lossy linear capacitor hysteresis loop behavior were obtained.

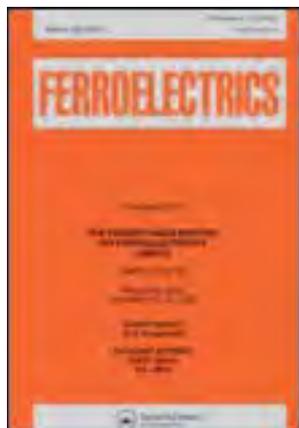
Acknowledgments

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF), the National Research University Project under Thailand's office of the Higher Education Commission, and faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand. Finally. The authors would like to express their thanks to Scientific and Technological Instrument Center, Mae Fah Luang University for providing important facilities using in this project.

Reference

1. L. Ni and X. M. Chen, *Solid State Commun.* **149**, 379 (2009).
2. S. Saha and T. P. Sinha, *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 249 (2002).
3. M. Yokosuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 5338 (1995).
4. K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, and N. M. Masaki, *J. Solid State Chem.* **154**, 591 (2000).
5. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.* **93**, 4130 (2003).
6. S. Saha and T. P. Sinha, *Phys. Rev. B* **65**, 134103 (2002).
7. U. Intatha, S. Eitssayeam, K. Pengpat, K. J. D. MacKenzie, and T. Tunkasiri, *Matter. Lett.* **67**, 196 (2007).
8. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, *Curr. Appl. Phys.* **10**, 21 (2010).
9. M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Clarendon press, Oxford, 1977).
10. A. Chelkowski, *Dielectric Physics* (Elsevier, New York, 1980).
11. Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications* (Elsevier, New York, 1991).
12. S. L. Swartz, *IEEE Trans. Elec. Ins.* **25**, 935 (1990).
13. L. E. Cross, *Mater. Chem. Phys.* **43**, 108 (1996).

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]
On: 25 June 2012, At: 22:45
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>

Effects of B-Site Doping on Piezoelectric and Ferroelectric Properties of $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02})_{(1-y)}-(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_y\text{O}_3$ Ceramics

P. Parjansri^a, S. Inthong^a, K. Sutjarittangtham^a, G. Rujijanagul^a, T. Tunkasiri^{a,b}, U. Intatha^b, P. Pengpad^c & S. Eitssayeam^a

^a Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50202, Thailand

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

^c Thai Microelectronics Center (TMEC), National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC), Thailand

Available online: 27 Jun 2011

To cite this article: P. Parjansri, S. Inthong, K. Sutjarittangtham, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, U. Intatha, P. Pengpad & S. Eitssayeam (2011): Effects of B-Site Doping on Piezoelectric and Ferroelectric Properties of $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02})_{(1-y)}-(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_y\text{O}_3$ Ceramics, *Ferroelectrics*, 415:1, 29-34

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2011.577367>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

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.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Effects of B-Site Doping on Piezoelectric and Ferroelectric Properties of $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02})_{(1-y)}-(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_y\text{O}_3$ Ceramics

P. PARJANSRI,¹ S. INTHONG,¹ K. SUTJARITTANGTHAM,¹
G. RUJIANAGUL,¹ T. TUNKASIRI,^{1,2} U. INTATHA,²
P. PENGPAD,³ AND S. EITSSAYEAM^{1,*}

¹Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50202, Thailand

²School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57100, Thailand

³Thai Microelectronics Center (TMEC), National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC), Thailand

Pb_{0.88}Sr_{0.12}(Zr_{0.54}Ti_{0.44}Sb_{0.02})_(1-y)-(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_yO₃ ceramics where y = 0.00–0.10 were prepared by a solid state reaction method. Doping of Zn and Nb (co-doped) at B-site produced a phase transformation from tetragonal to rhombohedral phase. Highest piezoelectric coefficient d₃₃ of 632 pC/N was recorded for the y = 0.04 sample. The piezoelectric result was correlated with the phase formation and the ferroelectric properties. Dielectric constant and loss tangent slightly increased with increasing the co-doped content. However, loss tangent values were less than 0.06 for all samples. These results indicated that the piezoelectric and dielectric properties of the ceramics could be improved by the co-doping.

Keywords B-site doping; piezoelectric; ferroelectric

Introduction

Piezoelectric and ferroelectric materials are widely used for various devices, including multilayer capacitors, sensors, transducers and actuators [1–3]. For many years in the past, $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) was reported to host exceptionally high dielectric and piezoelectric properties. The excellent properties were observed for compositions close to the morphotropic phase boundary (MPB) which locates around $\text{PbTiO}_3:\text{PbZrO}_3 \sim 1:1$ and separates the Ti-rich tetragonal phase from the Zr-rich rhombohedral phase [1]. Therefore, many commercial PZT ceramics are designed in the vicinity of the MPB with many doping schemes in order to obtain superior properties [3].

Several investigators have reported the properties of PZT or PZT based ceramics with cations substituted on A and B-sites. For example, Zheng *et al* [4–5] reported that Sr-doping at A site of PZT ceramics resulted in a higher dielectric and piezoelectric properties than

Received June 20, 2010; in final form July 11, 2010.

*Corresponding author. E-mail: sukum99@yahoo.com

pure PZT. The substitutions of Sr also produced a shift of the MPB composition towards the tetragonal phase and reduced Curie temperature. For B-site doping, such as Nb doped PZT, it was reported that Nb doped help to promote domain wall motion [5–7]. The Nb doping produces an enhancement in resistivity of PZT [8–10]. Furthermore, the Nb was added in PZT system to improve the densifications of ceramics [11]. In the present work, effect of Zn and Nb (co-dope) at B-site on dielectric and ferroelectric of $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02})_{(1-y)}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_y\text{O}_3$ ceramics were investigated. Many electrical properties such as dielectric and piezoelectric properties of the ceramics were reported for the first time.

Experimental

In this study, the ceramics in system of $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02})_{(1-y)}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_y\text{O}_3$ were synthesized by the conventional mixed oxide method. Reagent grade of metal oxide powders were used in this work, where $y = 0.00\text{--}0.10$. The metal oxide powders were ball-milled for 24 h. The mixed powders were then calcined at 900°C for 2 h with heating and cooling rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Subsequently, the calcined powders were pressed into disc shape and sintered at 1225°C for 2 h with constant heating and cooling rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Phase formation of the samples was studied by an X-ray diffraction (XRD) technique (Philips X-ray diffractometer). For electrical properties characterization, the sintered samples were ground to obtain parallel faces, and the faces were then coated with silver as electrodes. The dielectric constants and dielectric loss of the sintered ceramics were measured as a function of temperature with an automated dielectric measurement system. The system consists of a LCR-meter and environment controlled chamber, both temperature and dielectric properties were measured and recorded by a computer. The ferroelectric properties were measured using a Sawyer Tower circuit. The electroded specimens were poled in a silicon oil bath at 60°C by applying a dc field of 3 kV/mm for 30 min. After 24 h ageing, the poled specimens were characterized for piezoelectric properties. The piezoelectric coefficients (d_{33}) were characterized using a KCF S5865 d_{33} meter.

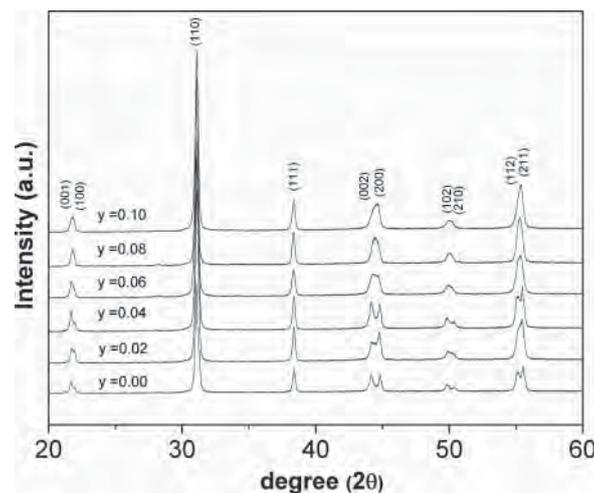


Figure 1. XRD patterns of $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02})_{(1-y)}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_y\text{O}_3$ ceramics where $y = 0.00\text{--}0.10$.

Results and discussions

The XRD patterns of the ceramics are illustrated in Fig. 1. The XRD result revealed that all samples exhibited a pure perovskite phase. The XRD patterns for the $y = 0.00-0.04$ samples showed a splitting of the (200) peak, while the $y = 0.06 - 0.10$ samples exhibited an

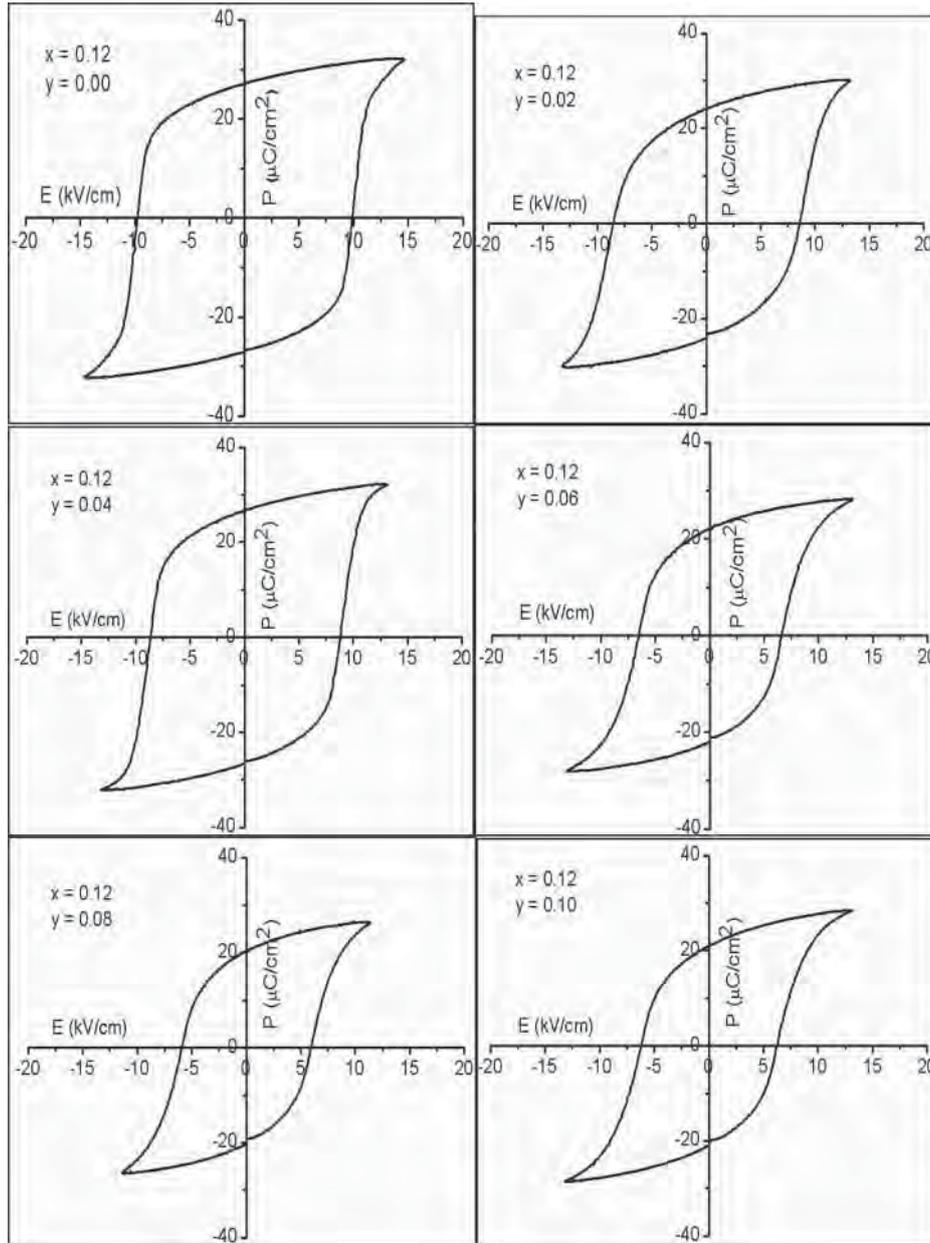


Figure 2. Room temperature polarization vs electric field hysteresis loops for $Pb_{0.88}Sr_{0.12}(Zr_{0.54}Ti_{0.44}Sb_{0.02})_{(1-y)}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_yO_3$ ceramics.

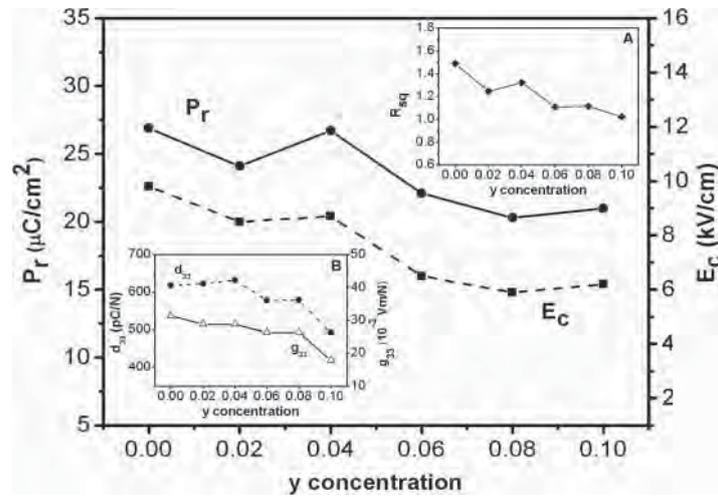


Figure 3. Variation of remnant polarization P_r and coercive field E_c of $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02})_{(1-y)}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_y\text{O}_3$ ceramics. Inset (A) shows value of R_{sq} , inset (B) show value of d_{33} and g_{33} as a function of y concentration.

ambiguous splitting of (200) peak. Generally, the single peak of (200) reflection indicates the rhombohedral phase, whereas it splits into two peaks for the tetragonal phase. Therefore, a phase transformation from tetragonal to rhombohedral phase occurred with increasing y content (Zn and Nb co-doped).

The hysteresis loops (P - E loop) of the samples are shown in Fig. 2. All samples show the ferroelectric behavior. It seems that the hysteresis loop became slimmer with increasing the co-doped content. Ferroelectric properties such as saturate polarization (P_s), remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) are shown in Fig. 3. Values of P_r and E_c tend to decrease with increasing the co-doped content. It should be noted that the $y = 0.04$ sample showed a slightly increase in P_r compared to the $y = 0.02$. This suggested that the $y = 0.04$ samples should have better piezoelectric properties.

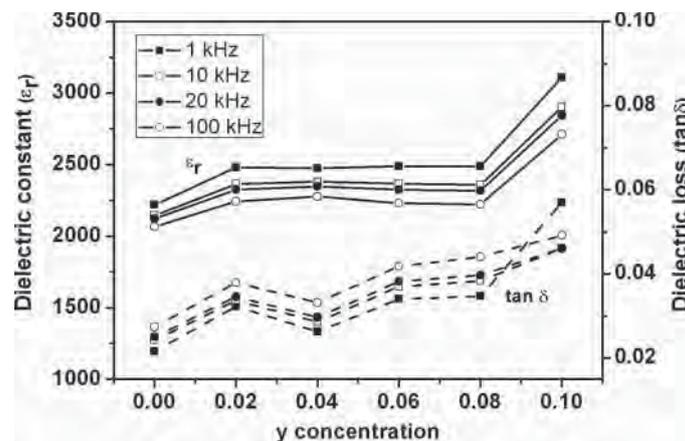


Figure 4. Dielectric constant (ϵ_r) and loss tangent ($\tan\delta$) as a function of y concentration.

In order to check the quantification of changes in the hysteresis loop, Haertling and Zimme [12] derived a relationship between saturation polarization, remanent polarization, and the polarization beyond the coercive field through the equation:

$$R_{sq} = \frac{P_r}{P_s} + \frac{P_{1.1Ec}}{P_r} \tag{1}$$

where R_{sq} is the squareness of the hysteresis loop, P_s is the saturate polarization, P_r is the remanent polarization, and $P_{1.1Ec}$ is the polarization at an electric field equal to 1.1 times of the coercive field. The R_{sq} values as shown in the inset (A) of Fig. 3 are in the range of ~ 1.02 – 1.49 . A higher co-doped sample showed a lower value of R_{sq} , suggesting that the co-doped produced a slightly change in the hysteresis loop of the ceramics.

Piezoelectric coefficient d_{33} and piezoelectric voltage coefficient g_{33} as a function of the co-doped content are shown in the inset (B) of Fig. 3. The coefficient g_{33} was determined via the equation [13]:

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \tag{2}$$

where ϵ_0 is permittivity of free space, ϵ_r is relative permittivity. The values of ϵ_r measured at room temperature are illustrated in Fig. 4. The y doping was found to have an effect on the piezoelectric coefficients. The value of g_{33} slightly decreased from 31×10^{-3} Vm/N for the $y = 0.00$ sample to 26×10^{-3} Vm/N, but subsequently more gradual decreased to 17×10^{-3} Vm/N for the $y = 0.10$ sample. However, the piezoelectric coefficients d_{33} increased with increasing y up to $y = 0.04$ and then decreased for further increasing y. It should be noted that the $y = 0.04$ ceramic has a d_{33} value of 632 pC/N, which is considered as high value for piezoceramics. The higher d_{33} value may be due to the larger P_r value in the $y = 0.04$ sample which enhances the piezoelectric properties [14]. Further, coexist phase between tetragonal and rhombohedral phase in the $y = 0.04$ sample may be an important reason for the higher d_{33} value.

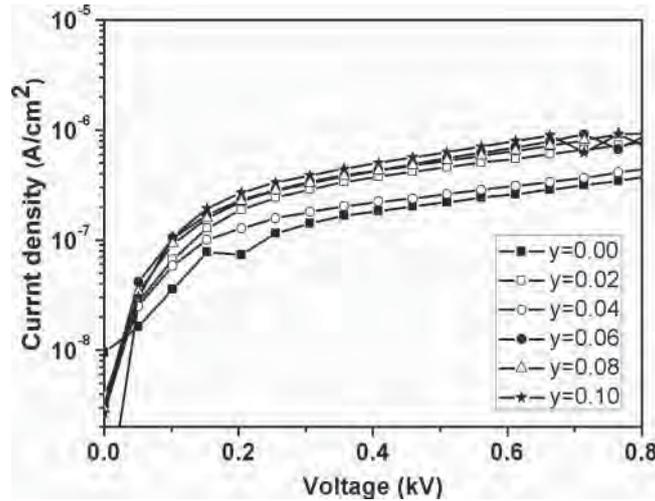


Figure 5. Leakage current density as a function of voltage for $Pb_{0.88}Sr_{0.12}(Zr_{0.54}Ti_{0.44}Sb_{0.02})_{(1-y)} - (Zn_{1/3}Nb_{2/3})_yO_3$ ceramics.

The dielectric constant and loss tangent at room temperature as a function of y content is displayed in Fig. 4. The dielectric constant and loss tangent slightly increased with increasing y content. However, the loss tangent values were lower than 0.06 for all samples. Fig. 5 illustrates an influence of co-doped content on leakage current density (J-V curve) of the samples. It seems that there was no systematic change for the J-V curve with the co-doped content. However, the $y = 0.00$ and 0.04 samples showed low leakage current density values, indicating that these samples have high resistivity.

Conclusion

In the present work, we reported the effects of Zn and Nb co-dope on the properties of $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02})_{(1-y)} - (\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_y\text{O}_3$ ceramics. The ceramics were prepared by a solid state sintering method. The co-doped helped to promote a phase transformation from tetragonal to rhombohedral phase. Some electrical properties were enhanced after doping. Higher piezoelectric coefficient d_{33} was obtained for the $y = 0.04$ sample. Since the ceramics have a complex structure, it is believed that chemical heterogeneity still present in the sample. Further work such post-sinter annealing should be attempted for the ceramics in order to obtain the better result.

Acknowledgment

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), the National Research University Project under Thailand's office of the Higher Education Commission, Thailand, National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Thai Microelectronics Center (TMEC), Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST), Faculty of Science Chiang Mai University, and Graduate School Chiang Mai University for financial support.

References

1. Y. Fuda, K. Kumasaka, M. Katsuno, H. Sato, and Y. Ino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 3050 (1997).
2. N. Wakiya, J. K. Wang, A. Saiki, K. Shinozaki, and N. Mizutani, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 1071 (1999).
3. B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramic*, R.A.N. Publishers, 1971.
4. H. Zheng, I. M. Reaney, W. E. Lee, N. Jones, and H. Thomas, *J. Eur. Ceram. Soc.* **85**, 207 (2002).
5. H. Zheng, I. M. Reaney, W. E. Lee, N. Jones, and H. Thomas, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1371 (2001).
6. C. Tanasoiu, E. Dimitriu, and C. Miclea, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 1187 (1999).
7. J. H. Park, B. K. Kim, and K. H. Song, *J. Mater. Sci.* **6**, 97 (1995).
8. N. Duan, N. Cereceda, B. Noheda, and J. A. Gonzalo, *J. Appl. Phys.* **82**, 779 (1997).
9. N. Cereceda, B. Noheda, and J. A. Gonzalo, *J. Europ. Ceram. Soc.* **19**, 1201 (1999).
10. R. D. Klissurska, K. G. Brooks, I. M. Reaney, C. Pawlaczyk, M. Kosec, and N. Setter, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 1513 (1995).
11. M. Pereira, A. G. Peixoto, and M. J. M. Gomes, *J. Europ. Ceram. Soc.* **21**, 1353 (2001).
12. G. H. Haertling and W. J. Zimmer, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **45**, 1084 (1966).
13. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceraamics Materials, Properties, Applications*, second ed., New York: J. Wiley and Sons, 2003.
14. Q. Xu, X. Chen, W. Chen, S. Chen, B. Kim, and J. Lee, *Mater. Lett.* **59**, 2437 (2005).