



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

วัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วแบบเซรามิก-เซรามิก สำหรับ
ประยุกต์ใช้งานด้านแอคทูเอเตอร์ที่อุณหภูมิสูง

Ceramic-ceramic lead free piezoelectric composite for
high temperature actuator application

นาย นราธิป วิทยากร

นาย รังสรรค์ เมืองเหลือ

นาย สุรศักดิ์ เนียมเจริญ

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 149106
วันเดือนปี 4 ธ.ค. 2561

b. 12880693
i.

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจาก เงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2560

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Abstract

The ceramic-ceramic lead-free piezoelectric composite was successfully fabricated via solid state reaction. The pure phase of BNT-BT, BT, BZT-BSn, and $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ were synthesized separately for matrix and dispersed phase for composite. In BZT-BSn system, The BS substitute depressed the ferroelectric-paraelectric phase temperature slightly and raised the transition temperatures of O-T phase transformations, thus, the orthorhombic phase could be stabilized above the ambient temperature with $x = 0.04$. As a result, the polymorphic phase composition showed outstanding piezoelectric values of $k_p = 41.7\%$, $d_{33} = 469 \text{ pC/N}$ and $d_{33}^* = 1335 \text{ pm/V}$. Ceramic in BNT-BT exhibited frequency dependence of dielectric at the temperature below 200°C and the BNT-BT ceramic shows a Curie temperature at 275°C . The results show that ceramic SN did not form a solid solution with BNT-BT at high temperature. Separating of SN and BNT-BT grain are evidenced clearly in SEM images. Adding SN content caused not only transition temperature but also dielectric and ferroelectric of the composite.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลงได้ด้วยการสนับสนุนอันดีจากกองทุนวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ สถานที่ ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการวัสดุขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและเครื่องมือบางส่วน และนักศึกษาทั้งปริญญาตรี โท และเอก ที่ช่วยกันสร้างห้องวิจัยให้เป็นรูปเป็นร่าง สุดท้ายขอขอบคุณ ภรรยา พ่อแม่ และน้องสาวที่เป็นกำลังใจสำคัญและให้การสนับสนุนด้วยดีตลอดมา



(รศ. ดร. นราธิป วิทยากร)

หัวหน้าโครงการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VI
สารบัญรูปภาพ	VII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	4
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 ทฤษฎี สมบัติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย	5
2.2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง	7
2.2.1 แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$)	13
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	34
3.1 วิธีดำเนินการวิจัย	34
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	34
3.3 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	36
3.4 กระบวนการเตรียมผงผลึก	36
3.5 กระบวนการเตรียมวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วแบบเซรามิก-เซรามิก	39
3.6 การตรวจสอบผงผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)	39
3.7 การตรวจสอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FT-IR)	40
3.8 ตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman Spectroscopy)	41
3.9 ตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	42
3.10 ตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก	43
3.11 การตรวจสอบสมบัติความเครียดของวัสดุต่อสนามไฟฟ้าและวงฮีสเทอรีซิส	44
บทที่ 4 ผลการทดลอง	45
4.1 ผลการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกของสารประกอบ BNT-BT	45
4.2 ผลการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกของสารประกอบ $Sr_2Nb_2O_7$ (SNO)	46
4.3 ผลการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกของสารประกอบ $BaTiO_3$ (BTO)	47

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.4 ผลการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกของสารประกอบ BaTiO ₃ ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy)	49
4.5 ผลการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกของสารประกอบ 0.9BaTiO ₃ -(0.1-x)CaTiO ₃ -xBaSnO ₃	50
4.6 ผลการเตรียมวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกแบบเซรามิก-เซรามิกระหว่างเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ Bi _{1/2} Na _{1/2} TiO ₃ -BaTiO ₃ (BNT-BT) กับ Sr ₂ Nb ₂ O ₇ (SNO)	56
4.7 ผลการเตรียมวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกแบบเซรามิก-เซรามิกระหว่างเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ BTO กับ Sr ₂ Nb ₂ O ₇ (SNO)	59
4.8 โครงสร้างและสัญญาณวิทยาของวัสดุผสมเซรามิก – เซรามิก BTO-SNO	61
4.9 ผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกระบบ 0.9BaTiO ₃ -(0.1-x)CaTiO ₃ -xBaSnO ₃	63
4.10 ผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกระบบ 0.9BaTiO ₃ -(0.1-x)CaTiO ₃ -xBaSnO ₃	68
4.11 ผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกระบบ BNT-BT/SNO	73
4.12 ผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกระบบ BNT-BT/SNO	75
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	79
5.1 การเตรียมสารประกอบ Bi _{1/2} Na _{1/2} TiO ₃ - BaTiO ₃ (BNT-BT) เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมวัสดุประกอบ	79
5.2 การเตรียมสารประกอบ Sr ₂ Nb ₂ O ₇ (SNO) ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมวัสดุประกอบ	79
5.3 การเตรียมสารประกอบ BaTiO ₃ (BTO) เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมวัสดุประกอบ	79
5.4 สารประกอบในระบบ 0.9BaTiO ₃ -(0.1-x)CaTiO ₃ -xBaSnO ₃ (BCT-xBS)	80
5.5 วัสดุประกอบเซรามิกเซรามิกในระบบ Bi _{1/2} Na _{1/2} TiO ₃ -BaTiO ₃ (BNT-BT) กับ Sr ₂ Nb ₂ O ₇ (SNO)	80
5.6 วัสดุประกอบเซรามิกเซรามิกในระบบ BaTiO ₃ BTO) กับ Sr ₂ Nb ₂ O ₇ (SNO)	81
OUTPUT โครงการ	82
เอกสารอ้างอิง	83
ภาคผนวก	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในอดีตและปัจจุบัน	8
2.2 สมบัติของเซรามิก $BaTiO_3$ ที่เวลาการบดต่างๆ	14
2.3 แสดงอุณหภูมิซินเตอร์ของแต่ละองค์ประกอบ	17
2.4 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ $BiAlO_3$ เปรียบเทียบกับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วอื่นๆที่มีอุณหภูมิคูรีสูง	22
4.1 ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค Rietveld โดยใช้ซอฟต์แวร์ JANA2006	48
4.2 แสดงแลตทิซพารามิเตอร์ ปริมาตรยูนิตเซลล์ ความหนาแน่นและขนาดเกรนของเซรามิกระบบ BCT – xBS	55



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1.1 แสดงกราฟจำนวนงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในหัวข้อ “lead free piezoelectric” และจำนวนบทความที่ถูกอ้างอิงต่อปี ในฐานข้อมูล ISI	1
1.2 แสดงค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก d_{33} และ d_{31} ของเซรามิกระบบที่มีโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตเป็นองค์ประกอบหลักและมีการเปรียบเทียบกับ PZT ที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน	2
1.3 แสดงสัญญาณวิทยาของวัสดุผสม BNT/ZnO โดยเฟสซีเคียวแสดงองค์ประกอบของ ZnO และการหายไปของอุณหภูมิ T_d ในวัสดุผสมดังกล่าว	3
2.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรี (T_c) ของเซรามิกในระบบ BITN และ BITV กับความเข้มข้นของ Nb และ V	9
2.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรี (T_c) กับปริมาณ $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ ของเซรามิกในระบบ BTBK ที่ความถี่ 1 MHz	10
2.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\tan \delta$ กับ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) ของเซรามิกในระบบ BTBK ที่ความถี่ 1 MHz	11
2.4 แสดงลักษณะการเกิดเรโซแนนซ์-แอนติเรโซแนนซ์ของ $(\text{K}_{0.47}\text{Pb}_{0.03}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$	12
2.5 โครงสร้างของสาร BaTiO_3	13
2.6 การเปลี่ยนแปลงยูนิตเซลล์ของผลึกเดี่ยว BaTiO_3	14
2.7 แสดงผล XRD ของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$	15
2.8 แสดง P-E ฮิสเทอรีซิสของเซรามิกที่มีสัดส่วนโมลของ BNT เป็น (a) 0.02 mol (b) 0.05 mol (c) 0.1 mol (d) 0.2 mol ที่อุณหภูมิห้อง	16
2.9 แสดงอุณหภูมิคูรีของเซรามิกแต่ละโมลของ BNT	16
2.10 แสดงค่าโพลาริเซชันตกค้างและค่าสนามไฟฟ้าบังคับของเซรามิกแต่ละโมลของ BNT	17
2.11 แสดงผล XRD ของเซรามิก	18
2.12 แสดงโครงสร้างของระบบ BiAlO_3	18
2.13 แสดงโครงสร้างของระบบ BiGaO_3	19
2.14 แสดงผล XRD ของเซรามิก $\text{Ba}_{1-x}(\text{Bi}_x\text{Ti})\text{O}_3$ (a) $x=0.005$ (b) $x=0.01$ (c) $x=0.02$ (d) $x=0.03$ (e) $x=0.04$ 25	19
2.15 P-E ฮิสเทอรีซิสของเซรามิก $\text{Ba}_{1-x}(\text{Bi}_x\text{Ti})\text{O}_3$ (a) $x=0.005$ (b) $x=0.01$ (c) $x=0.02$ (d) $x=0.03$ (e) $x=0.04$ ที่ 25°C และ 50 Hz	20
2.16 แสดงค่าความเครียดและค่าสนามไฟฟ้าของเซรามิก $\text{Ba}_{1-x}(\text{Bi}_x\text{Ti})\text{O}_3$ (a) $x=0.005$ (b) $x=0.01$ (c) $x=0.02$ (d) $x=0.03$ (e) $x=0.04$	20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
2.17 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของ BiAlO_3 ที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ ที่ 10^2 - 10^6 Hz	21
2.18 แสดงอุณหภูมิและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$ (a) $x=0.02$ (b) $x=0.05$ (c) $x=0.10$ (d) $x=0.15$	22
2.19 <i>P-E</i> ฮิสเทอรีซิสของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$ ($x=0, 0.02, 0.05$ และ 0.08)	24
2.20 แสดงการเปรียบเทียบของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{BNBT}-x\text{BA}$ ที่ 1 kHz	25
2.21 แสดงค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกและค่าแพกเตอร์การเชื่อมต่อพลังงานกล-ไฟฟ้าของเซรามิก $(1-x)\text{BNBT}-x\text{BA}$ ที่เป็นฟังก์ชันของปริมาณ BA	25
2.22 แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$	26
2.23 แสดงอุณหภูมิดีโพลาร์ไรเซชัน ที่เป็นฟังก์ชันของปริมาณ BKT และ BG สำหรับเซรามิก $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$ (a) $x = 0.18$ (b) $y = 0.01$	27
2.24 แสดงแผนภาพเฟสของระบบ BNT-BT	29
2.25 ความสัมพันธ์ของเฟส BNT, BKT และ BT โดยเส้นลูกศรแสดงสัดส่วน $x(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-y(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3-z\text{BaTiO}_3$	30
2.26 T_m และ T_d ของ $x(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-y(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3-z\text{BaTiO}_3$ โดยที่ $x+y+z = 1$ และ $y:z = 2:1$	30
2.27 การสูญเสียสมบัติเพียโซอิเล็กทริกกับอุณหภูมิในเซรามิก $x(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-y(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3-z\text{BaTiO}_3$ โดยที่ $x+y+z = 1$ และ $y:z = 2:1$	31
2.28 แสดงค่า T_d , T_{R-T} และ T_m ของเซรามิก BNT-ST	32
2.29 แสดงการหายไปของ T_d ในวัสดุผสม BNT/ZnO	33
3.1 แผนผังกระบวนการเตรียมผลึกของวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	37
3.2 แสดงการติดตั้งขวดบรรจุสารตั้งต้นเข้ากับเครื่องบดย่อยแบบออคายการสันสะเทือน	38
3.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	40
3.4 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR spectrometer)	41
3.5 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman spectrometer) รุ่น DXR Smart Raman	41
3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)	42
3.7 เครื่อง LCR meter รุ่น 4284A	44
3.8 แสดงเครื่องวัดความเครียดและวงวนฮิสเทอรีซิส	44

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกบิสมัทโซเดียมไททาเนต แบเรียมไททาเนต ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$) ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	45
4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกสตรอนเทียมไนโอเบต ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$)	46
4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หลังผ่านการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยวิธีริทเวลด์ (Rietveld analysis method) ของสารประกอบ BaTiO_3	47
4.4 รูปแบบรามานสเปกตรัม (Raman spectrum) ของสารประกอบ BaTiO_3	49
4.5 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ BCT - xBS และขยายพีกที่มุม 2θ (b) $38^\circ\text{-}40^\circ$ (c) $44.5^\circ\text{-}46^\circ$	51
4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแอสติซิทารามิเตอร์ (a) และปริมาตรของหน่วยเซลล์ (b) กับสัดส่วนองค์ประกอบ x ในระบบ BCT - xBS	52
4.7 (a) รูปแบบรามานสเปกตรัม (Raman spectrum) ของเซรามิกในระบบ BCT - xBS และขยายพีกที่เลขคลื่นรามาน (b) $100 - 300 \text{ cm}^{-1}$ (c) $200 - 320 \text{ cm}^{-1}$ (d) $\text{E}(\text{TO}_2)$ $\text{A}_1(\text{TO}_2)$ $\text{A}(\text{LO})$ กับสัดส่วนองค์ประกอบ x	53
4.8 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาและรอยแตกพื้นผิวของเซรามิกในระบบ BCT - xBS	55
4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผสมระหว่างบิสมัทโซเดียมไททาเนตแบเรียมไททาเนต ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$) และสตรอนเทียมไนโอเบต ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) ที่สัดส่วนต่างๆ	56
4.10 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของวัสดุผสมระหว่างบิสมัทโซเดียมไททาเนตแบเรียมไททาเนต ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$) และสตรอนเทียมไนโอเบต ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) ที่สัดส่วน 95:5 80:20 และ 60:40 ตามลำดับ	58
4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผสมระหว่างแบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) และสตรอนเทียมไนโอเบต ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) ที่สัดส่วนต่างๆ	61
4.12 SEM และ BSEM วัสดุผสมเซรามิก-เซรามิก BTO/SNO ที่อัตราส่วนต่างๆ	62
4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ BCT - xBS	64
4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มากที่สุดกับสัดส่วนองค์ประกอบ x	65
4.15 (a) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ กับ $\ln(T-T_m)$ (b) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง γ และ δ กับสัดส่วนองค์ประกอบ x	67

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างวงฮีสเทอรีซิสและค่าความเครียดกับค่าสนามไฟฟ้าที่ให้สองทิศทางของเซรามิกในระบบ BCT - xBS	69
4.17 แสดงค่าความเครียดกับสนามไฟฟ้าที่ให้ในทิศทางเดียวโดยใช้สนามไฟฟ้า 10 และ 60 kV/mm ของเซรามิกในระบบ BCT - xBS	70
4.18 (a) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (P_r) ค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (E_c) ค่า $P_{sat}-P_r$ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ความเครียด (d_{33}) และค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) (c) ค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคู่ควบกับสัดส่วนองค์ประกอบ x	71
4.19 เฟสไดอะแกรมของระบบ $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{BaSnO}_3$	72
4.20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของสัดส่วนต่างๆ ของวัสดุผสมระหว่างบิสมส์โซเดียมไททาเนต แบเรียมไททาเนต ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$) และสตรอนเทียมไนโอเบต ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$)	74
4.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันและค่าสนามไฟฟ้าของวัสดุผสมระหว่างบิสมส์โซเดียมไททาเนต แบเรียมไททาเนต ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$) และสตรอนเทียมไนโอเบต ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$)	76
4.22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานกักเก็บกับสัดส่วนของวัสดุผสมระหว่างบิสมส์โซเดียมไททาเนต แบเรียมไททาเนต ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$) และสตรอนเทียมไนโอเบต ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$)	77
4.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานสูญเสียกับสัดส่วนของวัสดุผสมระหว่างบิสมส์โซเดียมไททาเนต แบเรียมไททาเนต ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$) และสตรอนเทียมไนโอเบต ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$)	78

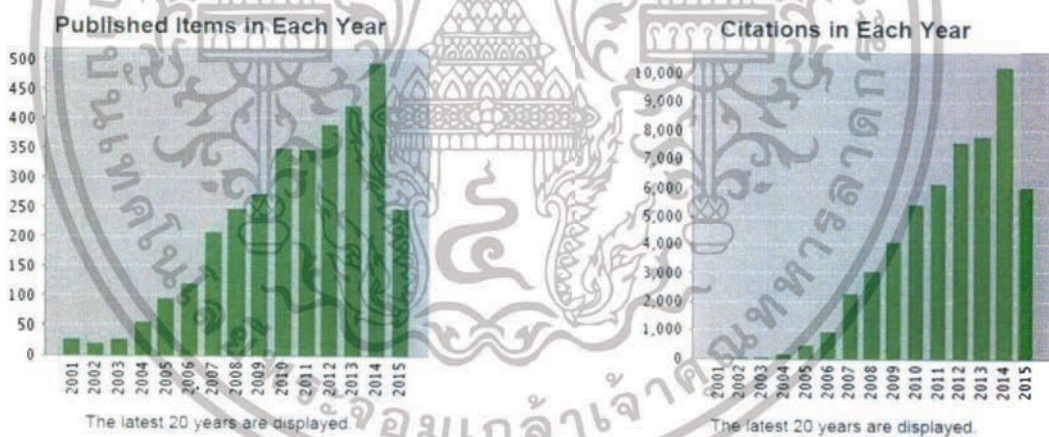
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ในปัจจุบันการพัฒนาเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกมุ่งเน้นไปที่การพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ และมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริก และ สมบัติอื่นๆเทียบเท่ากับ เพียโซอิเล็กทริก เลด เซอโคเนตไททาเนต หรือ PZT เป็นเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่นิยมใช้งานในปัจจุบัน [1-3] เนื่องจากเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก PZT และเซรามิกที่มี PZT เป็นองค์ประกอบหลักนั้นส่วนใหญ่ มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบมากถึง 60% โดยน้ำหนัก และจากการออกกระเปียบ Rosh และ WEEE ที่ออกโดยสหภาพยุโรป[1-3] เพื่อจำกัดการนำเข้าสารต้องห้าม 6 ชนิดซึ่งหนึ่งในนั้นมีตะกั่วประกอบอยู่ด้วย ก็เป็นระเบียบที่กดดันให้ผู้ผลิตวัสดุเพียโซอิเล็กทริกจำเป็นต้องพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ เพื่อทดแทน PZT เห็นได้จาก จำนวนงานวิจัยที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างมากในช่วง 10 ปีที่ผ่านมา โดยแสดงจากกราฟรูปที่ 1.1

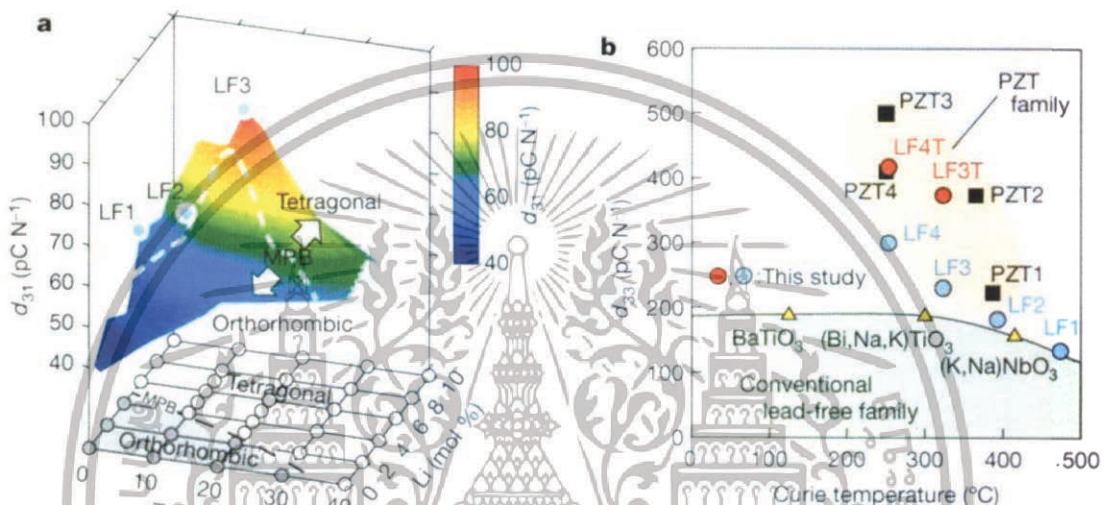


รูปที่ 1.1 แสดงกราฟจำนวนงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในหัวข้อ “lead free piezoelectric” และจำนวน บทความที่ถูกอ้างอิงต่อปี ในฐานะข้อมูล ISI (ข้อมูลถึงวันที่ 13 กรกฎาคม 2558)

จากรูปที่ 1.1 จะเห็นได้ว่า จำนวนบทความที่ตีพิมพ์ในหัวข้อที่เกี่ยวข้องกับ วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วเพิ่มขึ้นสูงมากโดยในปี 2014 มีบทความตีพิมพ์ในด้านนี้สูงถึง 500 เรื่องและมีจำนวนบทความที่ถูกอ้างอิงในปีดังกล่าวมากกว่า 10,000 บทความ ซึ่งเป็นสิ่งสะท้อนให้เห็นถึงความสำคัญ และ การพยายามพัฒนาวัสดุดังกล่าวอย่างยี่งวด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่ายังไม่มีวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วตัวใดเลยที่สามารถทดแทน PZT ได้อย่างสมบูรณ์การพัฒนาที่ได้รับการกล่าวถึงมากที่สุดขั้นหนึ่ง ได้แก่ การพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วของบริษัทโตโยต้า ในระบบที่มี โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตเป็นองค์ประกอบหลัก (KNN based) ซึ่งตีพิมพ์ในวารสาร Nature ในปี 2004 [4] โดยเซรามิกในระบบดังกล่าวสามารถแสดงค่าได้เทียบเท่า เซรามิก PZT โดยแสดงค่า $K_p = 0.61$ ในเซรามิกที่ได้ปรับปรุงโครงสร้าง โดยสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่วัดได้โดยรวมเทียบเท่ากับ PZT ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน ดังแสดงในรูปที่ 1.2

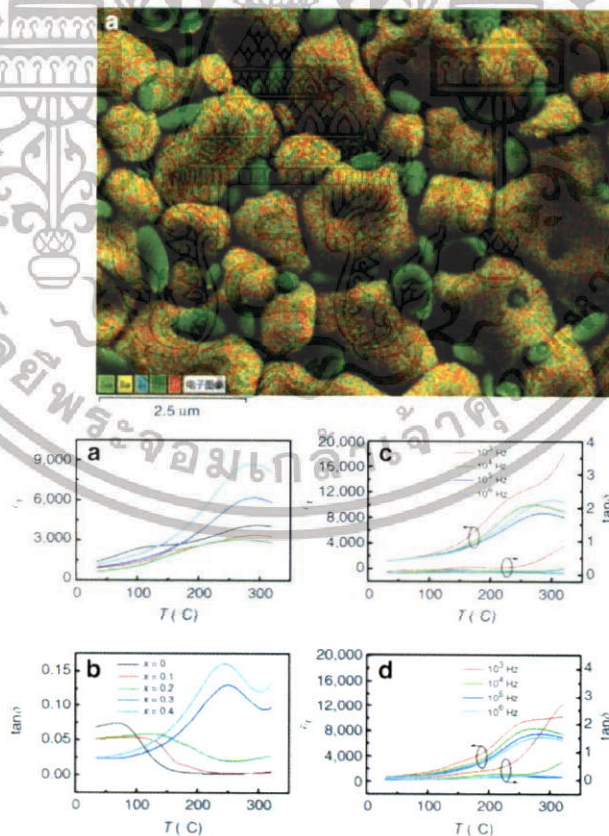


รูปที่ 1.2 แสดงความสัมพันธ์เพียโซอิเล็กทริก d_{33} และ d_{31} ของเซรามิกในระบบที่มีโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตเป็นองค์ประกอบหลักและมีการปรับปรุงโครงสร้างเปรียบเทียบกับ PZT ที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน [4]

อย่างไรก็ตามแม้ว่าเซรามิกที่เตรียมขึ้นมาได้จะแสดงสมบัติที่เทียบเท่ากับเซรามิก PZT แต่กระบวนการปรับปรุงโครงสร้างนั้นยุ่งยากและซับซ้อน ซึ่งเป็นข้อจำกัดสำหรับการพัฒนาในทางอุตสาหกรรม อย่างไรก็ตาม นอกจากเซรามิกในกลุ่ม โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต แล้ว เซรามิกในกลุ่ม บิสมัทโซเดียมไททาเนต ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$) ก็เป็นอีกระบบที่ได้รับความสนใจ เนื่องจาก มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดี แสดงอุณหภูมิคูรีที่ค่อนข้างสูง คือ 320°C ซึ่งใกล้เคียงกับ PZT แสดงค่าโพลาริเซชันคงเหลือที่สูง ($38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) สามารถประยุกต์ใช้เป็นแอคทูเอเตอร์ได้ อย่างไรก็ตามเซรามิกชนิดนี้มีข้อจำกัดคือ มีค่าสนามไฟฟ้าบังคับที่สูง ($73 \text{ kV}/\text{cm}$) [5, 6] และมีการเปลี่ยนเฟส กับอุณหภูมิค่อนข้างซับซ้อน โดยมีการเกิดการเปลี่ยนเฟสครั้งแรกที่อุณหภูมิ 200°C โดยเรียกอุณหภูมินี้ว่า อุณหภูมิการหายไปของค่าโพลาริเซชัน หรือ อุณหภูมิที่วัสดุสูญเสียสมบัติเพียโซอิเล็กทริก (depolarization temperature; T_d) ซึ่งเป็นข้อจำกัดของเซรามิกในกลุ่มนี้ โดย ค่าทางไฟฟ้าที่เป็นข้อจำกัดต่างๆส่วนใหญ่ถูกพัฒนาให้ดีขึ้น โดยการเจือหรือ สร้างสารละลายของแข็งกับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกตัวอื่นๆเพื่อลดข้อจำกัดต่างๆ โดยงานวิจัยส่วนใหญ่ นิยมเตรียมสารละลายของแข็งกับ BaTiO_3 (BT) ในอัตราส่วนที่เซรามิกแสดงค่าที่โดดเด่นคือ อัตราส่วน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

BNT/BT เท่ากับ 0.94/0.06 [3] ซึ่งเป็นแนวรอยต่อเฟสของเซรามิกในระบบนี้โดยแยก เฟสเทอร์โกนอล และ รอมโบอีตรอล ซึ่งวัสดุแสดงค่าเพียโซอิเล็กทริกที่สูง โดยมีค่าเพียโซอิเล็กทริก k_p , k_t และ k_{31} เท่ากับ 0.20, 0.48 และ 0.15 ตามลำดับ[1-3] และค่า d_{33} ของเซรามิกถูกปรับปรุงให้สูงขึ้นเท่ากับ 125 pC/N มีค่า T_c อยู่ที่ 288 °C [1] และมีความพยายามปรับปรุงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกในระบบ BNT มีมาอย่างต่อเนื่อง ในรูปแบบของการเตรียมสารละลายของแข็งต่าง ๆ กับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกชนิดอื่นๆ เช่น BNT-BKT, BNT-KNN, BNT-ST, BNT-BFO [2, 3, 7] อย่างไรก็ตามแม้ว่าสมบัติเพียโซอิเล็กทริกจะถูกปรับปรุงให้ดีขึ้น แต่ อุณหภูมิ T_d ของเซรามิกกลับลดลงอย่างมีนัยสำคัญ [1, 3, 8] ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการประยุกต์ใช้งานที่อุณหภูมิสูง และ ยังไม่มีงานวิจัยใดที่ทำให้ T_d ในระบบเซรามิกที่มี BNT เป็นองค์ประกอบหลักหายไปได้อย่างไรก็ตามเมื่อเร็วๆ นี้ Ji Zhang และคณะได้ตีพิมพ์ในวารสาร Nature Communications ในปี 2015 [8] ว่าการเติม ZnO ลงไปในเซรามิก BNT เพื่อให้เกิดเป็นวัสดุผสมประเภท เซรามิก-เซรามิก (ceramic-ceramic composite) โดยที่เฟสกระจาย (disperse phase) เป็น ZnO และ เฟสเมตริก (matrix phase) เป็นเซรามิก BNT โดยงานวิจัยนี้พบว่า การเปลี่ยนเฟสในช่วงอุณหภูมิ T_d ค่อยๆ หายเมื่อปริมาณ ZnO เพิ่มสูงขึ้น และ หายไปอย่างสมบูรณ์ที่ อัตราส่วน BNT/ZnO ที่ 70/30 โดยการหายไปของ T_d สามารถตรวจสอบได้จากการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 แสดงสัญญาณวิทยาของวัสดุผสม BNT/ZnO โดยพล็อตกราฟแสดงองค์ประกอบของ ZnO และการหายไปของอุณหภูมิ T_d ในวัสดุผสมดังกล่าว [8]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งงานวิจัยดังกล่าวเป็นประโยชน์ในการพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกในกลุ่ม BNT อย่างมาก โดยจะสามารถประยุกต์ใช้งานวัสดุในกลุ่มนี้ที่อุณหภูมิสูง และจากการสืบค้นงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่ายังไม่มี การศึกษาวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกแบบเซรามิก เซรามิกที่มีเฟสกระจายที่เป็นชนิดอื่นเลย เช่น $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ อีกทั้งองค์ความรู้เกี่ยวข้องกับวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกแบบ เซรามิก-เซรามิก ยังมีไม่มากนัก งานวิจัยนี้จึง เป็นการศึกษาการเตรียมวัสดุผสมแบบ เซรามิก-เซรามิก หลายระบบเช่น BT-CT-BS BT/SNO BNT- BT/SNO โดยมีศึกษาอิทธิพลของเฟสกระจาย ศึกษาปริมาณอัตราส่วนระหว่างเฟสเมตริกและเฟสกระจาย ต่อสมบัติทางไฟฟ้า การเปลี่ยนเฟส ของวัสดุผสม เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาปรับปรุงให้เซรามิกดังกล่าว มีสมบัติที่สามารถประยุกต์ใช้งานเป็นเซรามิกสำหรับแอคทูเอเตอร์ที่ใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. ศึกษากระบวนการเตรียมวัสดุผสมแบบเซรามิก-เซรามิก ระหว่าง เพียโซอิเล็กทริกไรสารตะกั่ว ใน ระบบ $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ BCT-BS BT และ BZ-BT-CT
2. ศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของวัสดุผสมที่เตรียมได้
3. ศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่าง เพียโซอิเล็กทริกไรสารตะกั่วและต่อโครงสร้าง สมบัติทางกายภาพ สมบัติเพียโซอิเล็กทริก และ สมบัติไดอิเล็กทริก
4. เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ โครงสร้าง และสมบัติของวัสดุเพื่อเป็น แนวทางในการควบคุมวัสดุให้ได้สมบัติตามที่ต้องการ

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. ทำการสังเคราะห์ผลึกเพียโซอิเล็กทริกในระบบ BNT-BT $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ BCT-BS BT และ BZ-BT-CT
2. เตรียม วัสดุผสมระหว่าง ผงผลึก $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ กับ เพียโซอิเล็กทริกในระบบ BT และ BNT-BT
3. เตรียมวัสดุผสม $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ กับ เพียโซอิเล็กทริกไรสารตะกั่วในระบบ BT และ BNT-BT ใน อัตราส่วน 95/5 90/10 85/15 80/20 75/25 และ 70/30
4. ศึกษาอุณหภูมิซินเตอร์ที่เหมาะสมเพื่อให้ได้วัสดุผสมเซรามิกที่มีคุณภาพสูง (ความหนาแน่น มากกว่า 95%)
5. ศึกษาสมบัติทางกายภาพ และ สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติไดอิเล็กทริก การเปลี่ยนเฟสของวัสดุผสมที่ เตรียมได้เพื่อให้เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งานด้านแอคทูเอเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎี สมมติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วถูกได้รับความสนใจอย่างสูงในช่วงตั้งแต่มีการออกระเบียบว่าด้วยการจำกัดการใช้สารอันตรายในผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (Directive on Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment: RoHS)" (Directive 2003/95/EC) และ ระเบียบ "เศษซากของผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (Waste Electrical and Electronic Equipment: WEEE)" (Directive 2003/96/EC) รวมถึงระเบียบ "การบำบัดซากยานยนต์อย่างถูกวิธี End-of-Life Vehicles: ELV" โดยสาระสำคัญของระเบียบ RoHS เป็นระเบียบที่ออกมาเพื่อมุ่งเน้นการจำกัดการใช้สารอันตรายบางประเภทที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม โดยจำกัดการใช้สารอันตรายบางประเภทในผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ โดยระเบียบนี้เสนอให้ใช้สารอื่นทดแทน สารอันตราย 6 ชนิดด้วยกันซึ่งได้แก่ ตะกั่วปรอท แคดเมียม โครเมียม-เฮกซะวาเลนซ์ (Cr-VI) โพลีโบรมิเนท-ไบฟีนิล (PolyBrominated Biphenyls - PBB) และ โพลีโบรมิเนท-ไดฟีนิล-อีเทอร์ (PolyBrominated DiphenylEthers -PBDE) ในผลิตภัณฑ์ไฟฟ้า ภายใน วันที่ 1 กรกฎาคม 2549 [4, 9, 10]แม้ระเบียบดังกล่าวจะมีการยกเว้นผลิตภัณฑ์ไฟฟ้า ที่มีวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ แต่ในอนาคตอันใกล้วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบก็จะถูกจำกัดเช่นเดียวกัน สำหรับสาระสำคัญของระเบียบ WEEE คือ เป็นระเบียบที่ออกมาเพื่อมุ่งเน้นให้ผู้ผลิตผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ รับผิดชอบต่อเศษซากผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ของตนเองโดย ผู้ผลิตต้องเป็นผู้รับผิดชอบค่าใช้จ่ายในการกำจัดซากผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ และสำหรับระเบียบ "การบำบัดซากยานยนต์อย่างถูกวิธี End-of-Life Vehicles: ELV ระเบียบนี้วางมาตรการเพื่อลดของเสียจากยานยนต์ โดยบังคับให้มีการบำบัดซากยานยนต์อย่างถูกวิธีและให้นำชิ้นส่วนยานยนต์/วัสดุกลับมาใช้ประโยชน์ให้ได้ตามสัดส่วนที่กำหนด รวมถึงยานยนต์และอะไหล่สำหรับยานยนต์ที่นำเข้ตลาดหลัง 1 กรกฎาคม 2546 ต้องปราศจาก ตะกั่ว (Pb) ปรอท (Hg) แคดเมียม (Cd) และ โครเมียมเฮกซะวาเลนซ์ (Cr-VI) ไม่ว่าจะอยู่ในรูปใด ยกเว้นการใช้งานเฉพาะบางอย่างที่ระบุให้เป็นข้อยกเว้น ซึ่งก็จะชิ้นส่วนยานยนต์เช่น เซนเซอร์ หรือ อุปกรณ์หัวฉีดต่างๆ ที่ใช้วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ [3, 11] เป็นที่ทราบกันดีว่าวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่นิยมใช้ในปัจจุบัน คือ เลดเซอร์โคเนตไททาเนต หรือ $(\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ PZT) โดยเฉพาะอย่างยิ่งในอัตราส่วน Zr/Ti เท่ากับ 52/48 ซึ่งเป็นบริเวณแนวรอยต่อเฟส (Morphotropic phase boundary: MPB) [12] โดยที่อัตราส่วนดังกล่าว PZT แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นมาก ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric coefficients d_{33}) มีค่าสูงถึง 779 pC/N อุณหภูมิคูรี (T_c) อยู่ในส่วน 300-400 °C โดยสมบัติที่โดดเด่นของ PZT ที่อัตราส่วน MPB และอุณหภูมิคูรีที่สูง ส่งผลให้ PZT มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง (High Thermal Stability) สามารถมีอุณหภูมิใช้งานในอุปกรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิเล็กทรอนิกส์สูง (High usage temperature) ถึง 175°C (เสถียรภาพทางความร้อนของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกและอุณหภูมิใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์มีค่าประมาณ $1/2T_c$) และถูกประยุกต์ใช้งานถูกประยุกต์ใช้งานอย่างหลากหลาย ซึ่งรายละเอียดพื้นฐานของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนตได้ถูกกล่าวถึงในบทที่ 2 เมื่อพิจารณาองค์ประกอบทางเคมีของ PZT พบว่า PZT มีองค์ประกอบของตะกั่ว (Pb) อยู่มากกว่า 60% โดยน้ำหนัก ซึ่งตะกั่วเป็นสารต้องห้ามชนิดหนึ่งในระเบียบ RoSH จึงมีความพยายามที่จะพัฒนาปรับปรุงวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วขึ้นมา แบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) ถือเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกตัวแรกที่มีการค้นพบ อีกทั้งมีการศึกษา และพัฒนาอย่างกว้างขวางเป็นระยะเวลายาวนาน BT แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่น จึงถูกใช้งานด้านโซนาร์ อย่างไรก็ตาม การใช้งาน BT นั้นค่อนข้างจำกัดเนื่องจากอุณหภูมิคูรีของ BT นั้นมีค่าต่ำ เท่ากับ 120°C จึงทำให้มีการศึกษาและพัฒนาสมบัติของ BT ด้วยวิธีต่างๆ ซึ่งการสร้างสารละลายของแข็งชนิดใหม่ โดยการแทนที่ไอออนในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ นับเป็นวิธีหนึ่งในการปรับปรุงสมบัติของเซรามิก จากงานวิจัยมีการรายงานถึงสารละลายของแข็งที่มี BT เป็นองค์ประกอบ เช่น $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BT-BKT) พบว่าที่สัดส่วน BKT 20% สามารถเพิ่มอุณหภูมิคูรีของเซรามิกให้สูงขึ้นเป็น 200°C ได้

บิสมัทโซเดียมไททาเนต ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$; BNT) ถูกค้นพบเมื่อปีคริสต์ศักราช 1960 โดยนักวิจัยชาวรัสเซีย โดย BNT เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีความน่าสนใจระบบหนึ่ง เนื่องจาก BNT แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่โดดเด่น มีค่าโพลาไรเซชันคงค้าง (remanent polarization; P_r) สูงเท่ากับ 38 pC/cm^2 และมีอุณหภูมิคูรีเท่ากับ 320°C ซึ่งนับว่าเป็นค่าที่สูงเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วระบบอื่น การเปลี่ยนเฟสของ BNT ค่อนข้างซับซ้อน โดยมีการเปลี่ยนเฟสจากเฟสรอมโบฮีดรอลที่อุณหภูมิห้อง เปลี่ยนเป็นเฟสเตตระโกนอลเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 320°C และเปลี่ยนเป็นเฟสคิวบิกเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 520°C อย่างไรก็ตาม จุดต่อของ BNT คือการมีค่าสนามไฟฟ้าลบสร้าง (coercive field; E_c) ที่สูงกว่า 73 kV/cm ที่อุณหภูมิห้อง ทำให้ยากแก่การทำซ้ำเพื่อนำไปใช้งานจริง และเมื่อเปรียบเทียบกับ PZT พบว่าสมบัติเพียโซอิเล็กทริกยังด้อยกว่า

เมื่อวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่นิยมใช้งานอย่างแพร่หลาย คือ เลดเซอร์โคเนตไททาเนต ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$) ถูกออกกระเบียบข้อบังคับในการจำกัดการใช้งาน เนื่องจากเลดออกไซด์ (PbO) ที่เกิดระหว่างกระบวนการผลิตและทำลายซากของผลิตภัณฑ์เหล่านี้ พบว่าเป็นพิษและเป็นอันตรายต่อสุขภาพของมนุษย์และสิ่งมีชีวิต เมื่อพิจารณาสารในระบบ PZT พบว่าเป็นสารละลายของแข็งระหว่างเลดไททาเนต (PbTiO_3) และเลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3) ณ บริเวณรอยต่อเฟส (morphotropic phase boundary; MPB) มีสัดส่วน $\text{Zr:Ti} = 52:48$ ซึ่งเป็นสัดส่วนที่มีเฟสร่วมระหว่างเตตระโกนอลและเฟสรอมโบฮีดรอล ซึ่ง ณ สัดส่วนดังกล่าว เซรามิก PZT แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่สูงโดดเด่น ดังนั้น จึงมีแนวคิดในการปรับปรุงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของวัสดุ โดยการแทนที่ของไอออนในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ และสร้างสารละลายของแข็งระบบใหม่ขึ้นมา ทั้งนี้ ณ อุณหภูมิห้อง BT มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลและ BNT มีโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล จึงมีโอกาสนในการเกิดสารละลายของแข็งและเกิด MPB ที่มีลักษณะแผนภาพเฟสที่คล้ายกับ PZT

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 สมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในอดีตและปัจจุบัน [23]

Material	ϵ/ϵ_0	Loss	d_{33} (pC/N)	k_p	k_{33}	T_C (°C)	T_{O-T}/T_d (°C)
BaTiO ₃	1700	0.01	190	0.36	0.5	1115	0
BaTiO ₃ -Ca TiO ₃ -Co	1420	0.005	150	0.31	0.46	105	-45
(K _{1/2} Na _{1/2})NbO ₃ (HP)	500	0.2	127	0.46	0.60	420	-
(K _{1/2} Na _{1/2})NbO ₃	290	0.4	80	0.35	0.51	420	195
KNN-Li	950	0.084	240	0.45	0.64	460	~20
KNN-Li 3%;Ta 20%	920	0.024	190	0.46	0.615	310	50
KNN-LF4	1570	-	410	0.61	-	253	25
KNN-SrTiO ₃ (5%)	950	-	200	0.37	-	277	27
KNN-LiTaO ₃ (5%)	570	0.04	200	0.36	-	430	55
KNN-LiNbO ₃ (5%)	500	0.04	235	0.42	0.61	460	70
KNN-LiSbO ₃ (5%)	1288	0.019	283	0.50	-	392	45
NBT-KBT-LBT	1550	0.034	216	0.401	-	350	160
NBT-KBT-BT	820	0.03	145	0.162	0.519	302	224
NBT-KBT-BT(MPB)	730	0.02	173	0.33	0.59	290	162
SBT-KBT90	870	0.04	110	0.15	0.507	296	-
SBT-KBT85	1000	0.05	120	0.16	0.491	250	-
BBT-KBT90	837	0.05	140	0.23	0.538	297	144
BBT-KBT80	630	0.04	95	0.15	0.361	290	238
Sr ₂ NaNb ₅ O ₁₅	1100	-	120	-	-	280	-

เมื่อ	ϵ/ϵ_0	คือ	สภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity)
	Loss	คือ	ค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก
	d_{33}	คือ	ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก (pC/N)
	k_p	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์คู่ควบไฟฟ้าเชิงกลในแนวราบ
	k_{33}	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์คู่ควบไฟฟ้าเชิงกลในระบบพิกัดฉาก 33
	T_C	คือ	อุณหภูมิคูรี (°C)
	T_{O-T}	คือ	อุณหภูมิเปลี่ยนเฟสจากออร์โธโรมบิกไปเป็นเทตระโกนอล (°C)
	HP	คือ	การอัดขณะร้อน

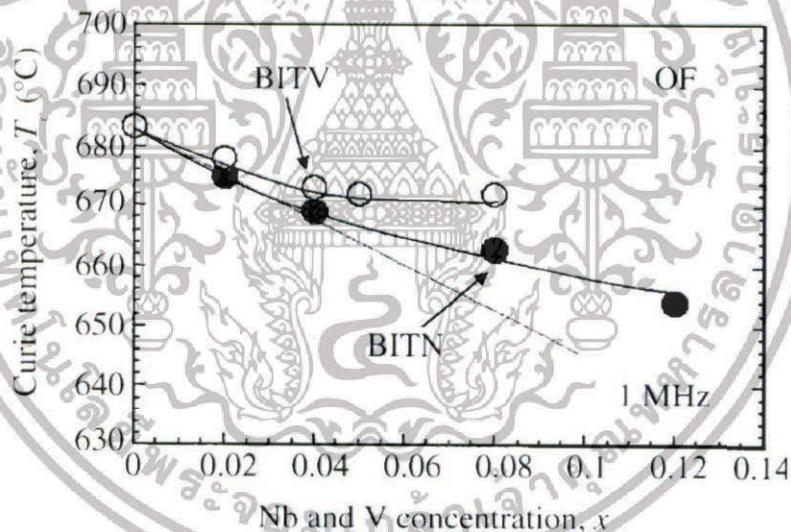
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. โครงสร้างแบบชั้นของบิสมัท (bismuth layer-structure ferroelectric : BLSF)

วัสดุที่มีโครงสร้างแบบชั้นของบิสมัท (bismuth layer-structure ferroelectric : BLSF) เป็นวัสดุที่น่าสนใจในการนำไปใช้เป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ (ϵ^T) และมีอุณหภูมิคูรีสูง (T_C) เซรามิก BLSF จึงเหมาะกับการนำไปใช้เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูง เช่น เซนเซอร์ (sensor) เครื่องกรอง (filter) และ รีโซเนเตอร์ (resonator)

1.1 บิสมัทไททาเนต (bismuth titanate; $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$: BIT)

จากการศึกษาของ Cummins และ Cross พบว่า BIT มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริก ที่ดี แต่การวัดสมบัติทำได้ยาก เนื่องจากการเตรียม BIT จะทำเป็นแผ่นและมีความบางมาก อีกทั้งยังมีค่าความต้านทานต่ำ จึงได้ทำการเจือไนโอเบียมไอออน (Nb^{5+}) และวานาเดียมไอออน (V^{5+}) ลงในเซรามิก BIT ทำให้มีค่าความต้านทานสูงขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไนโอเบียมและวานาเดียมในระบบ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3-x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ (BITN-x) และ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3-x\text{V}_x\text{O}_{12}$ (BITV-x) ตามลำดับ จะทำให้อุณหภูมิคูรีลดลง ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรี (T_C) ของเซรามิกในระบบ BITN และ BITV กับความเข้มข้นของ Nb และ V [3]

1.2 บิสมัทไททานเนียมแทนทาลเตด (bismuth titanium tantalate; $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$: BTT)

จากการศึกษาเซรามิกในระบบ $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9\text{-SrBi}_2\text{dT}_2\text{O}_9$ (BTT-SBTa : SBTT2(x)) ซึ่งเซรามิก SBTa มีอุณหภูมิคูรีเท่ากับ 280°C แต่เมื่อปริมาณของ BTT เพิ่มขึ้น พบว่าทำให้อุณหภูมิคูรีเพิ่มขึ้นมากกว่า 900°C และมีค่าแฟกเตอร์การเชื่อมต่อพลังงานกล-ไฟฟ้า (k_p) เท่ากับ 0.12

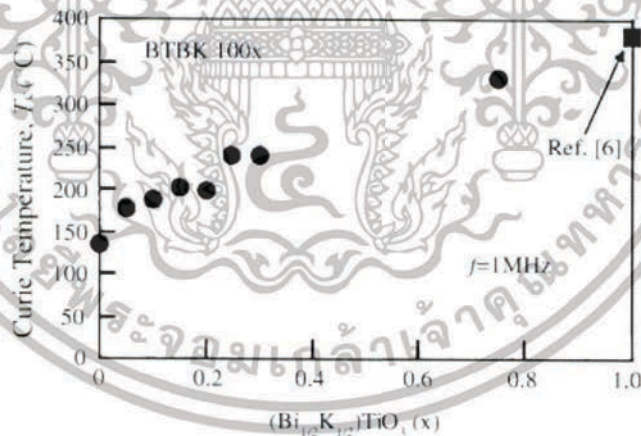
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite-structure ferroelectric)

เพอโรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ ได้แก่ แบเรียมไททาเนต (barium titanate; BaTiO_3) บิสมัทโซเดียมไททาเนต (bismuth sodium titanate; $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$) บิสมัทโพแทสเซียมไททาเนต (bismuth potassium titanate; $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$) และโพแทสเซียมไนโอเบต (potassium niobate; KnbO_3) เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไรสารตะกั่วที่มีค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) ค่อนข้างสูงในบรรดาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกด้วยกัน ซึ่งเหมาะสำหรับการนำไปใช้เป็น แอ็กชูเอเตอร์ (actuator) และการใช้งานที่ใช้พลังงานสูง อย่างไรก็ตามวัสดุเหล่านี้จะมีอุณหภูมิคูรีต่ำ การจัดเรียงขั้วไฟฟ้าทำได้ยาก และมีความหนาแน่นสัมพัทธ์ต่ำ

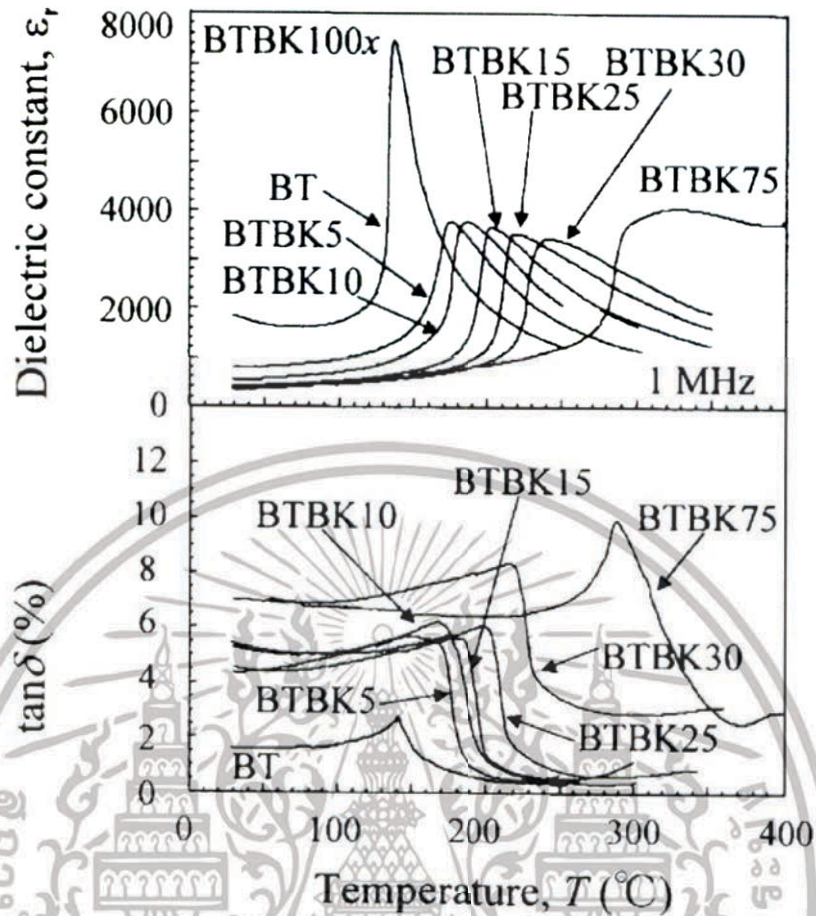
2.1 แบเรียมไททาเนต (barium titanate; BaTiO_3 ; BT)

แบเรียมไททาเนต (BT) เป็นเพอโรอิเล็กทริกออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์มีค่าสัมประสิทธิ์คัปเปิลไฟฟ้าเชิงกล (electromechanical coupling factor: k_{33}) ค่อนข้างสูง อย่างไรก็ตาม BT มีอุณหภูมิคูรีต่ำ ($T_c = 120^\circ\text{C}$) ทำให้ช่วงอุณหภูมิอยู่ในการใช้งานแคบ จึงต้องเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น โดยทำการศึกษาเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BTBK-100x) เนื่องจาก $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BKT) มีอุณหภูมิคูรีสูงถึง 380°C พบว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณของ BKT จะทำให้อุณหภูมิคูรีเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.2 จะเห็นได้ว่าที่ BTBK-20 มีอุณหภูมิคูรี $> 200^\circ\text{C}$ อย่างไรก็ตาม ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ทั้งที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิคูรีจะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ x ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรี (T_c) กับปริมาณ $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ ของเซรามิกในระบบ BTBK ที่ความถี่ 1 MHz [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\tan \delta$ กับ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของเซรามิกในระบบ BTBK ที่ความถี่ 1 MHz [3]

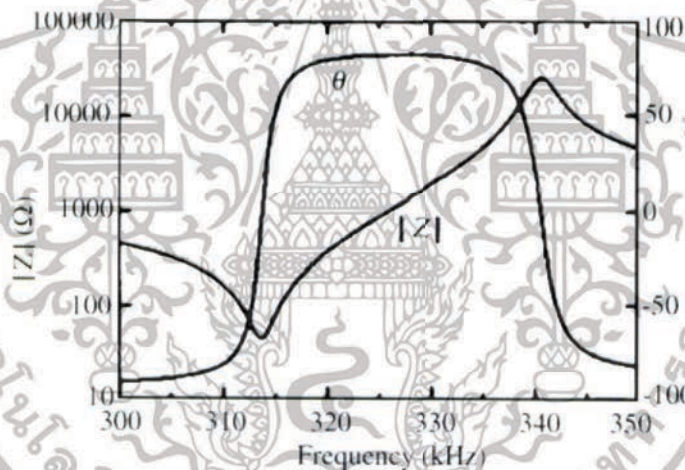
2.2 บิสมัทโซเดียมไททานเตด (bismuth sodium titanate; $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$; BNT)

บิสมัทโซเดียมไททานเตด (BNT) เป็นเซรามิกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีมีค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (remnant polarization: P_r) เท่ากับ $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และมีอุณหภูมิคูรีเท่ากับ 320°C อย่างไรก็ตามในการศึกษาข้อมูลสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ BNT ยังใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่สูงกว่า 1200°C เพื่อให้ได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงแต่ที่อุณหภูมิ 1200°C จะเกิดการระเหยของ Bi^{3+} ในกระบวนการเผาซินเตอร์ทำให้การจัดเรียงขั้วไฟฟ้าเกิดได้ไม่ดีเพราะมีค่าความดันทานต่ำจากเทอร์โมกราฟี (thermograph: TG) พบว่ามีน้ำหนักสูญหายไปเนื่องจากการระเหยของ Bi^{3+} ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1130°C ดังนั้นในการเผาซินเตอร์ BNT จะต้องทำที่อุณหภูมิ 1100°C และใช้เวลาจนถึง 100 ชั่วโมง จึงได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ 95% มีค่าสัมประสิทธิ์คูควบไฟฟ้าเชิงกลเท่ากับ 0.47 และมีค่าคงที่เฟอร์โรอิเล็กทริกเท่ากับ $91 \text{ pC}/\text{N}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 โพแทสเซียมไนโอเบต (potassium niobate; KNbO_3 ; KN)

โพแทสเซียมไนโอเบต (KN) มีโครงสร้างแบบอโรธโรมบิกที่อุณหภูมิห้องและมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่ -10 , 225 และ 425 °C โดยเปลี่ยนเฟสจากอโรธโรมบิกไปเป็นเทตระโกนอลและคิวบิกตามลำดับ ซึ่ง KN มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่ดีแต่การเตรียมเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูง โดยกระบวนการเผาแบบปกติทำได้ยากจะต้องใช้วิธีอัดขณะร้อน (hot pressing) ในการเตรียม Egerton และคณะ ได้ทำการศึกษามบัตินทางไฟฟ้าของโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต (potassium sodium niobate; $\text{KnbO}_3\text{-NaNbO}_3$; KNN) พบว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่อนข้างต่ำและมีค่าสัมประสิทธิ์คู่ควบไฟฟ้าเชิงกลที่สูง อย่างไรก็ตามในการเตรียมเป็นเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงนั้นทำได้ยาก เนื่องจากต้องใช้เวลานานในการเผาซินเตอร์ Tashiro และคณะได้ทำการศึกษาเซรามิกในระบบ $(\text{K}_{0.47}\text{Pb}_{0.03}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ โดยทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1170 °C เป็นเวลา 40 ชั่วโมง พบว่าได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงมีค่าแฟกเตอร์การเชื่อมต่อพลังงานกลไฟฟ้าเท่ากับ 0.44 และแสดงลักษณะเรโซแนนซ์และแอนติเรโซแนนซ์ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะการเกิดเรโซแนนซ์-แอนติเรโซแนนซ์ของ $(\text{K}_{0.47}\text{Pb}_{0.03}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ [3]

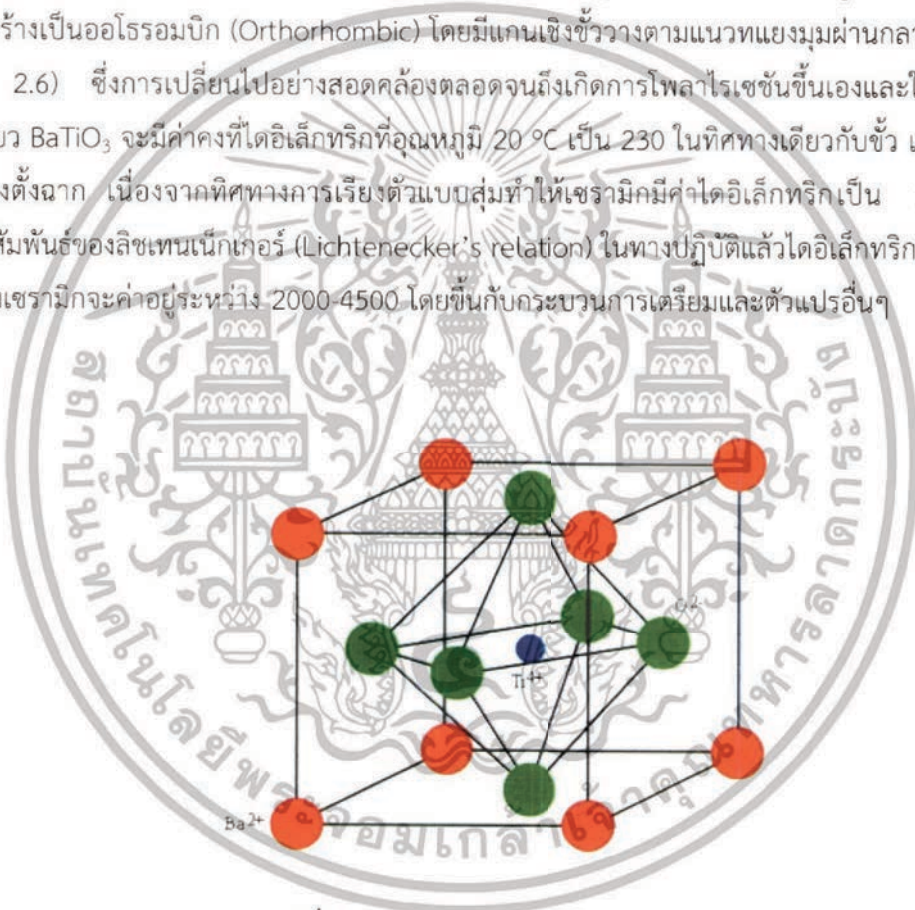
3. โครงสร้างแบบทังสเตนบรอนซ์ (tungsten bronze structure)

วัสดุที่มีโครงสร้างแบบทังสเตนบรอนซ์จะมีช่วงของการแทนที่ด้วยไอออนบวกและไอออนลบที่กว้าง โดยที่ไม่มีการสูญเสียความเป็นเพโรอิเล็กทริกและมีอุณหภูมิคูรีค่อนข้างสูงจึงเหมาะกับการนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง ซึ่งผลึกเพโรอิเล็กทริกที่ได้จากสารละลายของแข็งของสารประกอบของไนโอเบตกับธาตุอัลคาไลน์ (alkali) และอัลคาไลน์เอิร์ท (alkaline earth) พบว่าเหมาะสำหรับการนำไปใช้เป็นวัสดุในเครื่องตรวจจับ เครื่องอัลตราโซนิก และเลเซอร์ เป็นต้น แต่การประดิษฐ์เป็นเซรามิกทำได้ยาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

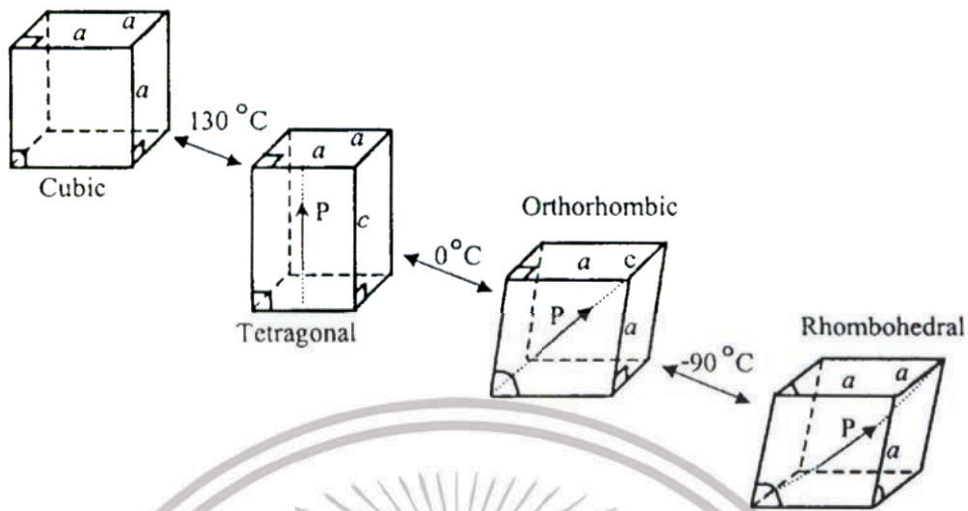
2.2.1 แบเรียมไททาเนต (BaTiO_3)

แบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) เป็นสารกลุ่มไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบที่มีการค้นพบพฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริก มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกเกิดขึ้น ส่งผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าและโครงสร้างทางจุลภาค BaTiO_3 มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ที่อุณหภูมิเหนือคูรี (ประมาณ $130\text{ }^{\circ}\text{C}$) สูงขึ้น ยูนิตเซลล์ของ BaTiO_3 จะเป็นแบบลูกบาศก์(cubic) ที่มีการจัดเรียงไอออนตามรูปที่ 2.5 ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดคูรีลงมานั้น โครงสร้างของ BaTiO_3 จะเกิดการบิดเบี้ยวขึ้นเล็กน้อย เข้าสู่รูปแบบของเตตระโกนอล (tetragonal) และจะมีโมเมนต์ขั้วคู่เกิดขึ้นมาทิศทางตามแนวแกน c ส่วนการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอื่นนั้น จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ นั้น ยูนิตเซลล์ จะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) โดยมีแกนเชิงขั้ววางตามแนวทแยงมุมผ่านกลางหน่วยเซลล์ (รูปที่ 2.6) ซึ่งการเปลี่ยนไปอย่างสอดคล้องตลอดจนถึงเกิดการโพลาไรเซชันขึ้นเองและในผลึกโดเมนเชิงเดี่ยว BaTiO_3 จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำกว่า $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็น 230 ในทิศทางเดียวกับขั้ว และ 4770 ในทิศทางตั้งฉาก เนื่องจากทิศทางการเรียงตัวแบบสุมทำให้เซรามิกมีค่าไดอิเล็กทริกเป็น 1740 (ตามความสัมพันธ์ของลิชเทเนCKER (Lichtenecker's relation) ในทางปฏิบัติแล้วไดอิเล็กทริกที่สนามไฟฟ้าต่ำของเซรามิกจะค่าอยู่ระหว่าง 2000-4500 โดยขึ้นกับกระบวนการเตรียมและตัวแปรอื่นๆ



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของสาร BaTiO_3 [11]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.6 การเปลี่ยนแปลงยูนิตเซลล์ของผลึกเดี่ยว BaTiO₃ [11]

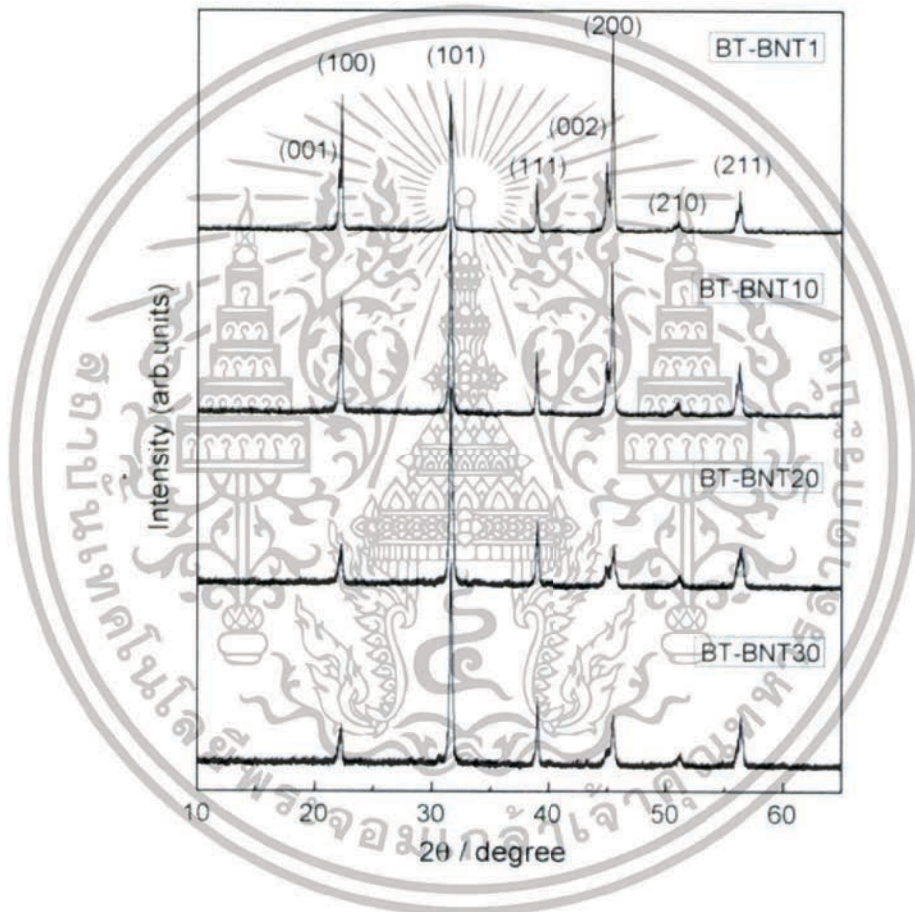
K. Chandramani and A.K. [17] ได้ศึกษาผลึกขนาดนาโนเมตรของวัสดุเซรามิกปรอทจากตะกั่ว BaTiO₃ ที่ขนาดอนุภาคต่างๆ ซึ่งมีขนาดตั้งแต่ 105 นาโนเมตรถึง 28 นาโนเมตร โดยสังเคราะห์ได้จากวิธี high energy ball milling เมื่อเวลาในการบดเพิ่มขึ้นจาก 1 ชั่วโมงเป็น 20 ชั่วโมงนั้นส่งผลให้ขนาดของอนุภาคมีขนาดลดลงเรื่อยๆ จากเดิม 105 นาโนเมตรเหลือเพียง 28 นาโนเมตร จากผลการทดลองนี้มีความสอดคล้องกับทฤษฎีเดิมที่มีอยู่แล้ว ซึ่งการขึ้นรูปให้เป็นเซรามิกหนาแน่นนั้นจะนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1350 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ความหนาแน่นของเซรามิกที่ได้จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 5.65 g/cc เป็น 5.84 g/cc มีค่าสนามไฟฟ้าล้า (E_c) จาก 2.25 kV/cm เป็น 4.77 kV/cm และค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) จาก 99 pC/N เป็น 121 pC/N

ตารางที่ 2.2 สมบัติของเซรามิก BaTiO₃ ที่เวลาการบดต่างๆ [17]

เวลาในการบด (h)	1	10	15	20	30
ขนาดอนุภาค (nm)	105±1	61±2	57±2	28±4	38±3
ความหนาแน่นจำเพาะ (g/cc)	5.65±0.01	5.69	5.72	5.84	5.79
ค่าโพลาไรเซชันตกค้าง ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	2.7±0.1	2.9±0.1	5.1±0.2	6.1±0.2	6.5±0.2
ค่าสนามไฟฟ้าตกค้าง (kV/cm)	2.3±0.1	2.6±0.1	3.4±0.1	4.8±0.2	4.1±0.2
ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก (pC/N)	99±1	103±1	112±1	121±2	116±2

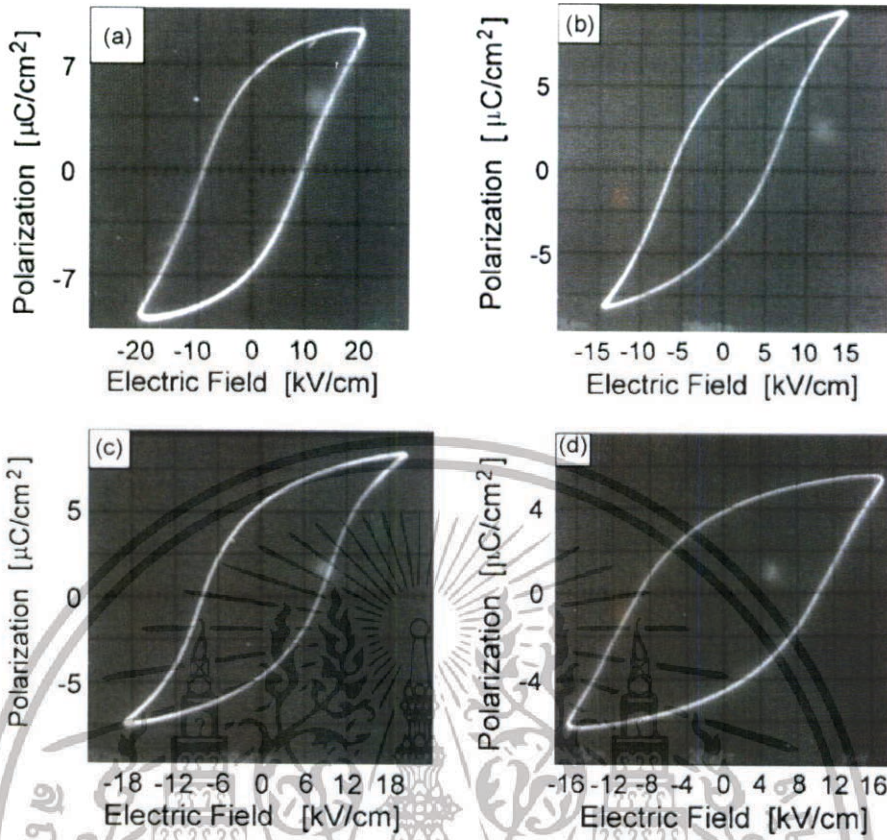
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Lanfang et al. [4] ได้ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเพอโรอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ($x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) ที่มีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์ ซึ่งจากการตรวจสอบด้วย XRD (รูปที่ 2.7) แสดงให้เห็นว่าสารที่ได้มีความเป็นสารเพอโรฟสไกต์และจากการเติม BNT มีผลต่อการแสดงลักษณะพิเศษทางสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเพอโรอิเล็กทริกเมื่อเติม BNT สูงขึ้น ไม่พบเฟสของเพอโรอิเล็กทริก-พารา อิเล็กทริก (secondary phase) ขึ้นและพบว่าอุณหภูมิคูรีเปลี่ยนแปลงไปโดยไม่มีนัยสำคัญ โดยที่ BNT 0.1 mol พบว่าค่าโพลาไรเซชันคงค้างสูงสุดและมีค่าสนามไฟฟ้าลบล้างสูงกว่า BT บริสุทธิ์ เมื่อ BNT เพิ่มขึ้น (รูปที่ 2.8-2.10)

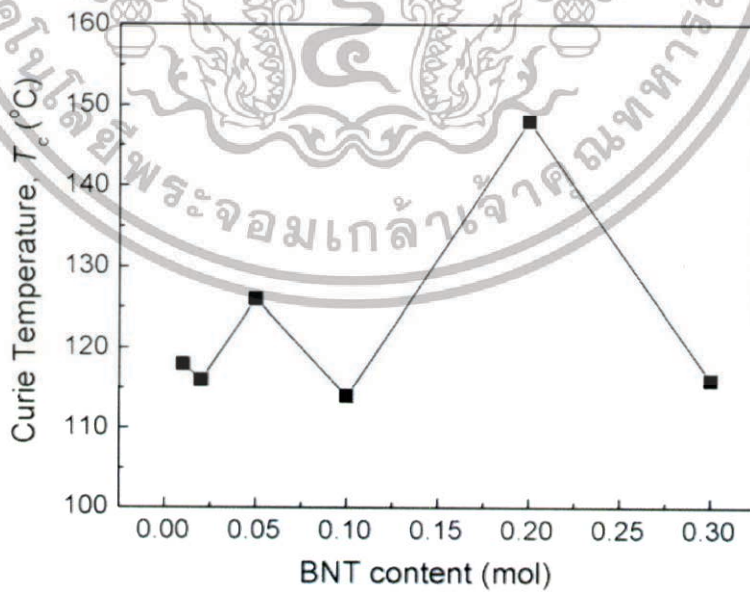


รูปที่ 2.7 แสดงผล XRD ของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

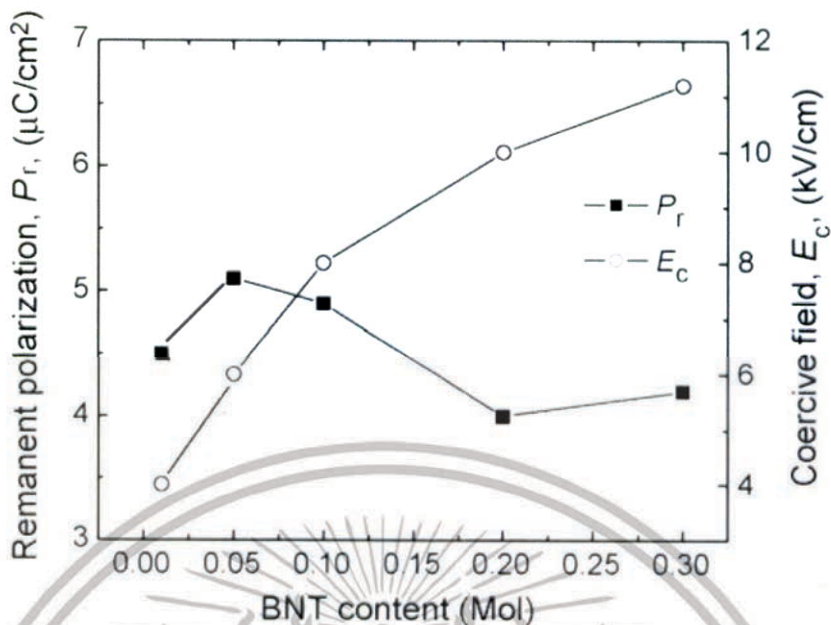


รูปที่ 2.8 แสดง P-E ฮิสเทอรีซิสของเซรามิกที่มีสัดส่วนโมลของ BNT เป็น (a) 0.02 mol (b) 0.05 mol (c) 0.1 mol (d) 0.2 mol ทอณภูมิห้อง [4]



รูปที่ 2.9 แสดงอุณหภูมิคูรีของเซรามิกแต่ละโมลของ BNT [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



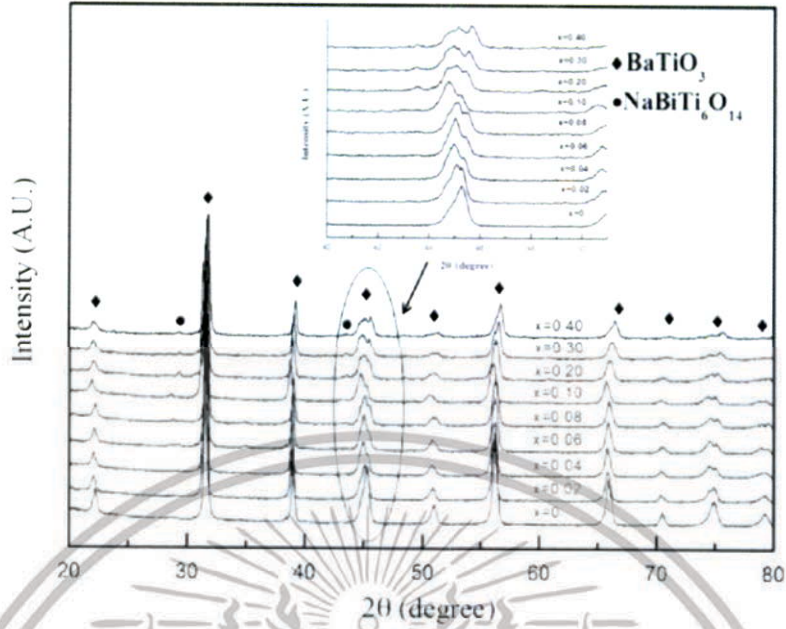
รูปที่ 2.10 แสดงค่าโพลาไรเซชันตกค้างและค่าสนามไฟฟ้าบังคับของเซรามิกแต่ละโมลของ BNT [4]

Yue Sun et al. [5] ได้ศึกษาเกี่ยวกับผลของสมบัติไดอิเล็กทริกที่มีผลมาจากการเจือ $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ลงในเซรามิก BaTiO_3 พบว่าเมื่อเจือ $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ เพิ่มขึ้นจะทำให้อุณหภูมิในการซินเตอร์ลดลงจากอุณหภูมิซินเตอร์ของ BaTiO_3 บริสุทธิ์ได้และจากการตรวจสอบด้วย XRD (รูปที่ 2.11) ก็แสดงให้เห็นว่าสารที่ได้มีความเป็นเพอโรฟสไกต์และที่ $x = 0.20$ มีค่าคงที่สูงถึง 2500 ที่อุณหภูมิห้อง แสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 แสดงอุณหภูมิซินเตอร์ของแต่ละองค์ประกอบ [5]

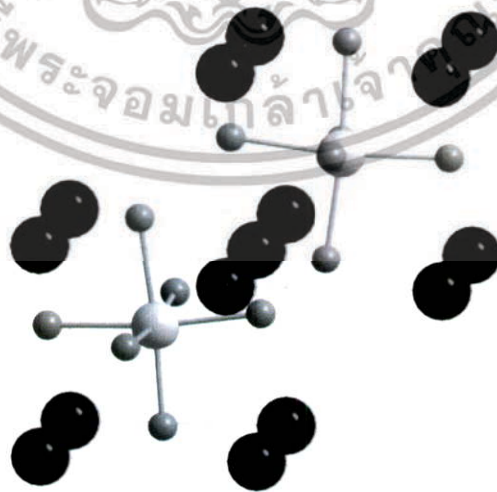
Sample	Composition	Temperature (C)	Bulk density (g/cm^3)	
	$(1-x)(\text{BT} + \text{Nb} + \text{Co})$			
	$x\text{NBT}$			
1	1	0	1310	5.84
2	0.98	0.02	1280	5.83
3	0.96	0.04	1280	5.75
4	0.94	0.06	1280	5.83
5	0.92	0.08	1270	5.85
6	0.90	0.10	1260	5.75
7	0.80	0.20	1200	5.71
8	0.70	0.30	1200	5.80
9	0.60	0.40	1170	5.79
10	0	1	1160	5.77

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



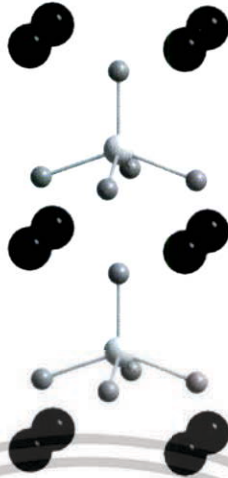
รูปที่ 2.11 แสดงผล XRD ของเซรามิก [5]

Pio Baettig et al. [18] ได้ทำการศึกษาสารเพอโรฟสไกต์ออกไซด์ นั่นคือ BiGaO_3 และ BiAlO_3 (รูปที่ 2.12 และ 2.13) พบว่า BiGaO_3 มีโครงสร้างคล้ายกับ PbTiO_3 แม้จะมีการบิดเบี้ยวของโครงสร้างเตตระโกนอลมากแต่ก็มีสมบัติเพโรอิเล็กทริกที่ดี ส่วน BiAlO_3 มีลักษณะในการเชื่อมต่อของโครงสร้างเหมือนกับ PbZrO_3 ยังมีสมบัติเพโรอิเล็กทริกและการโพลาไรเซชันที่ดีด้วย และสารทั้งสองระบบนี้ยังมีอุณหภูมิคูรีสูงอีกด้วย ซึ่งคาดว่าสารทั้งสองระบบนี้จะสามารถนำมาทดแทนวัสดุ PZT ทั้งยังไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย



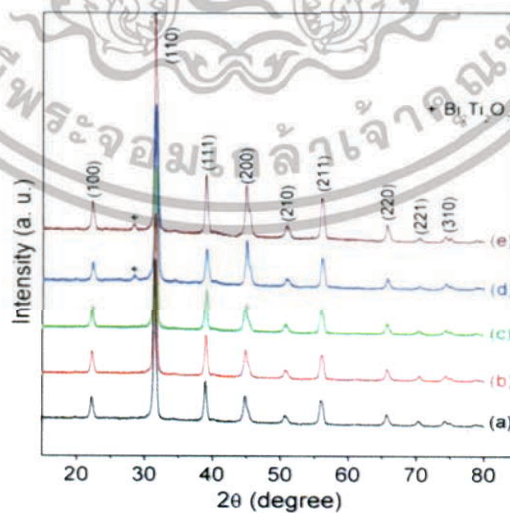
รูปที่ 2.12 แสดงโครงสร้างของระบบ BiAlO_3 [18]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.13 แสดงโครงสร้างของระบบ BiGaO_3 [18]

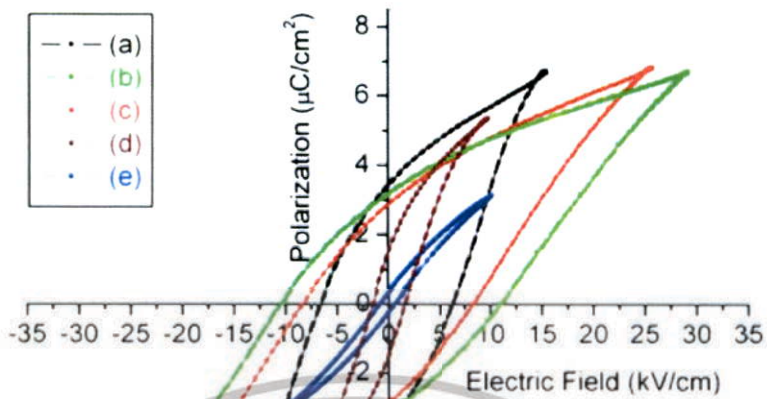
A.K and Nirmali [19] ได้ศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ เซรามิกที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (Bi dope BT) ซึ่งจากการตรวจสอบด้วย XRD พบว่ามีพีคของ $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ เกิดเพิ่มขึ้นหลังจากความเข้มข้นที่ 2 wt.% ซึ่งถือว่าเป็นขีดจำกัดของการละลายของ Bi ใน BT ดังรูปที่ 2.13 พีคของ $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ที่เกิดขึ้นจะเข้าขัดขวางสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Ba}_{1-x}(\text{Bi}_x\text{Ti})\text{O}_3$ ดังรูปที่ 2.14 และจากการรายงานผลของสมบัติเพียโซอิเล็กทริก เช่น ค่าตัวประกอบสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคู่ควบ ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกค่าความเครียดและค่าโพลาริเซชันตกค้าง มีค่าลดลงเมื่อปริมาณ Bi เพิ่มขึ้น โดยความเข้มข้นที่ 0.5 wt.% ของ Bi มีค่าสมบัติเพียโซอิเล็กทริกดั่งที่กล่าวมาดีที่สุด ดังรูปที่ 2.14-2.16 ซึ่งคาดว่าจะจะเป็นเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมได้



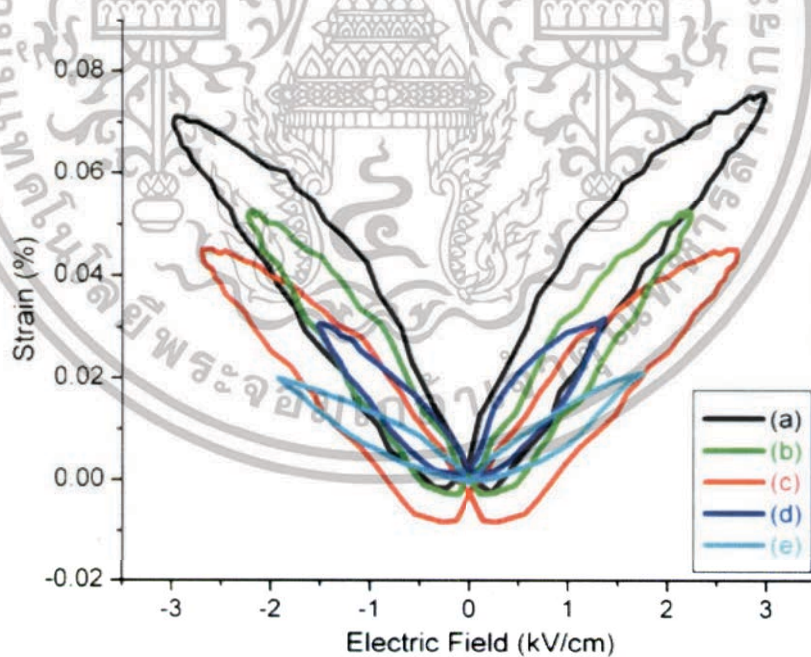
รูปที่ 2.14 แสดงผล XRD ของเซรามิก $\text{Ba}_{1-x}(\text{Bi}_x\text{Ti})\text{O}_3$ (a) $x=0.005$ (b) $x=0.01$ (c) $x=0.02$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(d) $x=0.03$ (e) $x=0.04$ [19]



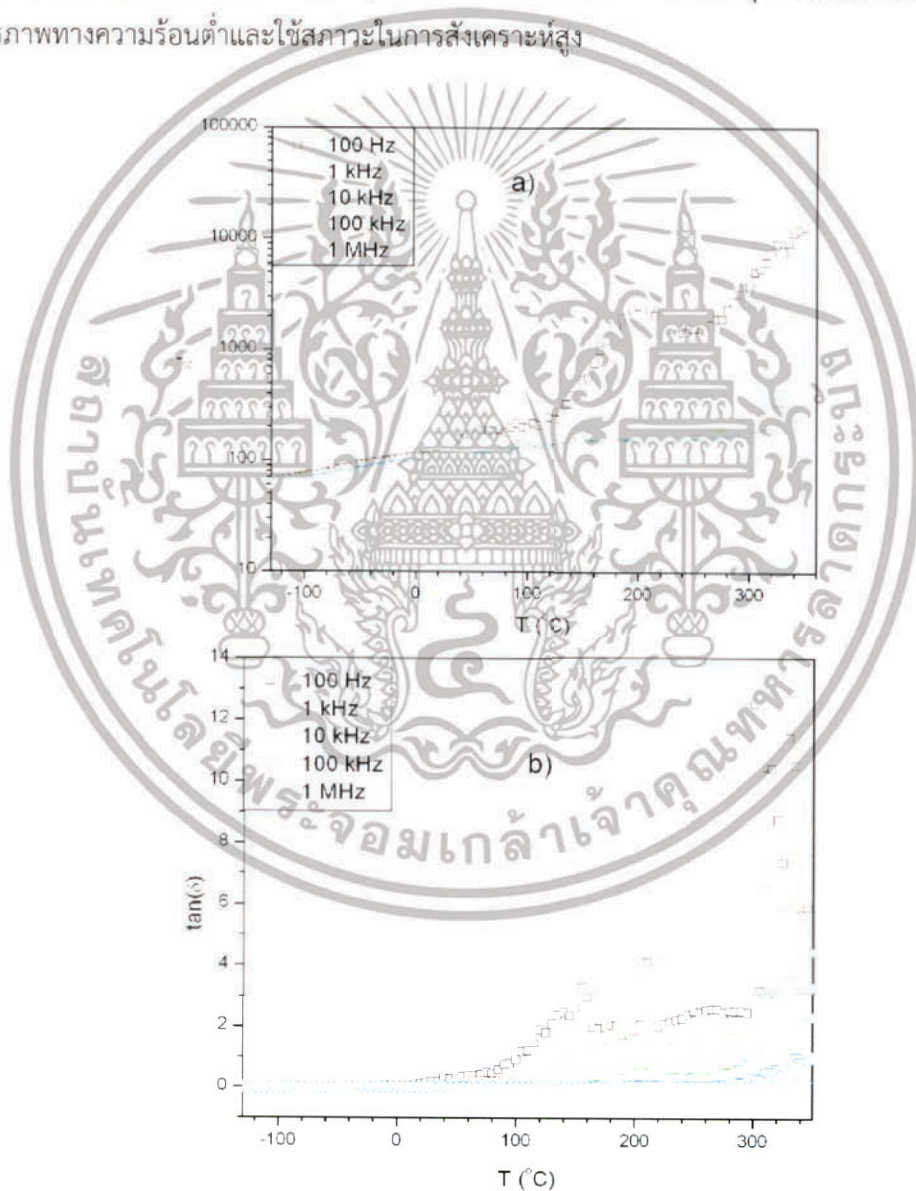
รูปที่ 2.15 แสดง P-E ฮิสเตอร์ิซิสของเซรามิก $Ba_{1-x}(Bi,Ti)_xO_3$ (a) $x=0.005$ (b) $x=0.01$ (c) $x=0.02$ (d) $x=0.03$ (e) $x=0.04$ ที่ $25^\circ C$ และ 50 Hz [19]



รูปที่ 2.16 แสดงค่าความเครียดและค่าสนามไฟฟ้าของเซรามิก $Ba_{1-x}(Bi,Ti)_xO_3$ (a) $x=0.005$ (b) $x=0.01$ (c) $x=0.02$ (d) $x=0.03$ (e) $x=0.04$ [19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Joel et al. [20] ได้ศึกษาลักษณะของสมบัติไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก BiAlO_3 จากการทดลองพบว่า BiAlO_3 มีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีอุณหภูมิคูรี (T_c) สูงกว่า 520°C ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกเท่ากับ 28 pC/N ค่าโพลาริเซชันตกค้างเท่ากับ $9.5\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ ที่อุณหภูมิห้องและค่าโพลาริเซชันตกค้างเพิ่มขึ้นถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.17 ค่าโพลาริเซชันตกค้างเท่ากับ $26.7\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ ที่อุณหภูมิ 225°C สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของ BA นั้นจะถูกนำไปเปรียบเทียบกับ BiFeO_3 (BFO) และ $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) ดังตารางที่ 2.4 พบว่า BA นั้นยังเป็นการหวังใหม่ของวัสดุเซรามิกปราศจากตะกั่วที่มีอุณหภูมิคูรีสูงๆ สำหรับนำไปประยุกต์ใช้ทำเป็นหน่วยความจำ แต่ก็ยังมี 2 ปัจจัยหลักๆที่ยังเป็นข้อจำกัดในการนำไปประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยี เพราะมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำและใช้สภาวะในการสังเคราะห์สูง



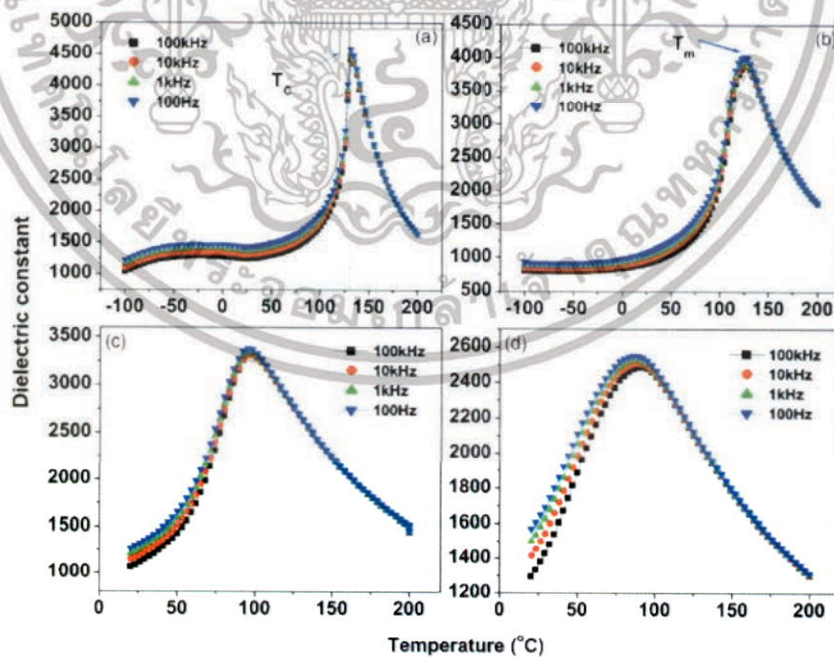
รูปที่ 2.17 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของ BiAlO_3 ที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ ที่ 10^2 - 10^6 Hz [20]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.4 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ BiAlO_3 เปรียบเทียบกับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วอื่น ๆ ที่มีอุณหภูมิคูรีสูง [20]

compound	d_{33} (pC/N or pm/V)	P_r at 25°C ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	T_c (°C)
BAO (this work)	28 (1)	9.5	>520
BFO ^a	2.5	12	820-836
SBT ^b	21	6	325-330

Huichun And Zuo-Guang [21] ได้ศึกษาวัสดุชนิดใหม่ นั่นคือ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$ ($x=0.02, 0.05, 0.10, 0.15$) และทำการศึกษาคโครงสร้างและสมบัติไดอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิห้องเกิดการแทนที่ของ Bi^{3+} ใน Ba^{2+} บน A site และเกิดการแทนที่ของ Al^{3+} ใน Ti^{4+} บน B site ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากเตตระโกนอลของ BaTiO_3 ไปเป็นรอมโบไฮดรอล ขณะที่ยังคงค่า x เพิ่มขึ้นวัสดุ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$ แสดงการเพิ่มขึ้นขององค์การเบี่ยงเบน จากกฎของ Curie-Weiss และเกิดการเพิ่มขึ้นของการกระจายของพีคไดอิเล็กทริก ซึ่งการกระจายของพีคไดอิเล็กทริกเกิดขึ้นอย่างช้าๆ แสดงจุดข้ามจากสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกปกติไปเป็นพฤติกรรมแบบรีแลกเซอร์และพฤติกรรมแบบรีแลกเซอร์ในวัสดุ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$ สามารถพบได้ที่องค์ประกอบ $x=0.15$ ที่มีพีคไดอิเล็กทริก อุณหภูมิหลอมเหลวเท่ากับ 360 K ที่ 1 KHz ดังรูปที่ 2.18

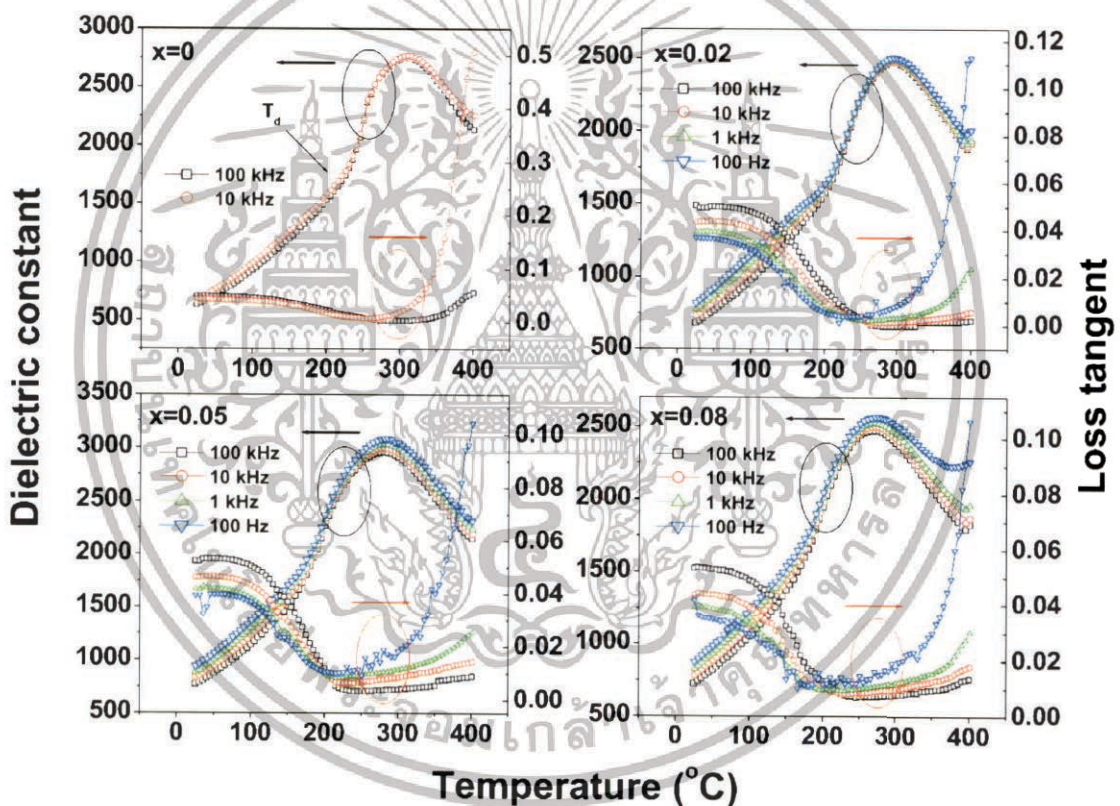


รูปที่ 2.18 แสดงอุณหภูมิและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$

(a) $x=0.02$ (b) $x=0.05$ (c) $x=0.10$ (d) $x=0.15$ [21]

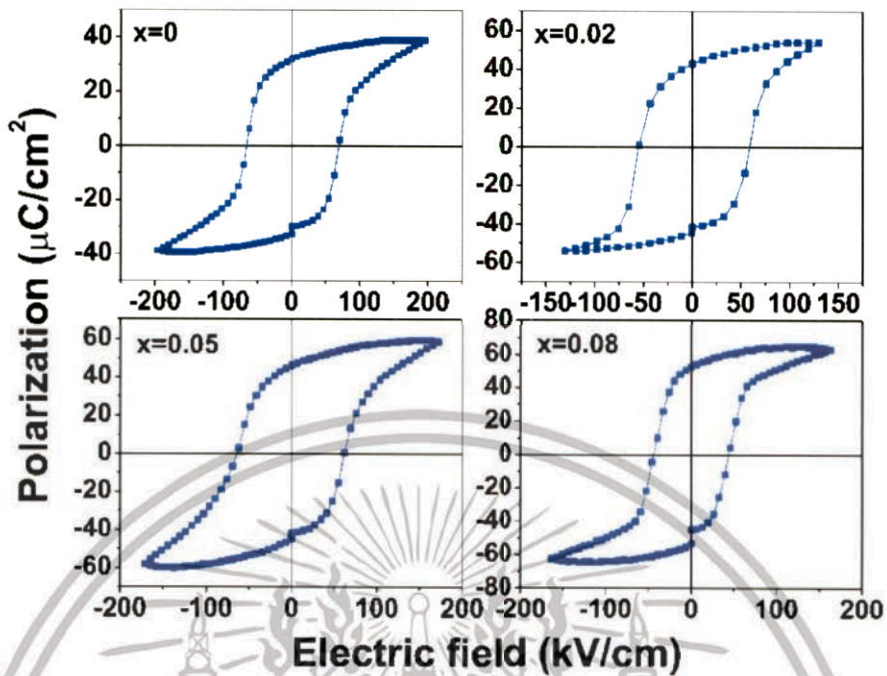
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Huichun And Zuo-Guang [22] ได้ศึกษาวัสดุเซรามิกปราศจากตะกั่ว $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BiAlO}_3$ (NBT-BA)($x=0-0.10$) ซึ่งนำไปสังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งจะได้เฟสบริสุทธิ์ของสารที่ $x \leq 0.08$ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเป็นตัวบ่งชี้ว่าการเพิ่มความกว้างของพีคไดอิเล็กทริกจะไปสอดคล้องกับจำนวน BA ที่เพิ่มขึ้น เมื่อนำ 0.92NBT-0.08BA ไปเปรียบเทียบกับ NBT บริสุทธิ์ ได้ค่าของ 0.92NBT-0.08BA คือ ค่าโพลาไรเซชันตกค้างเท่ากับ $52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ค่าสนามไฟฟ้าลบล้างเท่ากับ $44 \text{ kV}/\text{cm}$ ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกเท่ากับ $130 \text{ pC}/\text{N}$ และค่าแฟกเตอร์การเชื่อมต่อพลังงานกลไฟฟ้าเท่ากับ 0.23 สรุปได้ว่าการเพิ่มขึ้นของ BA ทำให้อุณหภูมิโพลาไรเซชันและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกลดลง ดังรูปที่ 2.18 แต่ทำให้สมบัติเพียโซอิเล็กทริกและเพอโรอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.18 แสดงอุณหภูมิที่ขึ้นกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$ [22]

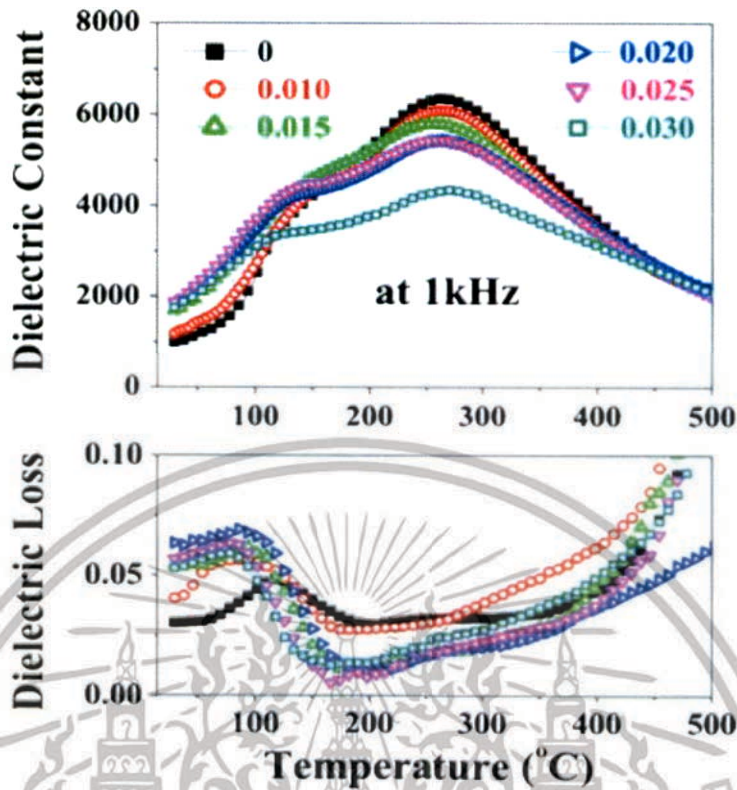
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



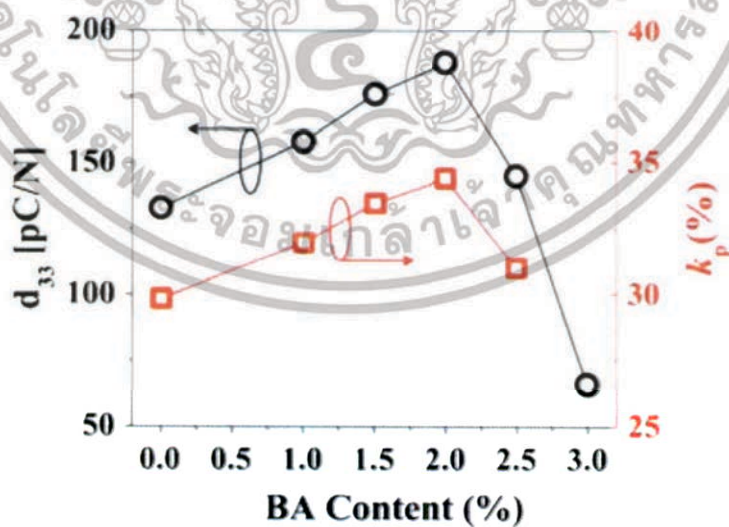
รูปที่ 2.19 P - E ฮิสเทอรีซิสของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$ ($x=0, 0.02, 0.05$ และ 0.08) [22]

Aman *et al.* [23] ได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของ BiAlO_3 ที่มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกเฟอโรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกปราศจากตะกั่ว $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$ (BNBT-BA, $x = 0.000, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025$ และ 0.030) ซึ่งสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีปฏิบัติการสถานะของแข็ง การเติม BA ลงในเซรามิก BNBT ทำให้พบสมบัติเฟอโรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริก โดยที่สมบัติไดอิเล็กทริกจะแสดงอุณหภูมิโพลาริเซชัน (T_p) ซึ่งจะเคลื่อนที่ไปยังอุณหภูมิที่ต่ำกว่าซึ่งค่าองศาการกระจายของการเปลี่ยนเฟส รอบอุณหภูมิโพลาริเซชันและอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) จะชัดเจนขึ้นเมื่อ BiAlO_3 มีปริมาณเพิ่มขึ้น (สรุปคือ อุณหภูมิโพลาริเซชันและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิหลอมเหลวของ BNBT-BA จะลดลงเมื่อ BA เพิ่มขึ้น) ดังรูปที่ 2.20 ที่ $x = 0.020$ มีค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) และมีค่าแฟกเตอร์การเชื่อมต่อพลังงานกล-ไฟฟ้า (k_p) ของเซรามิก สูงสุดเท่ากับ 188 pC/N และ 34.4% ตามลำดับ และมีค่าโพลาริเซชันตกค้างเท่ากับ $30 \mu\text{C/cm}^2$ ดังรูปที่ 2.21

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.20 แสดงการเปรียบเทียบของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก (1-x)BNBT-xBA ที่ 1 kHz [23]



รูปที่ 2.21 แสดงค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การเชื่อมต่อพลังงานกล-ไฟฟ้าของเซรามิก (1-x)BNBT-xBA ที่เป็นฟังก์ชันของปริมาณ BA [23]

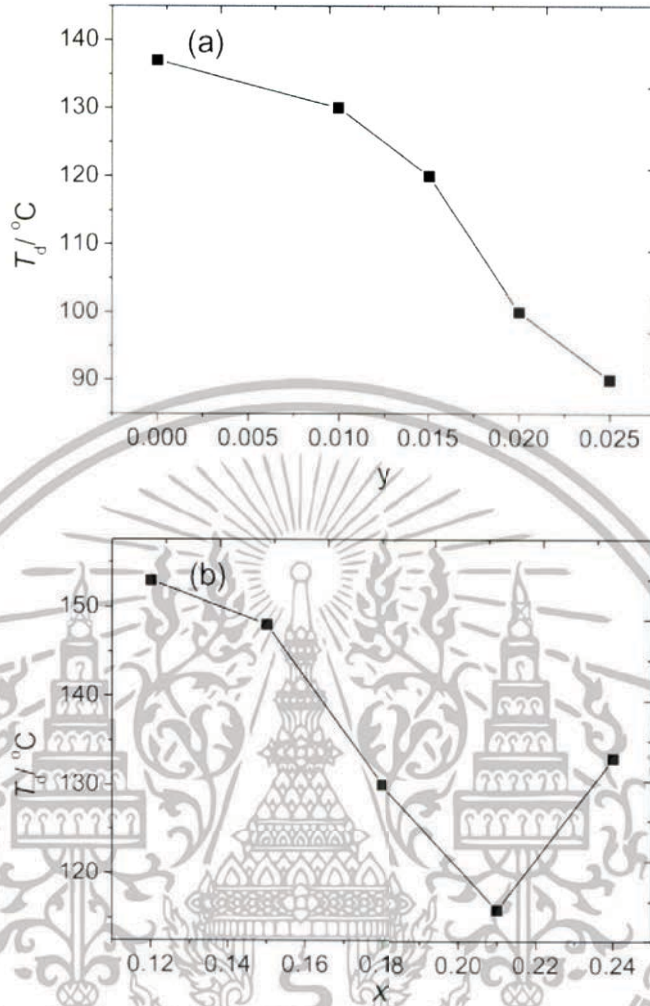
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Changrong et al. [24] ได้ศึกษาวัสดุเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกปรอทจากตะกั่ว $(1-x-y)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3 - y\text{BiGaO}_3$ สังเคราะห์ได้จากเทคนิคการเผาผนึก (ordinary sintering technique) โดยที่โครงสร้างขนาดไมโครจะมีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนเมื่อความเข้มข้นของ $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ และ BiGaO_3 เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.22 ซึ่งค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) และค่าแฟกเตอร์การเชื่อมต่อพลังงานกล-ไฟฟ้าของเซรามิก (k_p) ของเซรามิกมีค่าสูงสุดเท่ากับ 165 pC/N และ 0.346% ตามลำดับโดยที่ $y = 0.01$ ($x = 0.18$) และ $x = 0.21$ ($y = 0.01$) และอุณหภูมิโพลาริเซชัน (T_d) จะลดลงเมื่อ BiGaO_3 เพิ่มขึ้น ซึ่งในตอนแรกนั้นอุณหภูมิโพลาริเซชัน (T_d) จะค่อยๆลดลง หลังจากนั้นก็จะเพิ่มขึ้นคล้ายกับความเข้มข้นของ $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เพิ่มขึ้นตามไปด้วย ดังรูปที่ 2.23



รูปที่ 2.22 แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$ (a) $x=0.18$ $y=0.00$
 (b) $x=0.18$ $y=0.01$ (c) $x=0.18$ $y=0.02$ (d) $x=0.18$ $y=0.0502$ (e) $x=0.12$ $y=0.01$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(f) $x=0.21$ $y=0.01$ (g) $x=0.24$ $y=0.01$ [24]

รูปที่ 2.23 แสดงอุณหภูมิโพลาริเซชัน ที่เป็นฟังก์ชันของปริมาณ BKT และ BG สำหรับเซรามิก $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$ (a) $x = 0.18$ (b) $y = 0.01$ [24]

เซรามิกไร้สารตะกั่วชนิดหนึ่งที่มีความนิยมเลือกใช้มาแทน PZT คือ $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ หรือ BNT เนื่องจากมีอุณหภูมิคูรีที่ค่อนข้างสูง คือ 320°C โดย BNT ถูกค้นพบโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวรัสเซียชื่อ Smolenskii และคณะ [13] โดย BNT มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ที่ตำแหน่ง A มีแคตไอออน 2 ชนิดบรรจุอยู่คือ Bi^{3+} และ Na^{1+} ตำแหน่ง B เป็นตำแหน่งที่บรรจุอะตอมของ Ti^{4+} ที่อุณหภูมิห้อง BNT มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก แสดงค่าโพลาริเซชันคงเหลือเท่ากับ $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ แสดงค่าสนามไฟฟ้าหักล้างที่ $73 \text{ kV}/\text{cm}$ [5, 6] การเปลี่ยนเฟสของ BNT กับอุณหภูมิค่อนข้างซับซ้อน โดยมีการเกิดการเปลี่ยนเฟสครั้งแรกที่อุณหภูมิ 200°C โดยเรียกอุณหภูมินี้ว่า อุณหภูมิการหายไปของค่าโพลาริเซชัน หรือ อุณหภูมิที่วัสดุสูญเสียสมบัติเพียโซอิเล็กทริก (depolarization temperature; T_d) และมีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ 320°C โดยเมื่อทำการคำนวณค่าแกมมา (gamma value)

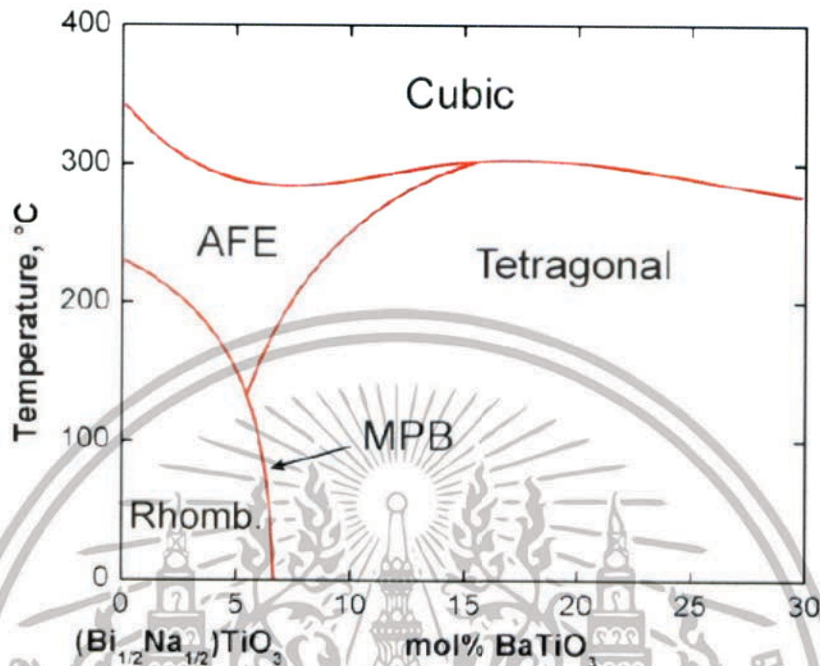
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แสดงค่าเท่ากับ 1.55 แสดงให้เห็นถึงลักษณะที่มีแนวโน้มเป็นรีแลกเซอร์ (relaxor like behavior) ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี BNT มีโครงสร้างเทระโกนอลซึ่งสามารถเป็นได้ทั้งเฟอร์โรอิเล็กทริกและซูเปอร์พาราอิเล็กทริก และที่อุณหภูมิ 540 °C โครงสร้างเปลี่ยนเป็นลูกบาศก์แสดงสมบัติพาราอิเล็กทริกสำหรับเฟสในช่วงอุณหภูมิ 200-320 °C นั้นมีรายละเอียดที่ค่อนข้างซับซ้อน โดยพบว่าในผลึกเดี่ยวของ BNT พบโครงสร้างรอมโบฮีดรอลที่แสดงสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก อย่างไรก็ตามไม่ปรากฏหลักฐานของ ซูเปอร์แลตทิซ (super lattice) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ยิ่งไปกว่านั้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวขึ้นกับความถี่ค่อนข้างมาก โดยจากการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยนิวตรอนพบว่า โครงสร้างของ BNT มีลักษณะของกลุ่มขั้วไฟฟ้าระดับนาโนที่กระจายอยู่ในเมทริกที่ไม่มีขั้วคล้ายกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ โดยเชื่อว่ามีเฟสของรอมโบฮีดรอลและเทระโกนอลอยู่ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 200-320 °C อย่างไรก็ตามช่วงอุณหภูมิของการผสมกันของเฟสรอมโบฮีดรอลและเทระโกนอลยังไม่แน่ชัดนักเนื่องจากขาดข้อมูลสนับสนุนมากพอ สำหรับ ที่อุณหภูมิ 400-500 °C วัสดุ BNT แสดงโครงสร้างเฟสเดี่ยวของ เทระโกนอลและแสดงการผสมกันของเทระโกนอลกับลูกบาศก์ที่อุณหภูมิ ระหว่าง 500-540 °C และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่า 540 °C เซรามิกมีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์

แม้ว่า BNT จะแสดงค่าโพลาริเซชันคงเหลือและมีค่าอุณหภูมิคูรีที่สูง ก็ยังไม่เพียงพอต่อการใช้งานเนื่องจากข้อมูลของสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของ BNT นั้นมีค่อนข้างจำกัด เนื่องจากการโพลเซรามิกชนิดนี้ทำได้ยาก เพราะ BNT มีค่าสนามไฟฟ้าหักล้างที่สูงถึง 73 kV/cm ซึ่งสูงกว่าค่าสนามไฟฟ้าพังทลาย (breakdown strength voltage) ของเซรามิกทั่วไป จึงทำให้เซรามิกเกิดความเสียหายก่อน แม้ว่า BNT จะมีอุณหภูมิ T_c ที่สูงแต่ มีอุณหภูมิ T_d ที่ค่อนข้างต่ำส่งผลให้การประยุกต์ใช้งานที่อุณหภูมิสูงนั้นเป็นไปได้ และยังไปกว่านั้นการผลิตเซรามิก BNT ที่มีความหนาแน่นสูงเพียงพอต่อการใช้งาน จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิซินเตอร์ที่สูงกว่า 1200 °C ซึ่งอาจเกิดการระเหยของบิสมัทได้ โดยปกติบิสมัทจะเริ่มเกิดการระเหยที่อุณหภูมิ 1130 °C ส่งผลต่อการผิผิวของอัตราส่วนผสมได้ ซึ่งนิยมแก้ไขโดยการเจือบิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) ลงไปเกินเพื่อชดเชยการระเหยในระหว่างกระบวนการเผาซินเตอร์ อีกทั้งการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิไม่เกิน 1100 °C หรือต่ำกว่าจะช่วยลดปัญหาดังกล่าว อย่างไรก็ตามปัญหาอีกประการหนึ่งคือ BNT มีความนำไฟฟ้าที่สูงกว่าเซรามิกกลุ่มเฟอร์โรอิเล็กทริกทั่วไป ซึ่งเป็นการยากที่จะทำการโพล จึงมีการพัฒนาโดยการทำให้เกิดสารละลายของแข็งกับเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกอย่าง BT เพื่อเพิ่มความสามารถในการซินเตอร์และจากแนวความคิดที่ว่าสมบัติเพียโซอิเล็กทริกจะเพิ่มสูงขึ้นหากวัสดุมีองค์ประกอบของ MPB ซึ่งเป็นแนวรอยต่อเฟส 2 เฟสของสารละลายของแข็งระหว่าง BNT-BT จากแผนภาพเฟสในรูป 2.24 พบว่าเซรามิก BNT จะเปลี่ยนโครงสร้างจากรอมโบฮีดรอนเป็นเทระโกนอลเมื่ออัตราส่วน BT เพิ่มสูงขึ้น และแสดงแนวรอยต่อเฟสที่ สัดส่วน $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ และเมื่อเพิ่มสัดส่วน BT มากกว่า 6 mol% วัสดุแสดงโครงสร้างเทระโกนอล และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ โครงสร้างเปลี่ยนจากเทระโกนอลเป็นลูกบาศก์ ซึ่งแตกต่างกับช่วงสัดส่วน BT ต่ำกว่า 6 mol% โดยวัสดุแสดงสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกก่อนจึงจะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เปลี่ยนเป็นลูกบาศก์ การเกิดสารละลายของแข็ง BNT-BT ทำให้ค่าสนามไฟฟ้าหักล้างลดลงตามสัดส่วนของ BT และยังช่วยปรับปรุงความหนาแน่นของวัสดุ อีกทั้งยังเพิ่มความต้านทานของเซรามิกอีกด้วย

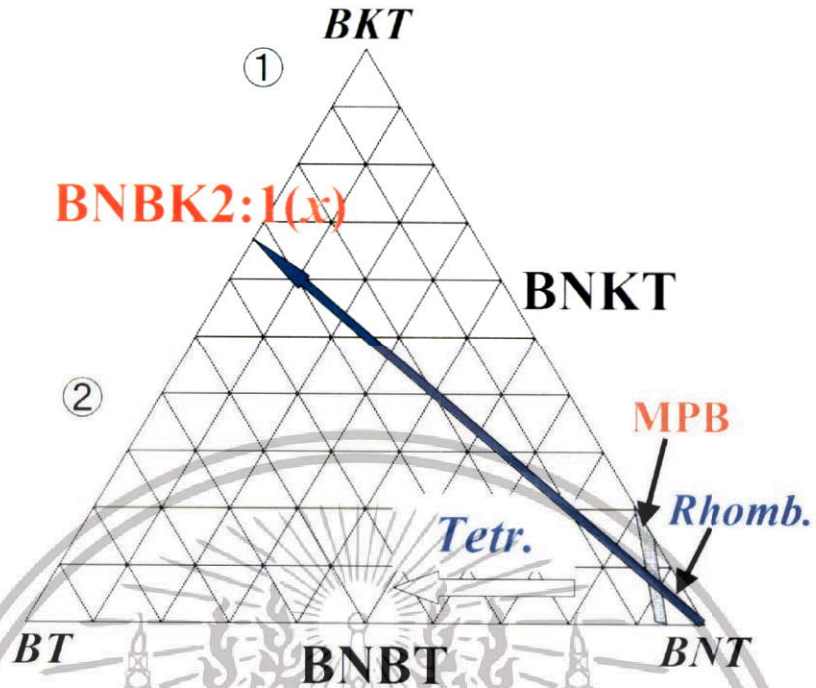


รูปที่ 2.24 แสดงแผนภาพเฟสของระบบ BNT-BT [14]

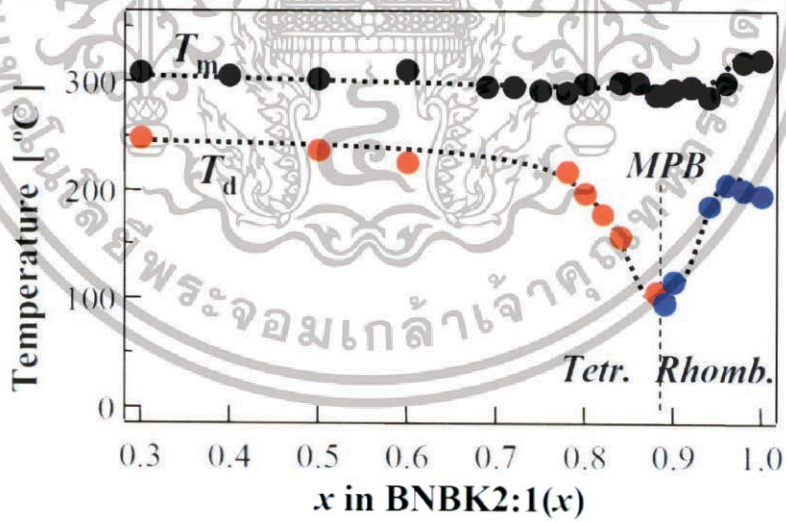
โดยที่อุณหภูมิห้อง เซรามิก BNT-BT มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 1600 และ 950 สำหรับเซรามิกที่ผ่านการโพล และ ไม่ได้ผ่านการโพล สมบัติเพียโซอิเล็กทริกแสดงค่า k_p , k_t และ k_r เท่ากับ 0.20, 0.48 และ 0.15 ตามลำดับ ค่า d_{33} ของเซรามิกถูกปรับปรุงให้สูงขึ้นเท่ากับ 125 pC/N มีค่า T_c อยู่ที่ 288 °C และแม้ว่าการปรับปรุง BNT ด้วย BT จะประสบความสำเร็จ แต่อย่างไรก็ตาม ปัญหาที่พบในเซรามิกชนิดนี้คือค่า T_c ที่ต่ำซึ่งเป็นข้อจำกัดในการใช้งานโดย อุณหภูมิ T_c สำหรับ BNT บริสุทธิ์มีค่า 185 °C และสำหรับ BNT-BT ที่ MPB มีค่า = 100 °C ส่งผลต่อการประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

จึงมีการพัฒนาปรับปรุงเพิ่มเติมโดยการเติมเฟอร์โรอิเล็กทริก BKT ลงไปเพื่อช่วยเพิ่มอุณหภูมิ T_c ให้สูงขึ้น โดยสัดส่วนที่นิยมศึกษาคือ $x(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-y(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3-z\text{BaTiO}_3$ โดยที่ $x+y+z = 1$ และ $y:z = 2:1$ โดยทำการศึกษาในสัดส่วนข้ามบริเวณ MPB ของ BNT-BT และ BKT-BT ดังแสดงในรูป 2.25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



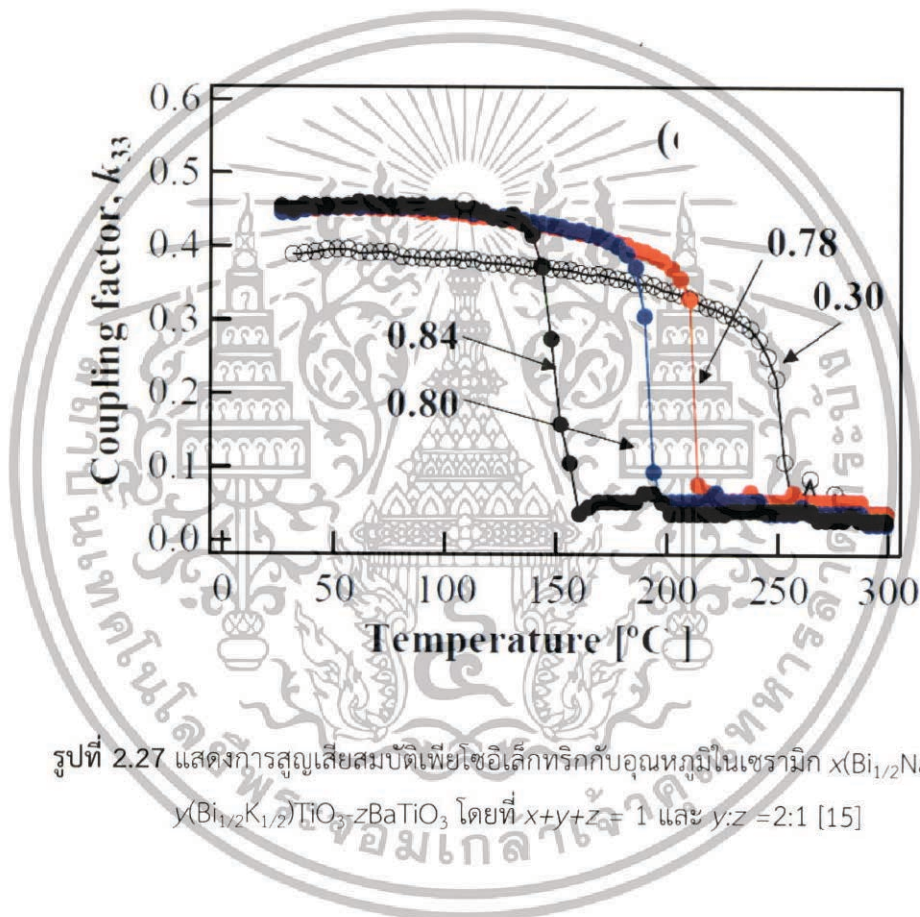
รูปที่ 2.25 แสดงความสัมพันธ์ของเฟส BNT BKT และ BT โดยเส้นลูกศรแสดงสัดส่วน $x(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - y(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3 - z\text{BaTiO}_3$ โดยที่ $x+y+z = 1$ และ $y:z = 2:1$ [11]



รูปที่ 2.26 แสดงค่า T_m และ T_d ของ $x(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - y(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3 - z\text{BaTiO}_3$ โดยที่ $x+y+z = 1$ และ $y:z = 2:1$

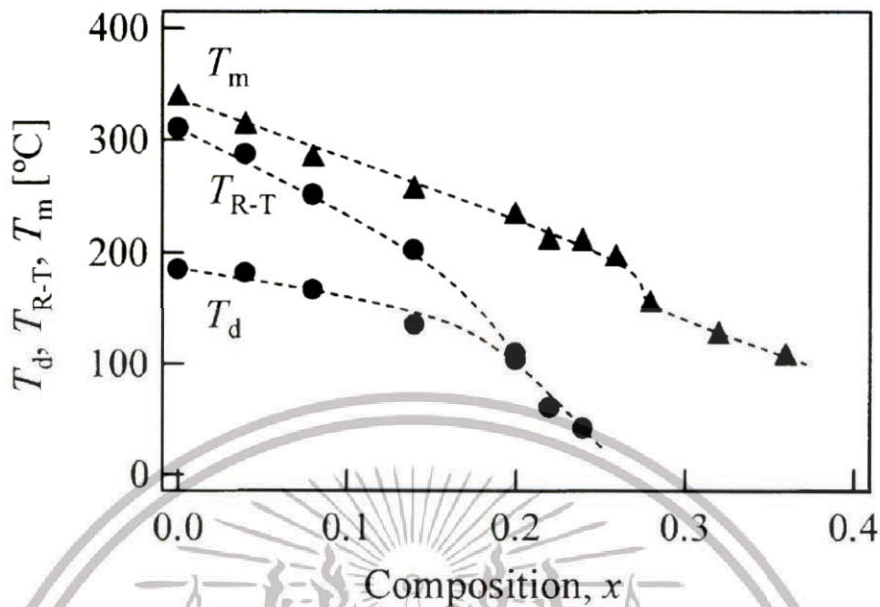
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยพบว่า T_m ของเซรามิกไม่มีความสัมพันธ์อย่างมีนัยสำคัญกับสัดส่วนของ BKT รวมถึงองค์ประกอบใกล้จุด MPB ด้วย ดังแสดงในรูป 2.26 อย่างไรก็ตาม ค่า T_d จะลดลงเมื่อองค์ประกอบอยู่ในบริเวณ MPB และจะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อสัดส่วนอยู่ห่างจาก MPB ไปทางโครงสร้างเทตระโกนอล ดังแสดงในรูป 2.27 จากรูปจะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_d เซรามิกแสดงค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิถึงจุด T_d ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกลดลงและหายไปอย่างรวดเร็ว ซึ่งจะเห็นได้ว่า ค่า T_d จะเป็นค่าที่ขึ้นกับ แลตทิซแอนไอโซโทรปี (lattice anisotropy) ของวัสดุ โดยสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่สำคัญของเซรามิก $x(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-y(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3-z\text{BaTiO}_3$ โดยที่ $x+y+z = 1$ และ $y:z = 2:1$



รูปที่ 2.27 แสดงการสูญเสียสมบัติเพียโซอิเล็กทริกกับอุณหภูมิในเซรามิก $x(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-y(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3-z\text{BaTiO}_3$ โดยที่ $x+y+z = 1$ และ $y:z = 2:1$ [15]

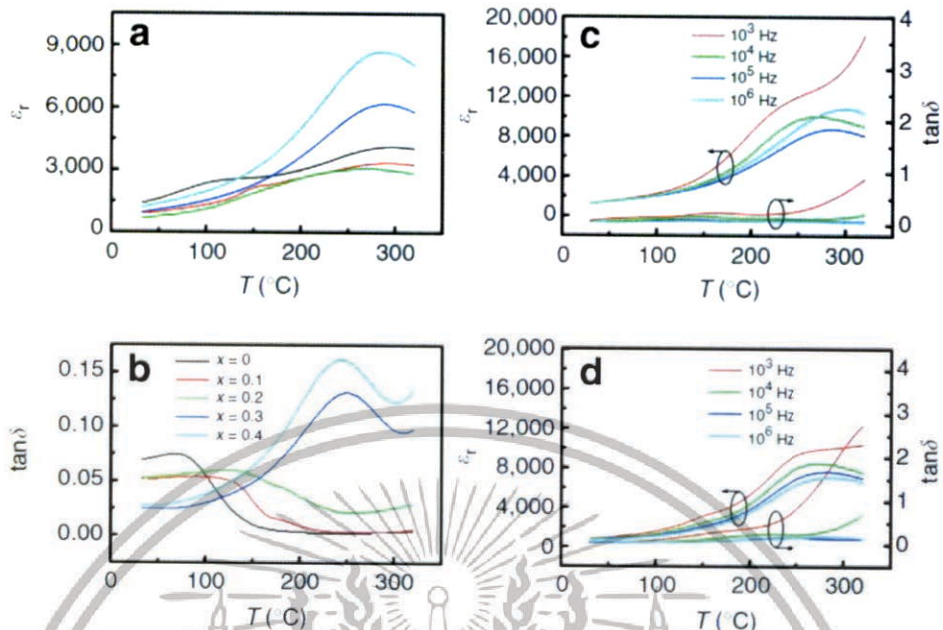
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.28 แสดงค่า T_d , T_{R-T} และ T_m ของเซรามิก BNT-ST [16]

สตรอนเทียมไททาเนต (SrTiO_3) เป็นสารอีกชนิดหนึ่งที่สามารถเกิดสารละลายของแข็งกับ BNT ได้ เมื่อปริมาณ ST เพิ่มสูงขึ้นอุณหภูมิ T_d , T_m และ T_{R-T} ของวัสดุมีค่าลดลงดังแสดงในรูป 2.28 โดยอุณหภูมิ T_d เลื่อนสู่อุณหภูมิห้องที่สัดส่วน 26 mol% ของ ST โดยโครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนจากรอมโบฮีดรอลเป็นลูกบาศก์เสมือนที่สัดส่วนปริมาณ ST มากกว่าหรือเท่ากับ 26 mol% เช่นเดียวกัน โดยอุณหภูมิ T_d และ T_{R-T} จะค่อยๆ ไล่เข้าหากันที่สัดส่วนนี้เช่นกันโดยแนวรอยต่อเฟสของ BNT-ST คืออัตราส่วน 0.74BNT-0.26ST และที่สัดส่วน MPB เซรามิกแสดงค่าความเครียดสูงโดยมีค่า $S = 0.29\%$ ซึ่งที่สัดส่วนนี้ เซรามิกแสดงค่า $d_{33} = 127$ pC/N และ $d_{33}^* = 488$ pm/V [16] จะเห็นได้ว่าแม้ว่าเซรามิก BNT ที่ถูกปรับปรุงโดยการเจือหรือเป็นสารละลายของแข็งส่วนใหญ่จะแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่สูงขึ้น แต่ปัญหาที่พบคือสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้นจะสัมพันธ์โดยตรงกับการลดลงของอุณหภูมิ T_d ซึ่งเป็นข้อจำกัดในการนำไปใช้งาน แนวทางการพัฒนาเซรามิกในอนาคตจึงเป็นการหาสารเจือหรือสารที่จะเข้ามาทำสารละลายของแข็งกับ BNT แล้วให้สมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นและมีอิทธิพลต่ออุณหภูมิ T_d น้อย [1, 3, 8] ยังไม่มีงานวิจัยใดที่ทำให้ T_d ในระบบเซรามิกที่มี BNT เป็นองค์ประกอบหลักหายไปได้อย่างไรก็ตามเมื่อเร็วๆ นี้ Ji Zhang และคณะได้ตีพิมพ์ในวารสาร Nature Communications ในปี 2015 [8] ว่าการเติม ZnO ลงไปในเซรามิก BNT เพื่อให้เกิดเป็นวัสดุผสมประเภท เซรามิก-เซรามิก (ceramic-ceramic composite) โดยที่เฟสกระจาย (disperse phase) เป็น ZnO และ เฟสเมตริก (matrix phase) เป็นเซรามิก BNT โดยงานวิจัยนี้พบว่า การเปลี่ยนเฟสในช่วงอุณหภูมิ T_d ค่อยๆ หายเมื่อปริมาณ ZnO เพิ่มสูงขึ้น และ หายไปอย่างสมบูรณ์ที่ อัตราส่วน BNT/ZnO ที่ 70/30 โดยการหายไปของ T_d สามารถตรวจสอบได้จากการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 2.29

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.29 แสดงการหายไปของ T_d ในวัสดุผสม BNT/ZnO [8]

ซึ่งงานวิจัยดังกล่าวเป็นประโยชน์ในการพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกในกลุ่ม BNT อย่างมาก โดยจะสามารถประยุกต์ใช้งานวัสดุในกลุ่มนี้ที่อุณหภูมิสูง และจากการสืบค้นงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่ายังไม่มีการศึกษาวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกแบบเซรามิก เซรามิกที่มีเฟสกระจายที่เป็นชนิดอื่นเลย เช่น MgO , WO_3 , SnO_2 , Ag_2O อีกทั้งองค์ความรู้เกี่ยวกับวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกแบบ เซรามิก-เซรามิก ยังมีไม่มากนัก

งานวิจัยนี้จึงเป็นการศึกษาการเตรียมวัสดุผสมแบบ เซรามิก-เซรามิกโดยมีศึกษาอิทธิพลของเฟสกระจายชนิดต่างๆ ปริมาณอัตราส่วนระหว่างเฟสเมตริกและเฟสกระจาย ต่อสมบัติทางไฟฟ้า การเปลี่ยนเฟส และ อุณหภูมิ T_d ของวัสดุผสมที่ใช้เซรามิก NBT เป็นเฟสเมตริก เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาปรับปรุงให้เซรามิกดังกล่าวมีสมบัติที่สามารถประยุกต์ใช้งานเป็นเซรามิกสำหรับแอคทูเอเตอร์ที่ใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงต่อไป โดยงานวิจัยจะทำการเตรียมเซรามิก BNT-BT ในอัตราส่วน 0.94/0.6 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่ให้สมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น โดยทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และ ทำการขึ้นรูปด้วยการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง ศึกษาชนิดของเฟสกระจายแบบต่างๆ และ ปริมาณที่เหมาะสมต่อ อุณหภูมิ T_d และ สมบัติทางไฟฟ้าต่างๆ เช่น สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเพียโซอิเล็กทริกสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และ อุณหภูมิ T_d โดยงานวิจัยหวังจะได้วิธีการเตรียมและเงื่อนไขที่เหมาะสม รวมถึง ต้นแบบวัสดุผสมสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นแอคทูเอเตอร์ที่สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 วิธีการดำเนินการวิจัย

งานวิจัยในส่วนนี้จะกล่าวถึงการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ BNT-BT BT BZT-BSn และ SN เพื่อใช้ในการเตรียมเป็นวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกต่อไป โดยกระบวนการที่เลือกใช้ในการเตรียมผงผลึกคือ กระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยจะทำการเตรียมผงผลึกในแต่ละระบบให้มีความบริสุทธิ์แยกกัน และ นำผงผลึกในระบบ BNT-BT BT และ SN มาผสมกันในอัตราส่วน เตรียมวัสดุผสม $Sr_2Nb_2O_7$ กับ เพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ BT และ BNT-BT ในอัตราส่วน 95/5 90/10 85/15 80/20 75/25 และ 70/30 จากนั้นทำการศึกษาเฟส และ โครงสร้างผลึกของวัสดุประกอบที่เตรียมได้ ศึกษาสมบัติทางกายภาพของวัสดุ ศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่าง เพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วและต่อโครงสร้าง สมบัติทางกายภาพ สมบัติเพียโซอิเล็กทริก และ สมบัติไดอิเล็กทริก เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ โครงสร้าง และสมบัติของวัสดุเพื่อเป็นแนวทางในการควบคุมวัสดุให้ได้สมบัติตามที่ต้องการ

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 ขวดพลาสติกพร้อมฝาปิด
- 3.2.2 ยางในรถจักรยานยนต์
- 3.2.3 ลูกบิดเซอร์โคเนีย (ZrO_2) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.5 และ 10 มิลลิเมตร
- 3.2.4 เทปกาวพันท่อ
- 3.2.5 กระดาษฟอยล์ (Foil)
- 3.2.6 ข้อนัดกสารพลาสติก
- 3.2.7 ข้อนัดกสารสแตนเลส (Spatula)
- 3.2.8 คีมหนีบ (Forceps)
- 3.2.9 ปีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตร
- 3.2.10 ปีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร
- 3.2.11 ปีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร
- 3.2.12 ปีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
- 3.2.13 กระบอกลอกเอทิลแอลกอฮอล์
- 3.2.14 ตะแกรงกรอง
- 3.2.15 แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (Magnetic bar)
- 3.2.16 ครกบดสาร (Agate mortar)
- 3.2.17 ถุงซิปลพลาสติกสำหรับใส่สาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.2.18 กระดาษทรายเบอร์ 600 1000 และ 1200
- 3.2.19 เวอร์เนีย
- 3.2.20 ถ้วยอลูมินา (Alumina crucible) พร้อมฝาปิด
- 3.2.21 แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร
- 3.2.22 เตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) พร้อมตัวผสมสารแบบแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
- 3.2.23 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบบดย่อยด้วยเม็ดบด (Ball-milling)
- 3.2.24 เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก
- 3.2.25 เครื่องชั่งดิจิทัลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศอังกฤษ
- 3.2.26 เครื่องอัลตราโซนิก ผลิตโดยบริษัท Flight ประเทศสวีตเซอร์แลนด์
- 3.2.27 ตู้อบสารอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศอังกฤษ
- 3.2.28 เตาเผาไฟฟ้าอุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Nabertherm ประเทศเยอรมนี
- 3.2.29 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray Fluorescence Spectrometer) ผลิตโดยบริษัท Bruker รุ่น SRS 3400
- 3.2.30 เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น Pyris 1
- 3.2.31 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) ผลิตโดยบริษัท Philips รุ่น X'Pert MPD
- 3.2.32 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR spectrometer) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น Spectrum GX
- 3.2.33 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman spectrometer) ผลิตโดยบริษัท Thermo Scientific รุ่น DXR Smart Raman
- 3.2.34 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) ผลิตโดยบริษัท Zeiss รุ่น EVO MA10
- 3.2.35 เครื่อง LCR meter ผลิตโดยบริษัท Agilent รุ่น 4284A

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี	ความบริสุทธิ์ Purity (%)	แหล่งผลิต
Barium carbonate (BaCO ₃)	99.9%	Inframal Advance Materails
Bismuth oxide (Bi ₂ O ₃)	99.9%	Sigma-Aldrich
Sodium carbonate (Na ₂ CO ₃)	99.8%	Riedel-de Hean
Titanium dioxide TiO ₂	99.9%	Sigma-Aldrich
Magnesium oxide (MgO)	99%	Fluka
Tin oxide (SnO ₂)	99.9%	Sigma-Aldrich
Strontium carbonate (SrCO ₃)	99.9%	Sigma-Aldrich
Sodium carbonate (Na ₂ CO ₃)	99.0%	Inframal Advance Materials
Alumina (Al ₂ O ₃)	98%	Fluka

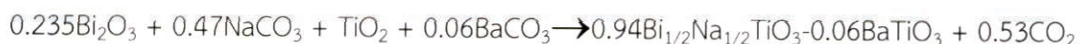
3.4 กระบวนการเตรียมผงผลึก

ในส่วนนี้จะทำการเตรียมผงผลึกของ BNT-BT, BT, BZT-BSn และ SN ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยใช้สารตั้งต้นในรูปของ โลหะออกไซด์ หรือ โลหะคาร์บอเนตเป็นหลัก โดยกระบวนการจะเป็นไปตามแผนภาพที่ 3.1 และ เตรียมผงผลึกตามสมการที่ 3.1-3.4

ผงผลึกในระบบ BT (3.1)



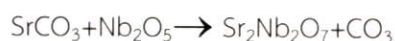
ผงผลึกในระบบ BNT-BT (3.2)



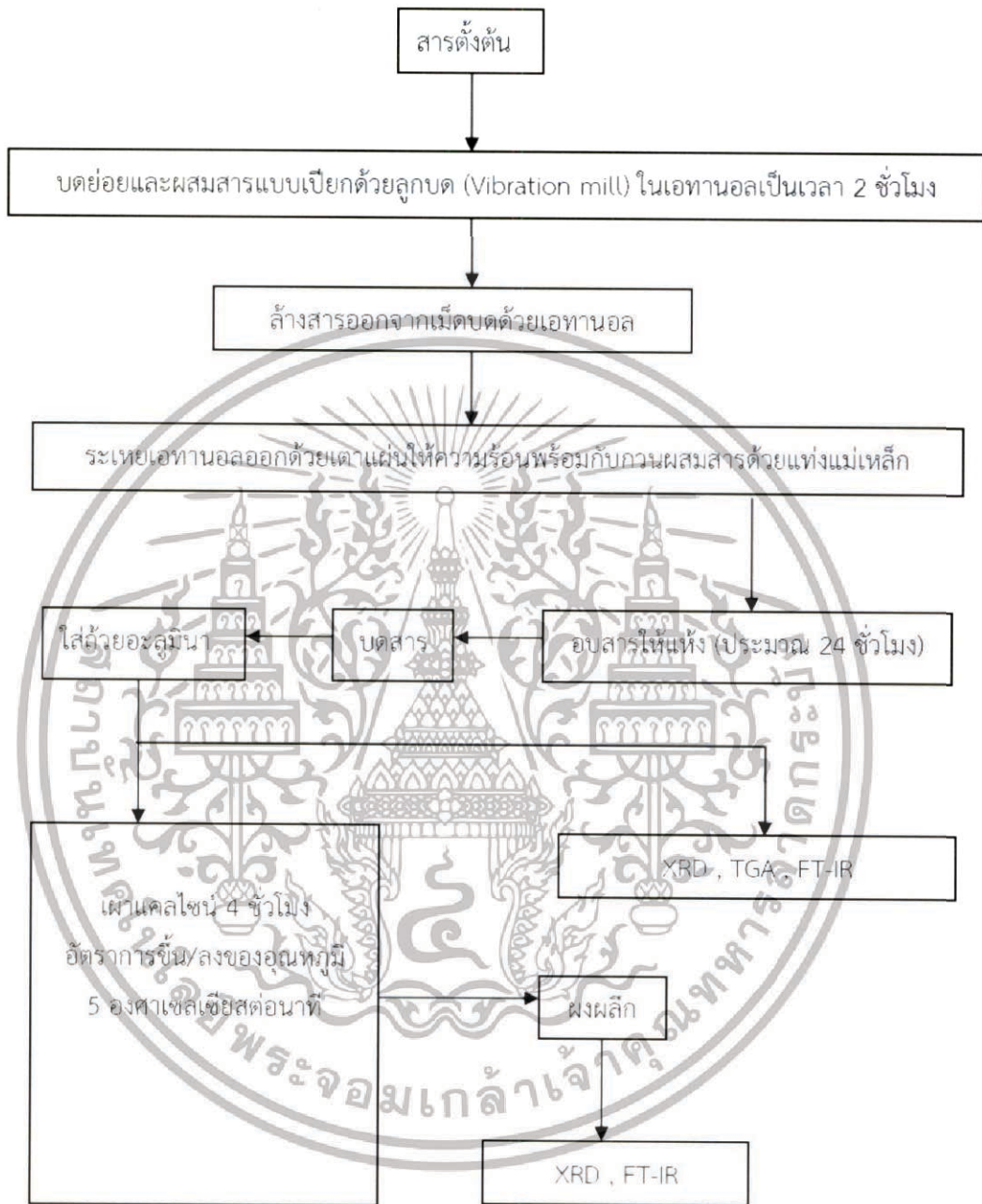
ผงผลึกในระบบ BZT-BSn (3.3)



และผงผลึกในระบบ SN (3.4)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.1 แสดงแผนผังกระบวนการเตรียมผลผลึกจากกระบวนการปฏิบัติการสถานะของแข็ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งสารเคมีตามอัตราส่วนที่ได้คำนวณไว้ใส่สารลงในขวดพลาสติกที่บรรจุลูกบอลเซอโรโคเนียเอาไว้ เทตัวทำละลายเอทานอลลงไปจนท่วม เพื่อช่วยให้สารตั้งต้นผสมกันได้ดี นำขวดพลาสติกที่บรรจุสารตั้งต้นไปทำการบดย่อยแบบใช้การสั่น (Vibratory mill) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.2 จากนั้นนำขวดพลาสติกที่ทำการบดย่อยสารตั้งต้นเรียบร้อยแล้วมากรอง โดยใช้ตะแกรงกรองใส่ปิ๊กเกอร์ขนาด 1000 มิลลิเมตร และใช้เอทานอลล้างลูกบอลจนสะอาดใส่ถังแม่เหล็กลงในปิ๊กเกอร์ และนำไปประเหยตัวทำละลายเอทานอลบนแผ่นให้ความร้อน โดยทำการปั่นกวนตลอดเวลา เมื่อตัวทำละลายระเหยออกจนแห้งจะเหลือตะกอนของสารที่ต้องการ นำไปอบไว้ในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 °C นำสารที่สังเคราะห์ได้มาบดด้วยครกบดสาร แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 850-1100 °C เป็นเวลา 2-6 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่เผาแคลไซน์แล้วมาบดด้วยครกบดสาร จากนั้นนำไปคัดขนาดอนุภาค นำผงผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์มาตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เพื่อยืนยันการเกิดเฟสบริสุทธิ์



รูปที่ 3.2 แสดงการติดตั้งขวดบรรจุสารตั้งต้นเข้ากับเครื่องบดย่อยแบบอาศัยการสั่นสะเทือน (vibration mill)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5 กระบวนการเตรียมวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วแบบเซรามิก-เซรามิก

เตรียมวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกแบบเซรามิก เซรามิก โดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่าง BNT-BT/SN และ BT/SN เป็น 95/5 90/10 85/15 80/20 75/25 และ 70/30 โดยนำผงสารมาบดด้วยครกอย่างละเอียด และบดผสมกับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinylalcohol, PVA) ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ประมาณ 1-2 หยด เพื่อช่วยในการประสานให้ผงเกาะกันดี เทผงตัวอย่างใส่ลงในแม่พิมพ์โลหะแล้วทำการอัดในแม่พิมพ์โลหะด้วยเครื่องอัดในระบบไฮดรอลิกด้วยความดัน 2 ตันเป็นเวลา 2 นาที และความดัน 3 ตันเป็นเวลา 1 นาที นำไปอัดด้วยเครื่องอัดแบบ CIP จะได้ชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นแผ่นกลม และนำเม็ดที่อัดเรียบร้อยแล้วเรียงบนแผ่นรองเผา แล้วนำเข้าเตาเผาเพื่อทำการเผาซินเตอร์โดยเผาที่อุณหภูมิ 1100- 1300 °C โดยเผาแช่ที่อุณหภูมิ 500 °C 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัด PVA ออกไป จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการเผาเป็นเวลา 4-6 ชั่วโมง ทำการเตรียมเซรามิกโดยนำเซรามิกที่เตรียมได้ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เพื่อยืนยันการเกิดเฟสบริสุทธิ์

3.6 ตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Spectroscopy; XRD)

นำผงผลึกที่ได้จากกรเผาแคลไซน์ไปทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบน (Diffraction) ของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มีมุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS (Joint committee on powder diffraction standard) เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยปกติผลึกจะมีลักษณะการเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้นๆ ซึ่งลักษณะการเรียงตัวนี้จะแตกต่างกันไปในผลึกแต่ละชนิดซึ่งเป็นค่าเฉพาะตัว เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผลึกจะทำให้เกิดการกระเจิง (Scattering) ของรังสีเอกซ์จากซดระนาบเหล่านี้ โดยเป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ซึ่งจะสามารถหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ โดยอาศัยสมการ 3.5 และเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันแสดงดังรูปที่ 3.3

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.5)$$

- เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก $h k l$
 θ คือ มุมที่เกิดจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์
 n คือ เลขจำนวนเต็มใดๆ ($n = 1, 2, 3, \dots$)
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ได้จากเป่าทองแดงมีค่า 1.54056 อังสตรอม (Å)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยค่าตัวแปรที่ใช้ตรวจวัดผลึกสำหรับงานวิจัยมีดังนี้ คือ

อุณหภูมิในการวิเคราะห์	25 องศาเซลเซียส
มุม 2θ เริ่มต้น-สิ้นสุด	10° - 70°
อัตราการตรวจวัด	$0.02^{\circ}/1$ วินาที



รูปที่ 3.3 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffractometer) รุ่น X'Pert MPD

3.7 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FT-IR Spectroscopy)

นำผงผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์ไปทำการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันเฉพาะของสารด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี โดยการวัดการดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรดที่อยู่ในช่วงเลขคลื่น (Wave number) ประมาณ $4000-200\text{ cm}^{-1}$ (Middle Infrared) เมื่อโมเลกุลของสารตัวอย่างดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเข้าไปจะทำให้พันธะในโมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล การที่โมเลกุลจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้นั้นความถี่ของรังสีอินฟราเรดต้องเท่ากับความถี่การสั่นของโมเลกุลของสารนั้นๆ ซึ่งสารแต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะและแตกต่างกันไปทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารได้ การแสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่างเลขคลื่น (Wave number) กับเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสง (% Transmittance) ซึ่งเรียกว่า Infrared spectrum ทำการตรวจสอบโดยนำผงผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์มาทำการบดผสมกับผงโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ในอัตราส่วน 1:10 จากนั้นทำการอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกที่ความดัน 5 ตันเป็นเวลา 1 นาทีเพื่อให้ได้เป็นเม็ดบาง ซึ่งผง KBr มีสมบัติเฉพาะที่ทำให้เม็ดของสารเอกสารนี้เป็นเอกสารที่ส่งวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผสมที่ได้นั้นมีความโปร่งแสง แสงผ่านได้ดีทำให้ผลการทดลองที่ได้นั้นมีเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสง (% Transmittance) ที่สูง จากนั้นนำเม็ดที่อัดได้ไปใส่ในแผ่นรองรับตัวอย่างแบบประกบก่อนนำเข้าเครื่อง FT-IR Spectrometer โดยแสดงดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR spectrometer) รุ่น SpectrumGX

3.8 ตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy)

เทคนิครามานเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร ซึ่งอาศัยหลักการกระเจิงแสงของโมเลกุลย่านรามานที่บริเวณช่วงคลื่นต่างๆ ซึ่งแสงที่กระเจิงออกมาจะมีพลังงานหรือความยาวคลื่นที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเทียบกับความยาวคลื่นเริ่มต้นของแสงที่ตกกระทบ ทำให้เกิดเป็นสัญญาณรามาน สำหรับงานวิจัยนี้ทำการทดสอบเอกลักษณ์ของผงผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์ โดยนำสารตัวอย่างประมาณ 0.5 กรัมมาอัดเม็ดด้วยเครื่องอัดเม็ดสำหรับเครื่องรามาน ก่อนนำเข้าเครื่องตรวจวิเคราะห์รามาน (Raman Spectrometer) ดังแสดงในรูป 3.5 เพื่อทำการวัดต่อไป



รูปที่ 3.5 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman spectrometer) รุ่น DXR Smart Raman

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.9 ตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

เทคนิคนี้จะใช้ศึกษาถึงลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาคหรือสิ่งแปลกปลอมที่เกิดขึ้น เพื่อนำมาอธิบายถึงความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยในกระบวนการเตรียมที่แตกต่างกันซึ่งมีผลต่อผงผลึกที่เตรียมได้ โดยเริ่มจากการเตรียมตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นผงให้เป็นสารแขวนลอย (Suspension) โดยนำไปละลายด้วยเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) แล้วทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic) ประมาณ 5-30 นาที อนุภาคตัวอย่างจะกระจายตัวออก จากนั้นวางแผ่นทองแดง (Copper tapes) บนแผ่นให้ความร้อน เมื่อแผ่นทองแดงเริ่มร้อนให้นำตัวอย่างที่เตรียมไว้หยดลงตรงกลางแผ่นทองแดงประมาณ 1-2 หยด และทิ้งไว้ให้เอทิลแอลกอฮอล์ระเหยจนหมด จากนั้นนำแผ่นทองแดงติดลงบนแท่นอลูมิเนียม (Stub) แล้วนำไปเคลือบผิวหน้าของชิ้นงานด้วยทองคำบริสุทธิ์โดยใช้เทคนิคสปัตเตอร์ริง (Sputtering) เป็นเวลา 30 วินาทีและนำไปตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในรูป 3.6



รูปที่ 3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) รุ่น EVO MA10

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.10 ตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก

ตรวจวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ของเซรามิกที่ได้ เทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่ โดยนำเซรามิกที่ต้องการทดสอบมาขัดให้เรียบและขนานกันทั้งสองหน้าด้วยเครื่องขัดสาร (Grinder-polisher) โดยใช้กระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1000 ตามลำดับ ให้ได้เซรามิกที่มีความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร ทำความสะอาดเซรามิกที่ขัดแล้วด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที อบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำไปวัดความหนา เส้นผ่านศูนย์กลางและพื้นที่หน้าตัด จากนั้นนำมาทำขั้วไฟฟ้า (Electrode) โดยใช้กาวเงินชนิดเผา ทาที่ผิวหน้าของเซรามิกทั้งสองด้าน (โดยระวังไม่ให้เป็นบริเวณขอบเซรามิก) และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลานาน 20 นาที ด้วยอัตราการเพิ่ม/ลดอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส/นาที เพื่อให้กาวเงินแห้งและติดกับผิวเซรามิกได้ดีขึ้น จากนั้นนำไปวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR meter แสดงดังรูปที่ 3.7 แล้วนำค่าความจุไฟฟ้าที่ได้มาคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์โดยอาศัยสมการ 3.6

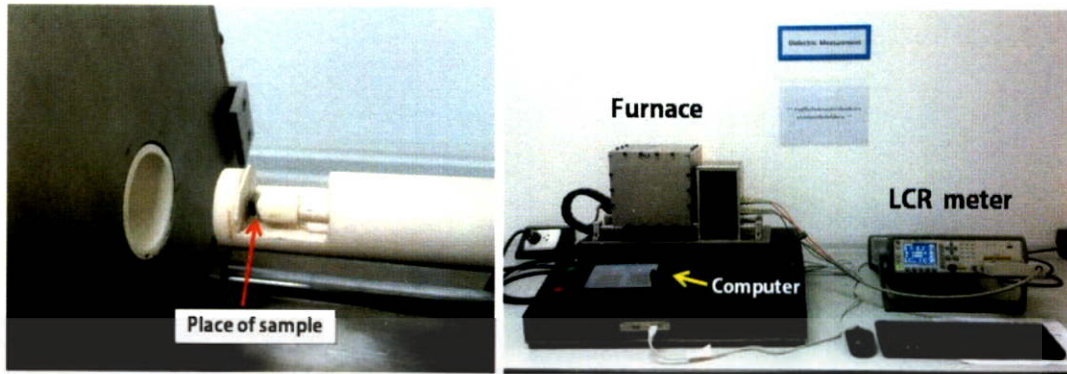
$$\epsilon_r = \frac{dC}{\epsilon_0 A} \quad (3.6)$$

- เมื่อ ϵ_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity) ของสารตัวอย่าง
 d คือ ความหนาของสารตัวอย่าง (มีหน่วยเป็น ซม.)
 ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในสุญญากาศ (มีค่า $8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$)
 A คือ พื้นที่ของขั้วไฟฟ้าของสารตัวอย่าง (มีหน่วยเป็น ซม.²)
 C คือ ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ของสารตัวอย่าง

โดยสภาวะในการวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ

อุณหภูมิในการวิเคราะห์	25–400°C
อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ	2 องศาเซลเซียส/นาที
ความถี่ที่ใช้ในการทดสอบ	1 10 และ 100 kHz

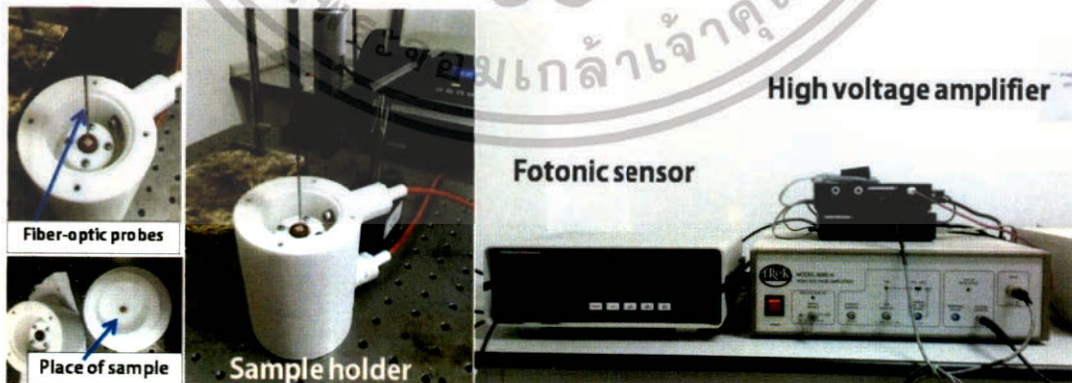
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.7 เครื่อง LCR meter รุ่น 4284A

3.11 การตรวจสอบสมบัติความเครียดของวัสดุต่อสนามไฟฟ้าและวงฮีสเทอรีซิส

ทำการตรวจสอบความเครียด (Strain) ของวัสดุภายใต้สนามไฟฟ้าแบบ unipolar และ bipolar โดยวัดการยืดและหดตัวของชิ้นงานผ่านเซนเซอร์ โดยอธิบายได้จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าสนามไฟฟ้าและอัตราส่วนการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของวัสดุ ซึ่งผลของความเครียดที่เกิดขึ้นเมื่อวัสดุได้รับสนามไฟฟ้านั้น จะเปรียบเทียบค่าร้อยละความเครียด (%Strain) ที่เกิดขึ้นระหว่างค่าสนามไฟฟ้าที่แตกต่างกัน สำหรับการตรวจสอบวงฮีสเทอรีซิส โดยการนำชิ้นงานหนาประมาณ 0.6 มิลลิเมตรที่ทำขั้วไฟฟ้าแล้ว มาวางระหว่างตัวยึดจับ (Sample Holder) ให้ความต่างศักย์ที่ความต่างศักย์ต่างๆจากเครื่อง High Voltage Amplifier และบันทึกค่า โพรไฟล์แรงดันที่ได้ด้วยคอมพิวเตอร์ โดยเครื่องวัดวงฮีสเทอรีซิสที่ใช้คือรุ่น Radiant RT66B Ferroelectric Tester ดังแสดงในรูปที่ 3.8 กำหนดค่าสนามไฟฟ้าที่วัดสูงสุด 60 kV/cm บันทึกข้อมูลความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้าและโพลาริเซชันที่ได้ลงบนแผ่นบันทึกข้อมูลแล้วนำไปวิเคราะห์และเขียนเป็นกราฟ



รูปที่ 3.8 แสดงเครื่องวัดความเครียดและวงวนฮีสเทอรีซิส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

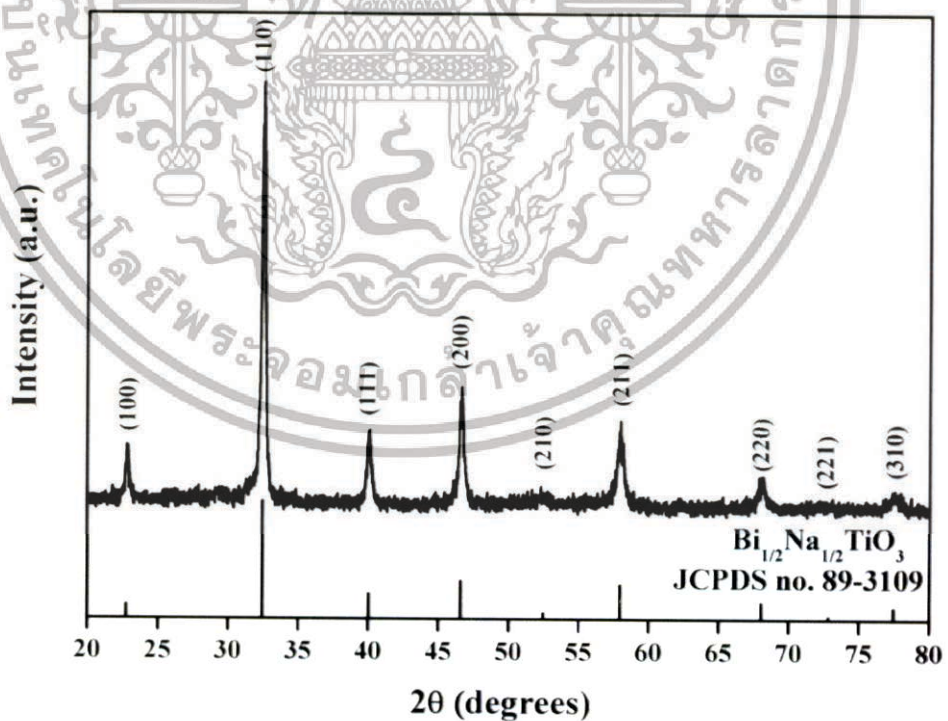
บทที่ 4

ผลการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองที่ได้ดำเนินงานโดยจะกล่าวถึงการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ BNT-BT $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (SNO) และ BZT-BSn ในแต่ละระบบและ ผลของการเตรียม วัสดุประกอบของ BNT-BT/SN และ BT/SN โดยศึกษาผลของการเติม SN ในวัสดุประกอบ

4.1 ผลการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกของสารประกอบ BNT-BT

จากการสังเคราะห์ผงผลึก BNT-BT ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง นำผงผลึกที่สังเคราะห์ได้มาทำการตรวจวัดรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ให้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดังรูปที่ 4.1 จากผลการทดลองพบว่า จากมุมการวัด 20-80 องศา ผลึกแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ ตามมาตรฐาน ICDD no 89-3109 โดยมีพีคเกิดขึ้นทั้งหมด 9 พีค และพีคที่เกิดขึ้นทั้ง 9 พีคสอดคล้องกับโครงสร้าง โครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ จากผลการทดลองไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น หรือ เฟสแปลกปลอมที่เกิดจากกระบวนการเตรียม



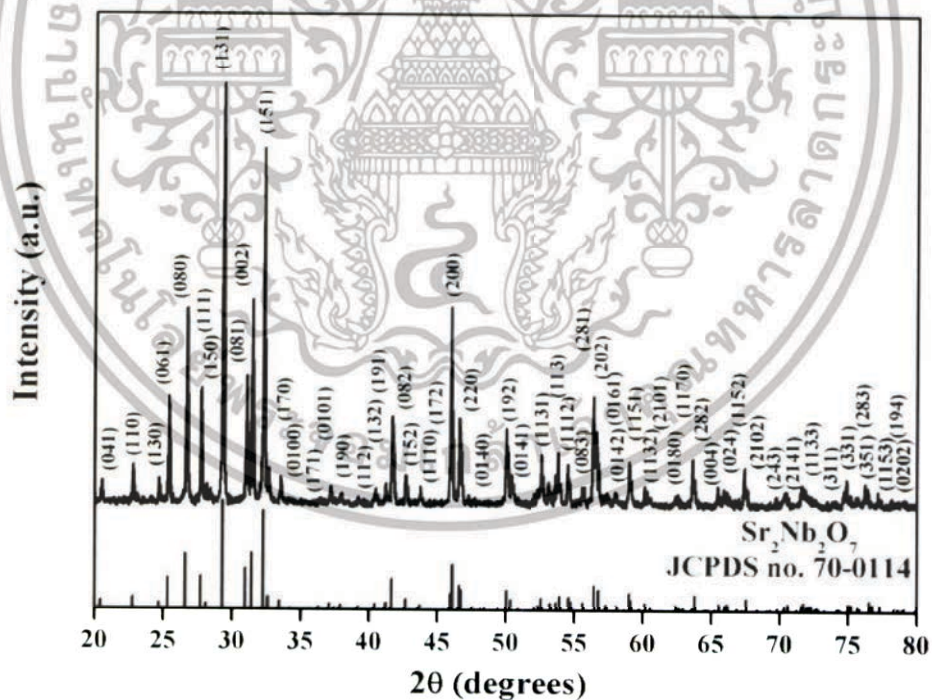
รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกบิสมาทโซเดียมไททานเต แบเรียมไททานเต

($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3) ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถสรุปเบื้องต้นได้ว่าสามารถสังเคราะห์เฟสบริสุทธิ์ของสารประกอบ $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ได้ โดยเมื่อพิจารณาโครงสร้างผลึกเบื้องต้นพบว่า บริเวณ พิก 200 ที่มุม 45-47 ไม่เกิดการแยกออกอย่างชัดเจนของพิก พิก 111 มีลักษณะแหลม และไม่มีการแยกออก สรุปเบื้องต้นได้ว่าโครงสร้างผลึกคือ ลูกบาศก์ หรือ ลูกบาศก์เสมือน (pseudo cubic) เป็นที่น่าสังเกตว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกที่สังเคราะห์ได้ ไม่แสดงการอยู่ร่วมกันของเฟสรวม โดยทั่วไปแล้ว สารประกอบ BNT จะแสดงโครงสร้าง โรมโบฮีดรอน ที่อุณหภูมิห้อง และ สารประกอบ BT มีโครงสร้างผลึกแบบ เทตระโกนอล จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่า เมื่อทำการเจือ BT ลงในสารประกอบ BNT ที่สัดส่วน 0.6 mol องค์กรประกอบจะเกิดเฟสรวมระหว่าง โรมโบฮีดรอน และ แบบ เทตระโกนอล และแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น เรียกสัดส่วนนี้ว่า MPB โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกไม่ได้แสดงการผสมกันของเฟสอย่างชัดเจน การที่ไม่พบเฟสรวมในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกอาจเป็นเพราะความเป็นผลึกของสารประกอบต่ำและ การตรวจวัดเป็นการดำเนินการจากผงผลึก ไม่ใช่การตรวจวัดจากชิ้นงานที่เป็นเซรามิก ส่งผลให้การสังเกตเห็นเฟสไม่ชัดเจนเท่าที่ควร

4.2 ผลการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกของสารประกอบ $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (SNO)

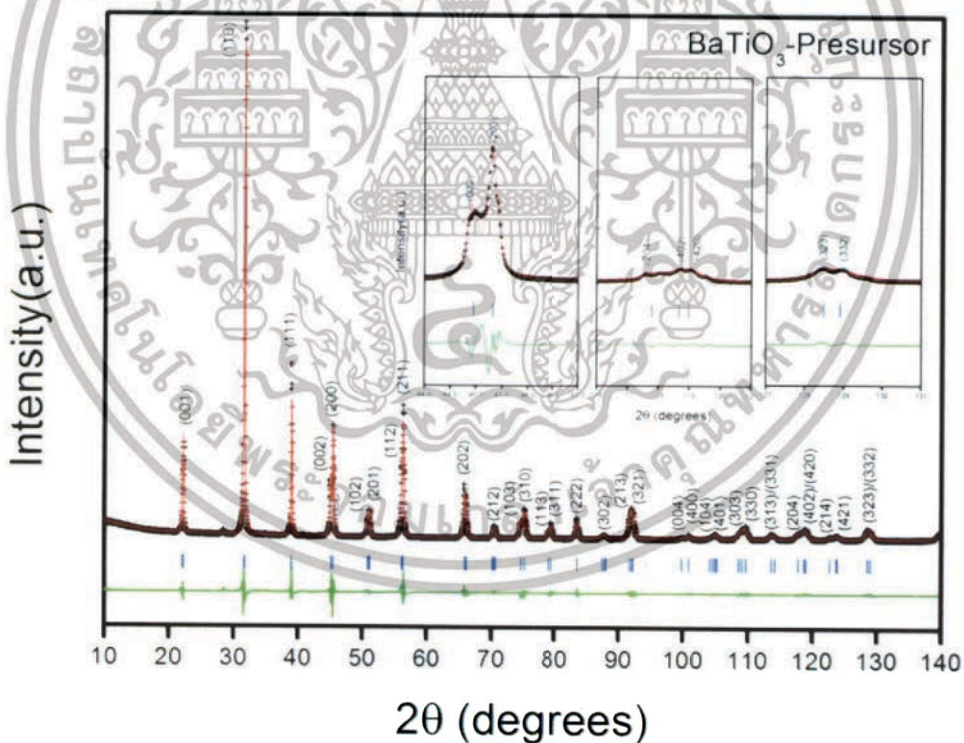


รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกสตรอนเทียมไนโอเบต ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผงผลึก $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (SNO) ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และดำเนินการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกที่เตรียมได้ โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแสดงดังรูปที่ 4.2 จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่า ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ตรงกับ รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของมาตรฐาน ICDD no 70-0114 ซึ่งตรงกับสารประกอบ $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ผลการทดลองพบอีกว่า ไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เฟสแปลกปลอม หรือรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น แสดงให้เห็นว่า สารตั้งต้นทั้งสองชนิดเกิดปฏิกิริยาเคมีอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 1200°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิในการแคลไซน์ของผงผลึก SNO จากมาตรฐานรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสตรอนเทียมไนโอเบต ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) หมายเลข 70-0114 พบว่าผงผลึกมีโครงสร้างผลึกแบบออร์ทอโรมบิก มีแลกซิปพารามิเตอร์ $a = 3.933 \text{ \AA}$ $b = 26.72 \text{ \AA}$ $c = 5.683 \text{ \AA}$ มี S.G. Cmc21(36) และจากผลการทดลองพบว่าสามารถเตรียมผงผลึก $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (SNO) ได้และไม่มีเฟสแปลกปลอมเจือปน ซึ่งจะใช้ผลผลิตนี้สำหรับดำเนินการเตรียมวัสดุประกอบเซรามิก เซรามิกต่อไป

4.3 ผลการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกของสารประกอบ BaTiO_3 (BTO)



รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หลังผ่านการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยวิธีริทเวลด (Rietveld analysis method) ของสารประกอบ BaTiO_3 สังเคราะห์ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 1300°C เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในส่วนของผลึก BTO งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 4.3 โดยแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดังกล่าวทั้งหมด จะถูกนำมาทำการวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกด้วยวิธีการวิเคราะห์แบบริทเวล (Rietveld analysis method) โดยการเทียบกับข้อมูลมาตรฐานจากฐานข้อมูลมาตรฐาน Crystallographic Information หมายเลข 73643 ด้วยซอฟต์แวร์ชื่อ JANA2006 และผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.3

ตารางที่ 4.1 ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค Rietveld โดยการใช้ซอฟต์แวร์ JANA2006

t-BaTiO ₃	
precursor	
Crystal structure	tetragonal
Space group	P4mm
a (Å)	3.9987(2)
c (Å)	4.0321(17)
c/a	1.0104(2)
V(Å ³)	64.432(6)
z(Ti)	0.52302(1)
z(O ₁)	0.05277(3)
z(O ₂)	0.48893(2)
R _{obs} (%)	1.19
R _p (%)	8.25
R _{wp} (%)	9.72
χ^2	1.17

ซึ่งเส้นสีดำแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากเครื่องมือ สัญลักษณ์ "+" สีแดงแสดงถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากการคำนวณด้วยซอฟต์แวร์ เส้นในแนวตั้งสีน้ำเงินแสดงระนาบ (h k l) และเส้นสีเขียวแสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือและจากการคำนวณด้วยซอฟต์แวร์ ผลที่ได้พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1300 °C/4h สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ BaTiO₃ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (tetragonal crystal structure) ตามไฟล์ข้อมูลมาตรฐาน Crystallographic Information หมายเลข 73643 โดยไม่พบเฟสแปลกปลอมชนิดอื่นเจือปน ซึ่งพบว่าผงผลึก BaTiO₃ ดังกล่าว มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ($a \neq b \neq c$) ใกล้เคียงกับค่าแลตทิซ

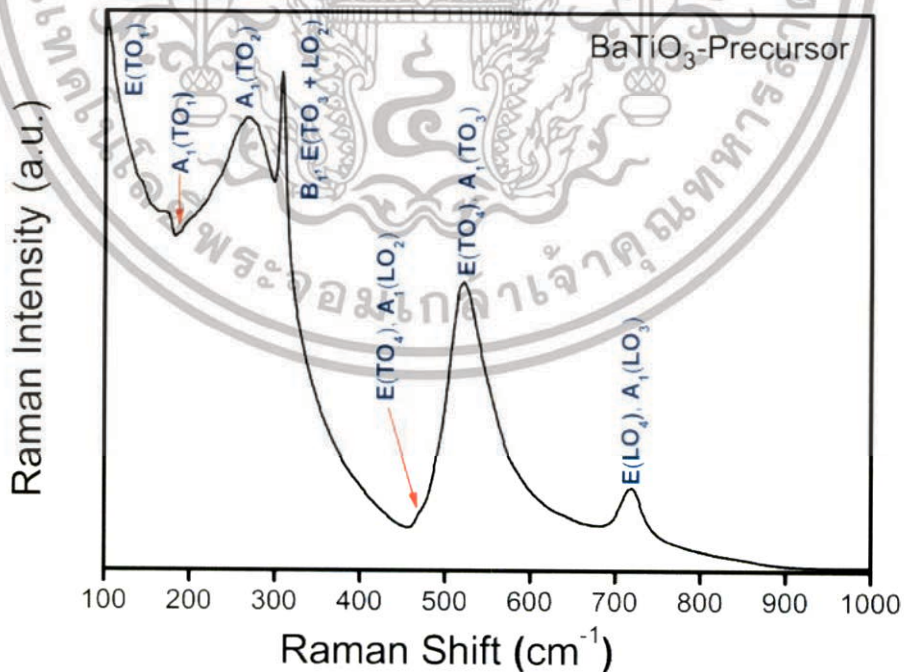
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พารามิเตอร์จากข้อมูลมาตรฐาน โดยมีค่า a เท่ากับ 3.9987(2) และ c เท่ากับ 4.0321(17) Å ซึ่งค่าความน่าเชื่อถือที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกเชิงลึกด้วยวิธี Rietveld จะแสดงด้วยค่า R (R -value; R_{obs} , R_p , R_{wp}) และค่าความแม่นยำในการวิเคราะห์แสดงด้วยค่า χ^2 ดังตารางที่ 4.1 นอกจากนี้การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยซอฟต์แวร์ JANA2006 ยังสามารถหาตำแหน่งอะตอมในหน่วยเซลล์ (unit cell) ของผงผลึก $BaTiO_3$ ได้อีกด้วย ดังแสดงในตารางที่ 4.1

แต่อย่างไรก็ตามด้วยข้อจำกัดบางประการของเทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะด้วยรังสีเอกซ์ ซึ่งไม่สามารถตรวจวัดสารประกอบที่ไม่มีความเป็นผลึกหรือมีความเป็นผลึกต่ำได้ รวมไปถึงสารที่มีปริมาณน้อยมากกว่า 5% โดยน้ำหนักได้ การนำเทคนิคอื่นเข้ามาพิจารณาร่วมกับเทคนิค XRD จึงมีความจำเป็นและได้รับความสนใจ ซึ่งก็คือ เทคนิครามาน สเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy)

4.4 ผลการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกของสารประกอบ $BaTiO_3$ ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy)

การวิเคราะห์หาเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิครามานจะให้ผลการวิเคราะห์ออกมาในรูปแบบของสเปกตรัมรามาน (Raman spectrum) แสดงดังรูปที่ 4.4 จากรูปแบบรามานสเปกตรัมของผงผลึก $BaTiO_3$ ที่แสดงในรูปที่ 4.4 นั้น พบว่า พีกที่ตรวจพบทั้งหมดนั้นสอดคล้องกับรูปแบบรามานสเปกตรัมของสารประกอบ $BaTiO_3$ ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล



รูปที่ 4.4 รูปแบบรามานสเปกตรัม (Raman spectrum) ของสารประกอบ $BaTiO_3$ สังเคราะห์ด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

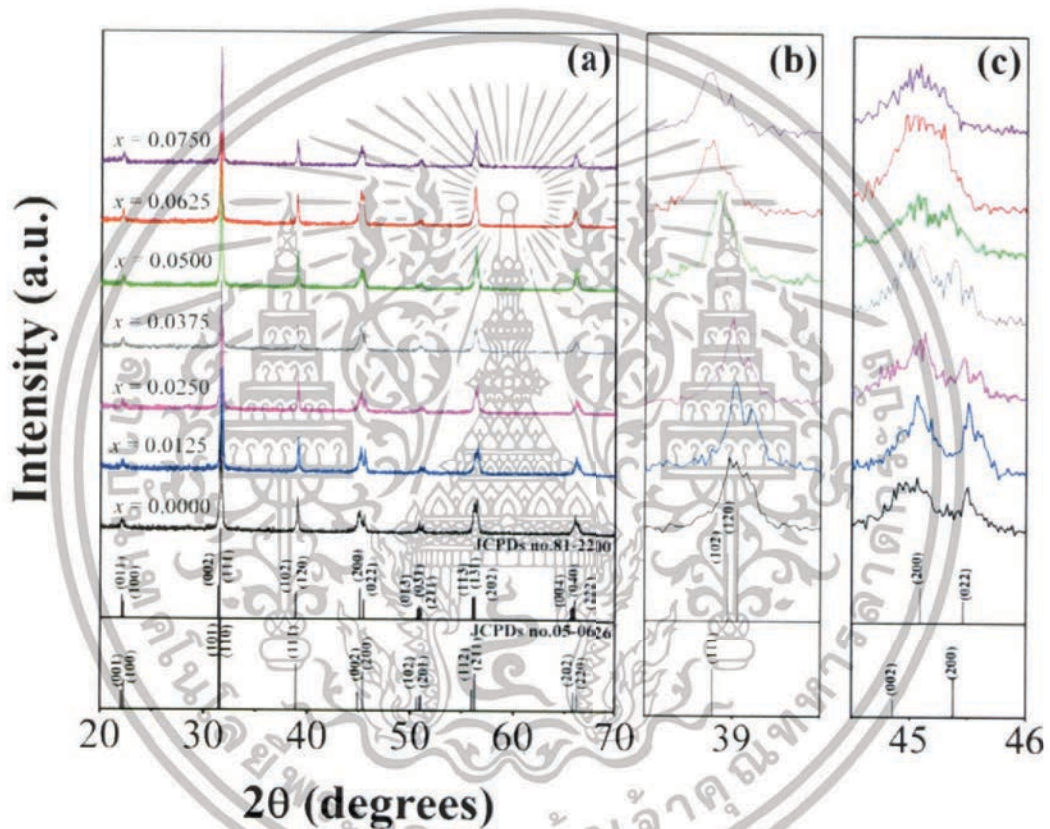
กระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 1300 °C เวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งการวิเคราะห์เชิงลึกจะอาศัยหลักการวิเคราะห์โดยพิจารณาจากทฤษฎีระบบสมมาตร (point group theory) ของผลึก ซึ่งสำหรับผลึก BaTiO₃ นั้น ในระบบสมมาตรของโครงสร้างแบบคิวบิก ($Pm\bar{3}m$; Oh^h) จะตอบสนองต่อการกระตุ้นด้วยความยาวคลื่นย่านอินฟราเรด หรือเรียกว่า IR-active ($3F_{1u}$ (IR) + F_2) แต่ไม่สามารถตอบสนองต่อการกระตุ้นด้วย laser ในเทคนิครามาน หรือที่เรียกว่า Raman inactive ดังนั้น หากโครงสร้างผลึกของ BaTiO₃ ที่สังเคราะห์ได้เป็นแบบคิวบิก ก็จะไม่ปรากฏพิรามานสเปกตรัมใดๆ แต่ในขณะที่ BaTiO₃ ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล ($P4mm$; C_4) ซึ่งมีการเลื่อนออกจากตำแหน่งสมมาตรของอะตอม Ti ในตำแหน่งออกตรเซอีตรอลของออกซิเจน (TiO₆) ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสภาพขั้ว (polarization) จึงเกิดการตอบสนองต่อเทคนิครามานแบ่งออกเป็น 8 โหมด คือ $4[E(TO) + E(LO)]$ (IR & R) + $3[A_1(TO) + A_1(LO)]$ (IR & R) + B_1 (R) ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบรามานสเปกตรัมที่แสดงในรูปที่ 4.4

โดยพีกที่บริเวณ 28-150 cm⁻¹ สอดคล้องกับโหมดการสั่นแบบไม่เชิงแรงของโหมด $E(TO_1)$ พีกหัวลง (dip) ที่บริเวณ 180 cm⁻¹ สอดคล้องกับโหมดการสั่น $A_1(TO_1)$ ซึ่งพีกที่ตำแหน่งนี้เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิด ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบ anti-resonance ส่วนพีกฐานกว้าง (broad peak) ที่บริเวณช่วง 269 cm⁻¹ สอดคล้องกับการสั่นแบบ transverse ของโหมด $A_1(TO_2)$ ส่วนพีกที่ตำแหน่ง 305 cm⁻¹ และพีกขนาดเล็กที่ตำแหน่ง 473 cm⁻¹ สอดคล้องกับพีกการสั่นของโหมด $[B_1, E(TO_3+LO_2)]$ และ $[E(TO_4) + A_1(LO_2)]$ ตามลำดับ โดยที่ที่บริเวณตำแหน่ง 305 cm⁻¹ นั้นเป็นพีกการสั่นในระดับอะตอมแบบไม่สมมาตร (asymmetric vibration) ของพันธะระหว่าง Ti-O ในตำแหน่งออกตรเซอีตรอล (TiO₆) ซึ่งพีกที่ตำแหน่งนี้ถือเป็นเอกลักษณ์เฉพาะของโครงสร้างแบบเตตระโกนอล และจะไม่ปรากฏเมื่อ BaTiO₃ มีโครงสร้างเป็นคิวบิกหรือเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นแบบคิวบิกเมื่อถูกให้ความร้อนจนเกินกว่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature; T_c) นอกจากนี้ พีกที่ตำแหน่ง 521 และ 702 cm⁻¹ สอดคล้องกับการสั่นของโหมด $[E(TO_2), A_1(TO_3)]$ และ $[E(LO_3) + A_1(LO_3)]$ ดังนั้นจากการวิเคราะห์เฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และเทคนิครามาน สามารถยืนยันได้ว่า ผงผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่อุณหภูมิแคลไซน์ 1300 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงดังกล่าวเป็นผลึก BaTiO₃ ที่มีความบริสุทธิ์ ปราศจากเฟสแปลกปลอมอื่นเจือปน และมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล

4.5 ผลการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกของสารประกอบ 0.9BaTiO₃-(0.1-x)CaTiO₃-xBaSnO₃

ผลผลึกในระบบ BCT-BS ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และดำเนินการอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์เพื่อให้เป็นเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูง โดยเซรามิกระบบ BCT-BS ทุกสัดส่วนองค์ประกอบทำการตรวจสอบเอกลักษณ์เฟสโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.5(a-c) จะเห็นได้ว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของทุกสัดส่วนองค์ประกอบแสดงรูปแบบที่ตรงเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเฟสเพอโรฟสไกต์งานวิจัยไม่พบ รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเฟสแปลกปลอม หรือ รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตั้งต้นเลย แสดงให้เห็นว่ากระบวนการเผาซินเตอร์ไม่ได้ส่งผลกระทบต่อเสถียรภาพของเฟสเพอโรฟสไกต์ที่สังเคราะห์ได้ แคตไอออนแต่ละชนิดซึ่งประกอบด้วย Ba^{2+} (1.64 Å) และ Sn^{4+} (0.605 Å) แพร่เข้าไปแทนที่ใน BCT ได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิการเผา 1300 °C ไอออน แบเรียม แทรกเข้าไปอยู่ในตำแหน่ง A ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์และ ไอออน Sn แทรกเข้าไปอยู่ตำแหน่ง B ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ เกิดการจัดเรียงสารละลายของแข็งอย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มสัดส่วนองค์ประกอบ BS เพิ่มขึ้นนั้นดังแสดงในรูปที่ 4.5(b)

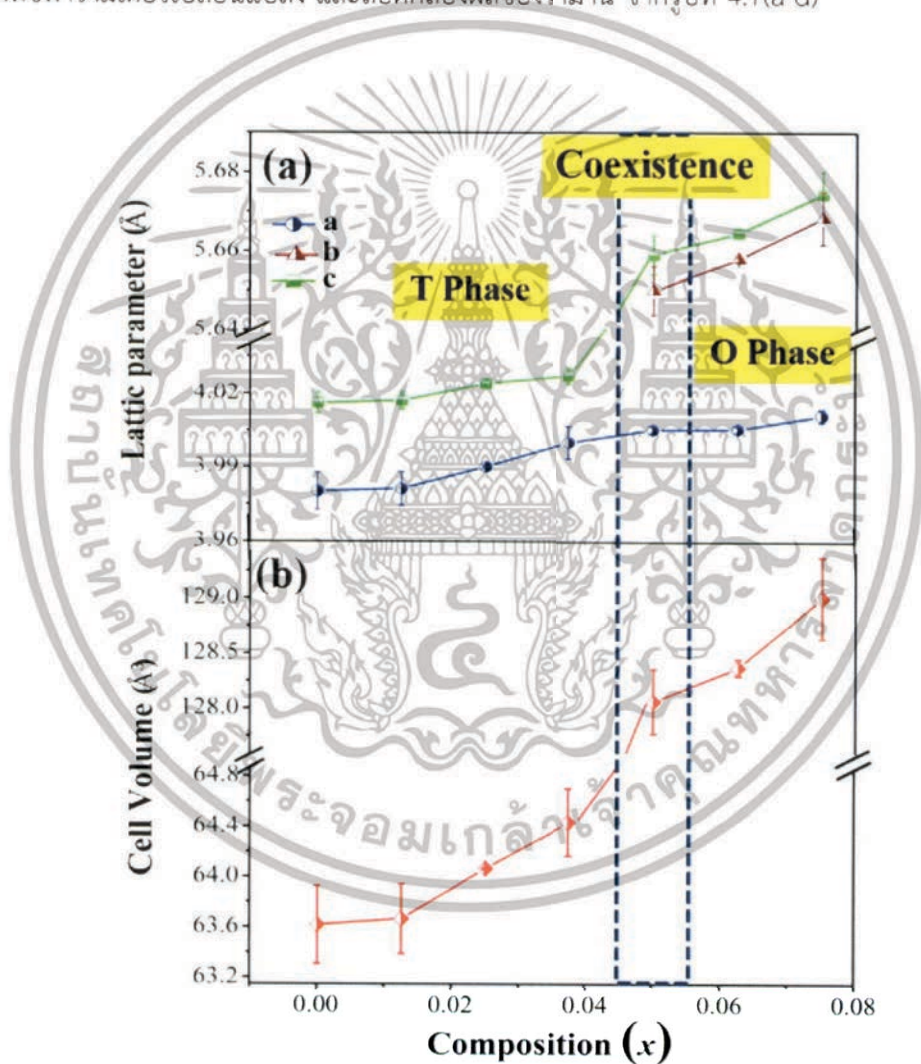


รูปที่ 4.5 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ BCT – xBS และขยายพิกที่มุม 2θ (b) 38° - 40° (c) 44.5° - 46°

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เลื่อนไปทางด้านมุม 2θ ที่ต่ำลงเนื่องจากการแทนที่ของไอออนที่มีรัศมีใหญ่กว่าคือ Ba^{2+} และ Sn^{4+} ในระบบ BCT ทำให้มีการขยายของแลตทิซ จากรูปที่ 4.5(c) แสดงการแยกของพีกระนาบ (002) และ (200) ที่มุม 2θ ประมาณ 45° โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.0000$ พบการแยกของพีกระนาบ (002) และ (200) ซึ่งเป็นเอกลักษณ์ของโครงสร้างผลึกเทอร์โกนอล และเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ BS เพิ่มขึ้น ระยะห่างระหว่างพีกระนาบ (002) และ (200) น้อยลงซึ่งเป็นสัดส่วน

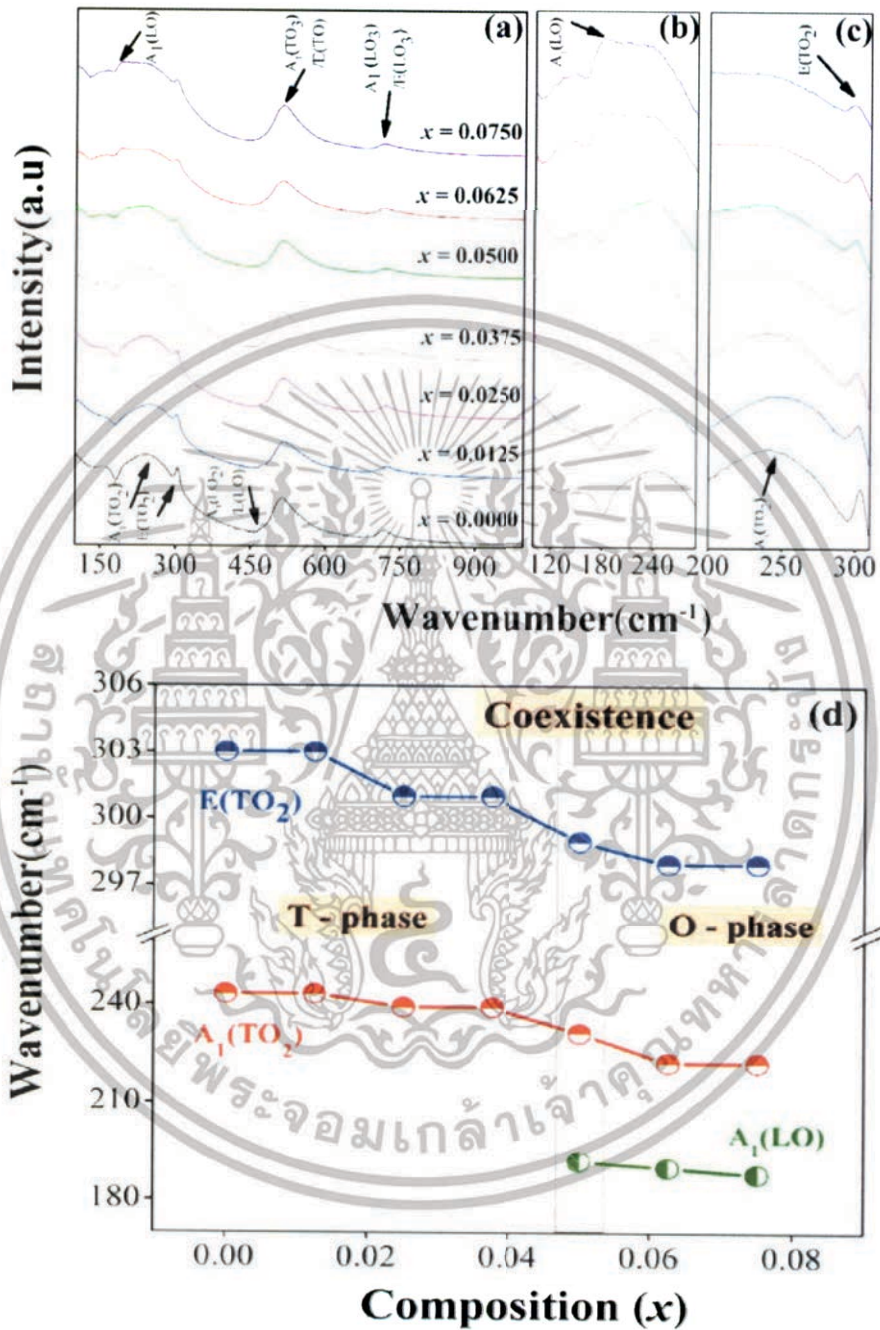
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

องค์ประกอบที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากเทอร์โกนอลเป็นออโรรมบิกที่ $0.0375 \leq x \leq 0.0750$ จากรูปที่ 4.6(a-b) แสดงแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของแลตทิซของเซรามิกระบบ BCT - xBS และในตารางที่ 4.2 แสดงค่าความหนาแน่นและค่าเฉลี่ยของขนาดเกรน โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.0000 \leq x \leq 0.0375$ มีโครงสร้างผลึกเทอร์โกนอลนั้นแลตทิซพารามิเตอร์ a และ c เพิ่มขึ้นเมื่อ BS เพิ่มขึ้นทำให้ปริมาตรของแลตทิซเพิ่มขึ้น และที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.0500 \leq x \leq 0.0750$ มีโครงสร้างออโรรมบิกนั้นแลตทิซพารามิเตอร์ a ค่อยๆเพิ่มขึ้นในขณะที่แลตทิซพารามิเตอร์ b และ c เพิ่มขึ้นเมื่อ BS เพิ่มขึ้น เนื่องจากการบิดเบี้ยวของโครงสร้างในตำแหน่งออกตะฮีดรัล โดยเกิดจากการแทนที่ของ BS ทำให้แลตทิซพารามิเตอร์เปลี่ยนแปลง และสอดคล้องผลของรามาน จากรูปที่ 4.7(a-d)



รูปที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a) และปริมาตรของหน่วยเซลล์ (b) กับสัดส่วนองค์ประกอบ x ในระบบ BCT - xBS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7 (a) รูปแบบรามานสเปกตรัม (Raman spectrum) ของเซรามิกระบบ BCT - xBS และขยายพิกัดที่เลขคลื่นรามาน (b) 100 - 300 cm^{-1} (c) 200 - 320 cm^{-1} (d) $E(\text{TO}_2)$ $A_1(\text{TO}_2)$ $A_1(\text{LO})$ กับสัดส่วนองค์ประกอบ x

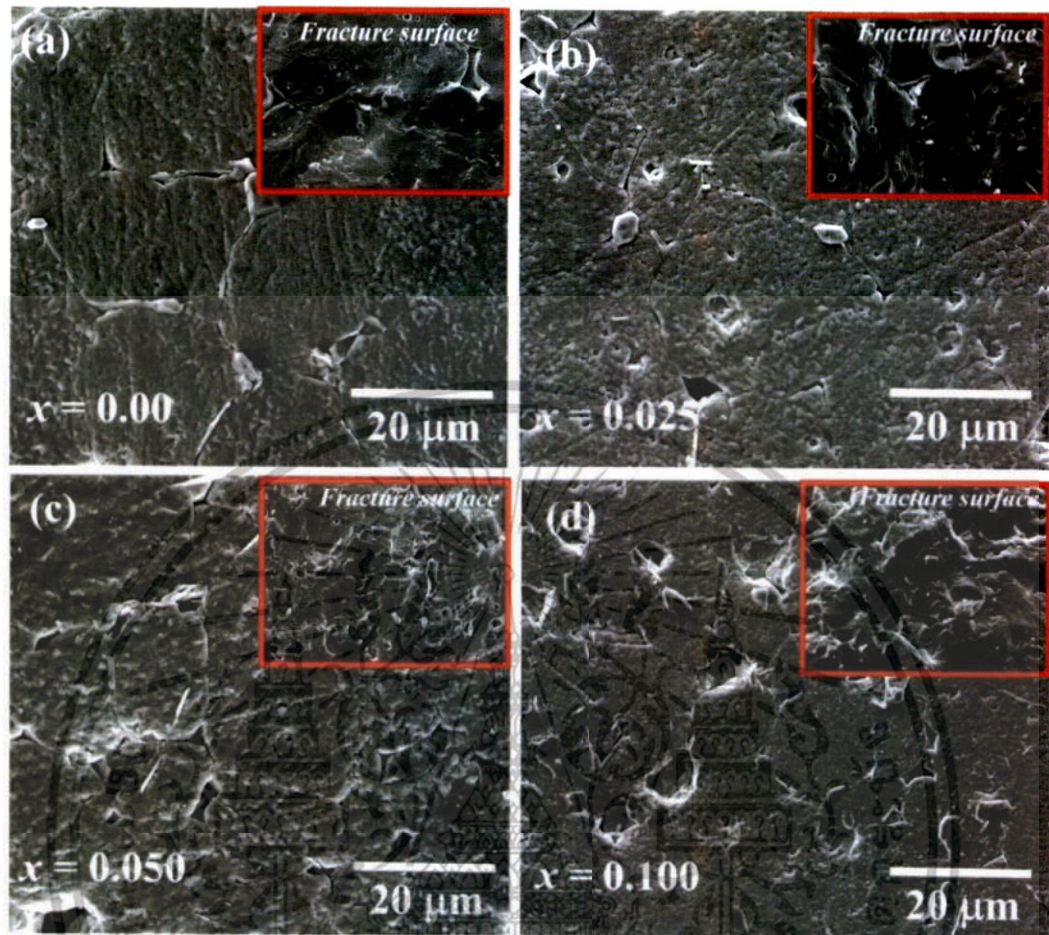
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.7(a-c) แสดงรามานสเปกตรัมระบบ BCT-BS ที่ที่สัดส่วนโดยมวล $x = 0.0000 - 0.0750$ พบว่าทุกสัดส่วนองค์ประกอบแสดงพีครามานของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกซึ่งตรงกับพีครามานของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีแบเรียมไททานเนตเป็นองค์ประกอบหลัก จากทฤษฎีแบเรียมไททานเนตที่มีโครงสร้างผลึกเทตระโกนอลมีพีครามานสเปกตรัมเป็น $3A_1(TO) + 3A_1(LO) + 3E(TO) + 3E(LO) + 1E(LO+ TO) + 1B_1[12]$ จากรูปที่ 4.7(a) แสดงพีครามานเอกลักษณ์ 6 พีคของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างผลึกเทตระโกนอลที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.0000 \leq x \leq 0.0375$ ซึ่งปรากฏพีค interference dips ที่เลขคลื่นรามานประมาณ 178 cm^{-1} พีคกว้างของ $A_1(TO_2)$ ที่เลขคลื่นรามานประมาณ 243 cm^{-1} พีคแหลมของ $E(TO_2)$ ที่เลขคลื่นรามานประมาณ 243 cm^{-1} พีค $A_1(LO_2)/E(LO)$ ที่เลขคลื่นรามานประมาณ 465 cm^{-1} และพีคกว้าง $E(TO)/A_1(TO_3)$ และ $A_1(LO_3)/E(LO_3)$ ที่เลขคลื่นรามานประมาณ 514 และ 718 cm^{-1} การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของระบบ BCT - xBS จะปรากฏพีครามานสเปกตรัมที่มีความถี่ที่ต่ำประมาณ $100 - 300 \text{ cm}^{-1}$

ซึ่งจากผลการทดลองเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ BS เพิ่มขึ้น เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกเทตระโกนอลไปเป็นอโรโรมบิก โดยสังเกตได้จากการเลื่อนไปยังความถี่ที่ต่ำลงของพีค $A_1(TO_2)$ และปรากฏเป็นพีค $A_1(LO)$ ที่เลขคลื่นรามานประมาณ 192 cm^{-1} ในความเป็นจริงแล้วพีค $A_1(TO_2)$ เป็นพีครามานสเปกตรัมของโครงสร้างผลึกเทตระโกนอลที่เลขคลื่นรามานประมาณ 243 cm^{-1} และเกิดการเลื่อนลงมาที่เลขคลื่นน้อยลงประมาณ 222 cm^{-1} ซึ่งแสดงโครงสร้างผลึกอโรโรมบิก โดยที่พีค $A_1(LO)$ เป็นพีคที่แสดงโครงสร้างอโรโรมบิกซึ่งไม่ปรากฏในโครงสร้างผลึกเทตระโกนอลจากรูปที่ 4.7(d) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพีค $A_1(TO_2)$, $E(TO_2)$ และ $A_1(LO)$ กับสัดส่วนองค์ประกอบ จะเห็นได้ว่าพีค $A_1(LO)$ แสดงการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากเทตระโกนอลไปเป็นอโรโรมบิกที่รอยต่อเฟส $x = 0.05$ และเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ BS เพิ่มขึ้น จะเห็นได้ว่าพีค $E(TO_2)$ เลื่อนไปทางเลขคลื่นที่น้อยลงซึ่งหมายถึงแรงยึดเหนี่ยวระหว่างพันธะ B-O น้อยลง เป็นที่ทราบกันดีว่าการเพิ่มค่าเฉลี่ยของระยะห่างระหว่างพันธะจะช่วยลดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างพันธะ ซึ่งระยะห่างระหว่างพันธะจะสอดคล้องกับปริมาตรของหน่วยเซลล์ เนื่องจากการแทนที่ของ Ca^{2+} (1.34 \AA) ลงใน Ba^{2+} (1.64 \AA) ที่มีรัศมีไอออนที่ใหญ่กว่าในตำแหน่ง A และตำแหน่ง B ก็เช่นกัน เป็นการแทนที่ของ Ti^{4+} (0.69 \AA) ใน Sn^{4+} (0.605 \AA) ซึ่งมีรัศมีไอออนที่ใหญ่กว่า ซึ่งผลการทดลองที่ได้นี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Chul et al. ที่ทำการเจือ Ca ลงใน BT

รูปที่ 4.8 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาและรอยแตกพื้นผิวของเซรามิก ระบบ BCT - xBS ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.0000 - 0.0275 - 0.050 - 0.075$ ซึ่งทุกสัดส่วนองค์ประกอบพบว่ามีรอยต่อของเกรนที่หนาแน่นแสดงว่าเซรามิกมีความหนาแน่นสูง ซึ่งค่าเฉลี่ยของขนาดเกรนประมาณ $18.4 - 25.1 \mu\text{m}$ โดยใช้วิธีการใช้เส้นตรงตัดผ่าน นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าเมื่อ BS เพิ่มขึ้น ขนาดเกรนมีแนวโน้มที่ลดลงจาก 25.1 ที่ $x = 0.0000$ เป็น 18.4 ที่ $x = 0.0750$ แสดงว่าการเพิ่ม BS นั้นจะสามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 (a-d) แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาและรอยแตกพื้นผิวของเซรามิกระบบ BCT - xBS

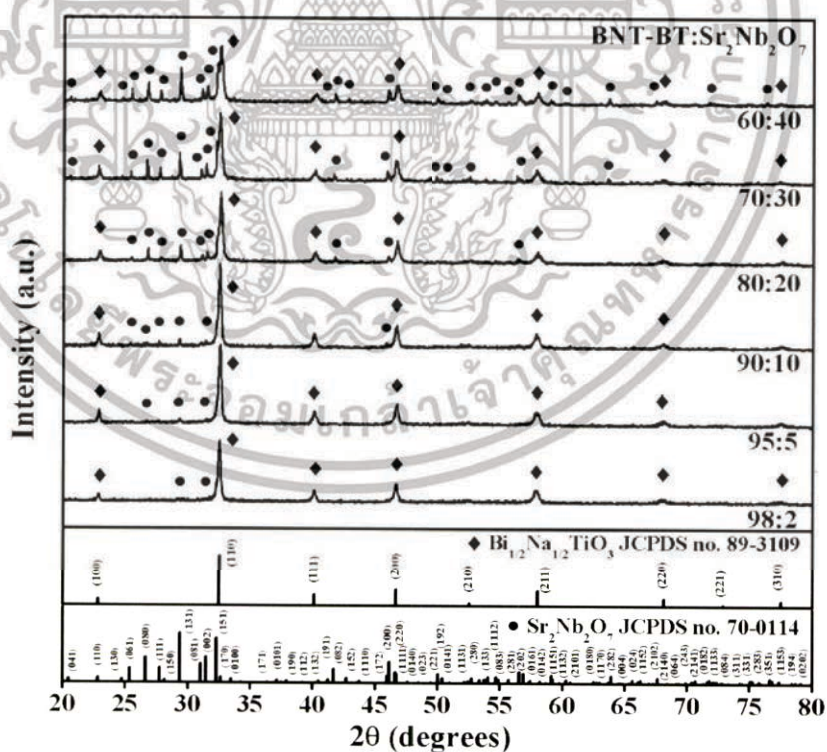
ตารางที่ 4.2 แสดงแลตทิซพารามิเตอร์ ปริมาตรยูนิตเซลล์ ความหนาแน่นและขนาดเกรนของเซรามิก ระบบ BCT - xBS

x	แลตทิซพารามิเตอร์(Å)			V(Å ³)	ความหนาแน่น (%)	ขนาดเกรน (μm)
	a	b	c			
0.0000	3.9800 ± 0.0075	3.9800 ± 0.0075	4.0160 ± 0.0044	63.6150 ± 0.3102	96.1±1.3	25.1±3.7
0.0125	3.9810 ± 0.0068	3.9810 ± 0.0068	4.0170 ± 0.0037	63.6629 ± 0.2764	95.9±1.4	24.7±3.7
0.0250	3.9900 ± 0.0004	3.9900 ± 0.0004	4.0240 ± 0.1641	64.0625 ± 0.0061	94.4±0.9	23.3±4.2
0.0375	4.0000 ± 0.0066	4.0000 ± 0.0066	4.0270 ± 0.0034	64.4320 ± 0.2675	95.2±2.1	24.3±3.1
0.0500	4.0052 ± 0.0014	5.6500 ± 0.0062	5.6590 ± 0.0049	128.0597 ± 0.2960	94.9±2.4	22.8±6.2
0.0625	4.0054 ± 0.0012	5.6580 ± 0.0005	5.6644 ± 0.0011	128.3698 ± 0.0767	94.7±1.1	20.4±4.4
0.0750	4.0109 ± 0.0026	5.6683 ± 0.0067	5.6743 ± 0.0059	129.0051 ± 0.3726	94.1±2.8	18.4±3.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.6 ผลการเตรียมวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกแบบเซรามิก-เซรามิก ระหว่างเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว ในระบบ $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (BNT-BT) กับ $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (SNO)

ในส่วนนี้จะกล่าวถึง เตรียมวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกแบบเซรามิก-เซรามิกด้วย ระหว่างเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (BNT-BT) กับเซรามิกในระบบ $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (SNO) ซึ่งผลึกของทั้ง 2 ระบบสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง หลังจากนั้นเตรียมผสม โดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่าง BNT-BT:SNO เป็น 98:2 95:5 90:10 80:20 70:30 และ 60:40 ตามลำดับ นำผลึกทั้งสองผ่านกระบวนการบดผสมด้วยลูกบดเป็นเวลา 12 ชั่วโมง และทำการระเหยตัวทำละลายออก จากนั้นทำการอัดขึ้นรูปเป็นชิ้นงานเซรามิกขนาดความหนาประมาณ 1.5-2 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร และทำการเผาขึ้นเตอร์ ที่อุณหภูมิระหว่าง $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำวัสดุผสมที่เตรียมได้ทั้งหมดไปทำการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectroscopy) เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy) ตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) โดยในเบื้องต้นทำการตรวจสอบความบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผสมระหว่างบิสมาทไธเดียมไททานเตต แบเรียมไททานเตต

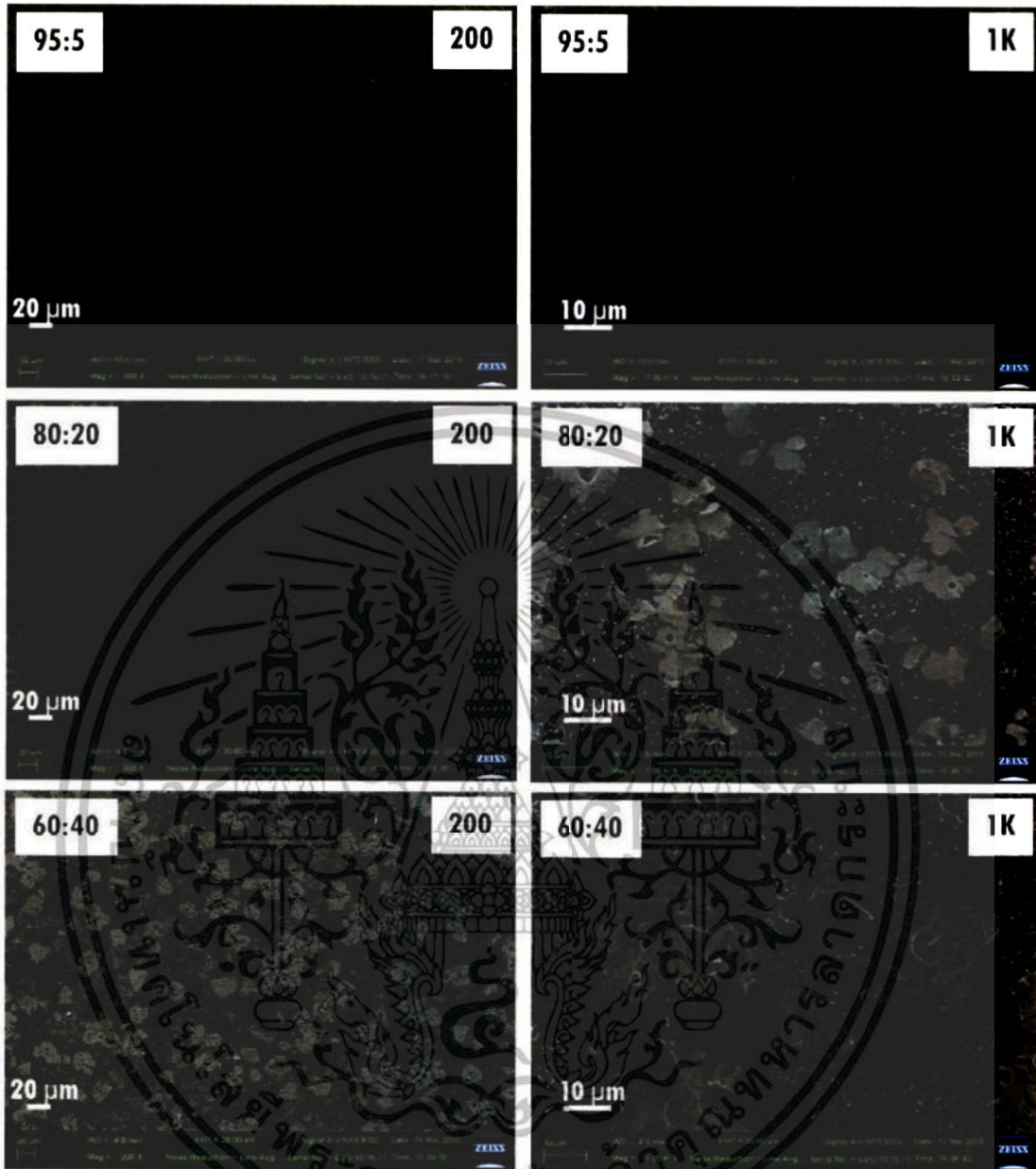
($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$) และสตรอนเทียมไนโอเบต ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) ที่สัดส่วนต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.9 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผสมระหว่างบิสมัทโซเดียมไททาเนต แบเรียมไททาเนต ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$) และสตรอนเทียมไนโอเบต ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) ที่สัดส่วนต่างๆ จากอัตราส่วน 98/2 95/5 90/10 80/20 70/30 60/40 โดยทำการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ BNT-BT และ SN ตาม ICDD มาตรฐานหมายเลข หมายเลข 89-3109 และ มาตรฐาน JCPDS หมายเลข 70-0114 ตามลำดับ พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผสมที่เตรียมได้ แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการผสมกันของ รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์บิสมัทโซเดียมไททาเนต ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$) และ รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบสตรอนเทียมไนโอเบตโดยพบว่า ความเข้มของความเข้มข้นรังสีเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ SN ที่เพิ่มสูงขึ้น และไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเฟสแปลกปลอมเลย รวมถึงไม่พบการเลี้ยวเบนของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเฟส BNT-BT และ SN ด้วย ที่สัดส่วนองค์ประกอบของ BNT-BT/SN เท่ากับ 98:2 จะพบพีกการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟส $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ เป็นเฟสหลักและพบพีกของเฟส SNO ซึ่งเป็นเฟสกระจายเป็นเฟสรอง มีความเข้มของ พีกต่ำ ซึ่งจะพบพีกเพียงเล็กน้อยตรงช่วงประมาณ $2\theta = 29 - 32$ เท่านั้นและเมื่อสัดส่วนของเฟสกระจาย SNO เพิ่มขึ้นก็จะพบว่าความเข้มของพีกของเฟส SNO จะเพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ จนถึงสัดส่วนที่ 60:40 จะพบว่าความเข้มของพีกของเฟส SNO เพิ่มขึ้นที่สุดจนเกือบใกล้เคียงกับเฟสหลัก BNT และนอกจากนี้ยังไม่พบพีกแปลกปลอมนอกเหนือไปจากเฟสหลักและเฟสรอง ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่า ผงผสมเตรียมได้มีความบริสุทธิ์โดยปราศจากเฟสแปลกปลอมอื่นเจือปน แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 1100°C สารประกอบ BNT-BT และ SN แยกเฟสกันอยู่อย่างชัดเจนเกิดการพอร์มโครงสร้างแบบวัสดุผสมทั้งหมด ไม่มีการเกิดสารละลายของแข็งเลย ไม่มีการขยายออกหรือ หดเข้าของยูนิตเซลล์เลย งานวิจัยสามารถสรุปเบื้องต้นได้ว่า สามารถเตรียมวัสดุผสม หรือ วัสดุประกอบระหว่าง ผงผลึก BNT-BT และ SN ได้ทุกสัดส่วน ทกสัดส่วนของ SN ที่เจือลงไปไม่ได้ทำให้เกิดสารละลายของแข็งขึ้น โดยข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้สอดคล้องกับผลของสัญญาณวิทยาที่ได้จากรูปถ่าย SEM ในรูปที่ 4.10

จากรูปที่ 4.10 แสดงภาพถ่าย SEM ในโหมดอิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ ที่กำลังขยาย 200 และ 1K พบว่าวัสดุผสมระหว่างบิสมัทโซเดียมไททาเนต แบเรียมไททาเนต ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$) และสตรอนเทียมไนโอเบต ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) มีการจัดเรียงเกรนที่ค่อนข้างเป็นระเบียบมีความหนาแน่นสูง พบรูพรุนที่เกิดขึ้นบ้างเล็กน้อย โดยที่สัดส่วน 95:5 ภาพ SEM แสดงการเชื่อมต่อกันของเกรนที่มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน ลักษณะเกรนเหมือนกัน ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นเกรนของเฟสหลักคือ เฟสของ BNT-BT โดยลักษณะของความเข้มของแต่ละเกรนไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ และไม่ได้แสดงถึงเกรนของเฟสกระจายตัวมากอย่างมีนัยสำคัญ หรืออาจกล่าวได้ว่าไม่พบเฟสกระจายตัว SN ในสัดส่วนนี้ โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบกับ วัสดุผสมในสัดส่วนองค์ประกอบที่มี SN เพิ่มขึ้น เป็น 80:20 จะพบความแตกต่างของรูปร่างและความเข้มของเกรนอย่างชัดเจนมากขึ้น โดยพบว่า มีการกระจายตัวของเกรนที่มีความเข้มที่สีที่อ่อนกว่ากระจายตัวอยู่ในเฟสหลัก BNT-BT โดยผู้วิจัยเชื่อว่า เฟสที่เกิดการกระจายตัวที่เกิดขึ้นคือเฟสกระจายตัว SNO โดยปริมาณเฟสกระจายตัวที่มีสีอ่อนกว่าจะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณ SNO เพิ่มขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของวัสดุผสมระหว่างบิสมัทไทเทเนต
แบเรียมไทเทเนต ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$) และสตรอนเทียมไนโอเบต ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$)
ที่สัดส่วน 95:5 80:20 และ 60:40 ตามลำดับ

อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่าเฟส SNO มีลักษณะเกรนที่ใหญ่กว่าเฟส BNT-BT อย่างเห็นได้ชัด
ชัดเจน โดยมีขนาดอยู่ประมาณ 20-30 μm และเมื่อสัดส่วนของเฟสกระจายเพิ่มสูงขึ้นเป็น 80:20 จะพบ
เกรนของเฟสกระจาย SNO กระจายตัวผสมอยู่กับเกรนของเฟสหลัก BNT-BT อย่างสม่ำเสมอไม่เกาะกลุ่ม
กันและพบว่าเกรนของเฟสกระจายมีรูปร่างลักษณะเป็นหลายเหลี่ยมที่มีทั้งขนาดใหญ่และขนาดเล็กปะปน
กันอยู่ จนกระทั่งเมื่อเมื่อสัดส่วนของเฟสกระจายเพิ่มสูงขึ้นเป็น 60:40 จะพบเกรนของเฟสกระจายตัวอยู่ใน
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เฟสหลักอย่างสม่ำเสมอ ไม่เกาะกลุ่มกัน ซึ่งเกรนมีลักษณะหลายเหลี่ยมที่มีทั้งขนาดใหญ่และขนาดเล็กปะปนกันอยู่ แต่จะเห็นได้ว่าเกรนของเฟสกระจายที่สัดส่วน 60:40 จะมีขนาดที่ใหญ่กว่าเกรนของเฟสกระจายที่สัดส่วน 80:20 เนื่องจากสัดส่วนที่มากกว่าทำให้เกรนมีจำนวนมากกว่าและขนาดใหญ่กว่า จากผลการทดลองเห็นว่าวัสดุผสมยังมีปริมาณรูพรุนอยู่พอสมควรและ จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณ SNO เพิ่มสูงขึ้น ปริมาณรูพรุนก็เพิ่มสูงขึ้นเช่นเดียวกัน โดยการเพิ่มขึ้นของรูพรุนในวัสดุผสมอาจเกิดจากการที่เซรามิกทั้งสองชนิดมีอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่แตกต่างกัน โดยทั่วไป SNO สามารถเผาซินเตอร์ที่มีความหนาแน่นสูงที่ 1400 °C ในขณะที่ BNT-BT ใช้อุณหภูมิซินเตอร์ที่ 1100-1200 °C ความแตกต่างกันของอุณหภูมิการเผาซินเตอร์นี้เองที่ทำให้วัสดุผสมมีอัตราการเติบโตของเกรนที่แตกต่างกัน และจะเห็นผลอย่างชัดเจนเมื่ออัตราส่วนของ SNO เพิ่มสูงขึ้น

4.7 ผลการเตรียมวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกแบบเซรามิก-เซรามิกด้วย ระหว่างเพียโซอิเล็กทริกไรสารตะกั่วในระบบ BTO กับ $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (SNO)

ในส่วนนี้จะกล่าวถึง การเตรียมวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกแบบเซรามิก-เซรามิก ระหว่างเพียโซอิเล็กทริกไรสารตะกั่วในระบบ BaTiO_3 (BTO) กับเซรามิกในระบบ $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (SNO) ซึ่งผลผลิตของทั้ง 2 ระบบสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง หลังจากนั้นเตรียมผสม โดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่าง BTO:SNO เป็น 98:2 95:5 90:10 80:20 70:30 และ 60:40 ตามลำดับ นำผงผลึกทั้งสองผ่านกระบวนการบดผสมด้วยลูกบิดเป็นเวลา 12 ชั่วโมง และทำการระเหยตัวทำละลายออก จากนั้นทำการอัดขึ้นรูปเป็นชิ้นงานเซรามิกขนาดความหนาประมาณ 1.5-2 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร และทำการเผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิระหว่าง 1100 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำวัสดุผสมที่เตรียมได้ทั้งหมดไปทำการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectroscopy) เทคนิครามานสเปคโตรสโคปี (Raman spectroscopy) ตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) โดยในเบื้องต้นทำการตรวจสอบความบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในรูปที่ 4.11

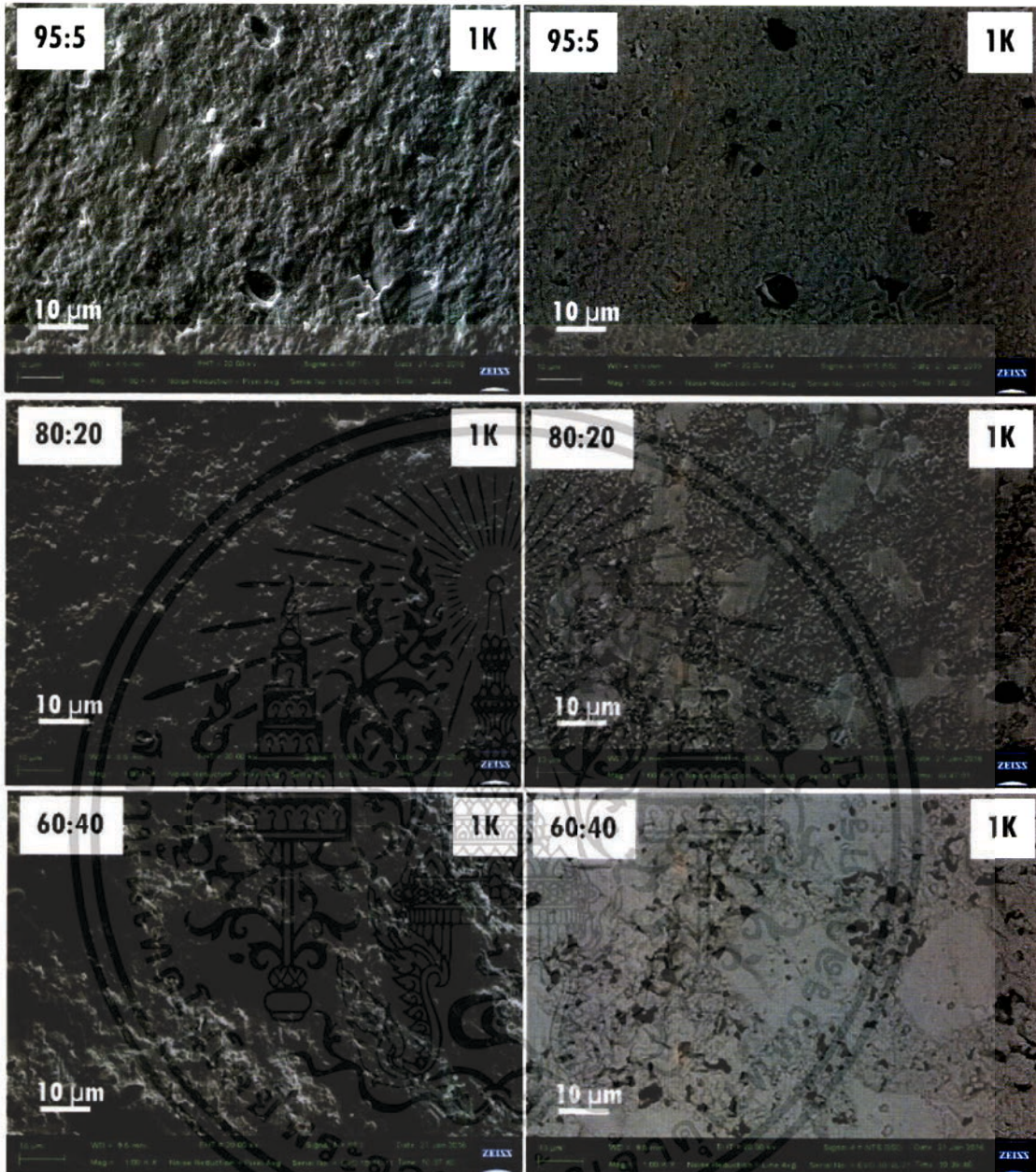
ของเฟสกระจาย SNO เพิ่มสูงขึ้นก็จะพบว่าความเข้มของพีคของเฟส SNO จะเพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ จนถึงสัดส่วนที่ 60:40 จะพบว่าความเข้มของพีคของเฟส SNO เพิ่มสูงขึ้นที่สุดจนเกือบใกล้เคียงกับเฟสหลัก BT และนอกจากนี้ยังไม่พบพีคแปลกปลอมนอกเหนือไปจากเฟสหลักและเฟสรอง ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าผงผสมเตรียมได้มีความบริสุทธิ์โดยปราศจากเฟสแปลกปลอมอื่นเจือปน แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 1100 °C สารประกอบ BT และ SN แยกเฟสกันอยู่อย่างชัดเจนเกิดการฟอร์มโครงสร้างแบบวัสดุผสมทั้งหมด ไม่มีการเกิดสารละลายของแข็งเลย ไม่มีการขยายออกหรือ หดเข้าของยูนิตเซลล์เลย งานวิจัยสามารถสรุปเบื้องต้นได้ว่า สามารถเตรียมวัสดุผสม หรือ วัสดุประกอบระหว่าง ผงผลึก BT และ SN ได้ทุกสัดส่วน ทุกสัดส่วนของ SN ที่เจือลงไปไม่ได้ทำให้เกิดสารละลายของแข็งขึ้น โดยข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่ได้จากระบบ BTO/SNO แสดงผลข้อมูลที่สุดคล้องกับวัสดุผสมในระบบ BNT-BT/SN อย่างไรก็ตามเป็นที่น่าสังเกตว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ BTO ที่บริเวณ $37-40^\circ$ ไม่ปรากฏการแตกออกของพีค ซึ่งเป็นเอกลักษณ์ของโครงสร้างเพอร์โรคอนด อย่างไรก็ตามผลการทดลองจำเป็นต้องดำเนินการทดสอบเพิ่มเติมอีก

4.8 โครงสร้างและสัญญาณวิทยาของวัสดุผสมเซรามิก – เซรามิก BTO-SNO

วัสดุผสมเซรามิก-เซรามิก BTO-SNO หลังจากตรวจสอบโครงสร้างผลึกแล้ว นำมาศึกษาสัญญาณวิทยาของโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อศึกษาการกระจายตัว การเข้ากัน และขนาดเกรนของวัสดุผสมที่เตรียมได้ โดยวิเคราะห์ภาพถ่าย SEM ในโหมด secondary electron สำหรับการพิจารณาการรูปร่างและขนาดของเกรนของวัสดุผสม และ backscattering electron mode สำหรับพิจารณาการกระจายตัวของเฟสทั้งสอง โดยสัญญาณวิทยาของวัสดุผสมแสดงดังรูปที่ 4.12

จากรูปที่ 4.12 แสดงภาพถ่าย SEM ในโหมดอิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ ที่กำลังขยาย 1K พบว่าวัสดุผสมระหว่าง แบเรียมไททานเนต ($BaTiO_3$) และสตรอนเทียมไนโอเบต ($Sr_2Nb_2O_7$) มีการจัดเรียงเกรนที่ค่อนข้างเป็นระเบียบมีความหนาแน่นต่ำกว่า วัสดุผสม BNT-BT/SNO พบรูพรุนที่เกิดขึ้นบ้างเล็กน้อยแต่มีขนาดใหญ่กว่าวัสดุผสม BNT-BT/SNO โดยที่สัดส่วน 95:5 ภาพ SEM แสดงการเชื่อมต่อกันของเกรนที่มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน ลักษณะเกรนเหมือนกัน ซึ่งคาดว่าจะเป็นเกรนของเฟสหลักคือ เฟสของ BT พบเฟสรอง SNO ชัดเจนมากกว่า วัสดุผสม BNT-BT/SNO และไม่ได้แสดงถึงเกรนของเฟสกระจายตัวมากอย่างมีนัยสำคัญ หรืออาจกล่าวได้ว่าไม่พบเฟสกระจายตัว SN ในสัดส่วนนี้ โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบกับวัสดุผสมในสัดส่วนองค์ประกอบที่มี SN เพิ่มสูงขึ้น เป็น 80:20 จะพบความแตกต่างของรูปร่างและความเข้มของเกรนอย่างชัดเจนมากขึ้น โดยพบว่า มีการกระจายตัวของเกรนที่มีความเข้มที่สีที่อ่อนกว่ากระจายตัวอยู่ในเฟสหลัก BT โดยผู้วิจัยเชื่อว่า เฟสที่เกิดการกระจายตัวที่เกิดขึ้นคือเฟสกระจายตัว SNO โดยปริมาณเฟสกระจายตัวที่มีสีอ่อนกว่าจะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณ SNO เพิ่มสูงขึ้น อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่าเฟส SNO มีลักษณะเกรนที่ใหญ่กว่าเฟส BNT-BT อย่างเห็นได้อย่างชัดเจน โดยมีขนาดอยู่ประมาณ 20-30 μm ข้อมูลที่พบสอดคล้องกับวัสดุผสม BNT-BT/SNO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 ภาพถ่าย SEM และ BSEM วัสดุผสม เซรามิก เซรามิก BTO/SNO ที่อัตราส่วนต่างๆ คือ 95/5 80/20 60/40

และเมื่อสัดส่วนของเฟสกระจายเพิ่มสูงขึ้นเป็น 80:20 จะพบเกรนของเฟสกระจาย SNO กระจายตัวผสมอยู่กับเกรนของเฟสหลัก BT อย่างสม่ำเสมอไม่เกาะกลุ่มกันและพบว่าเกรนของเฟสกระจายมีรูปร่างลักษณะเป็นหลายเหลี่ยมที่มีทั้งขนาดใหญ่และขนาดเล็กปะปนกันอยู่ จนกระทั่งเมื่อเมื่อสัดส่วนของเฟสกระจายเพิ่มสูงขึ้นเป็น 60:40 จะพบเกรนของเฟสกระจายตัวอยู่ในเฟสหลักอย่างสม่ำเสมอ ไม่เกาะกลุ่มกัน ซึ่งเกรนมีลักษณะหลายเหลี่ยมที่มีทั้งขนาดใหญ่และขนาดเล็กปะปนกันอยู่ แต่จะเห็นได้ว่าเกรนของเฟส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

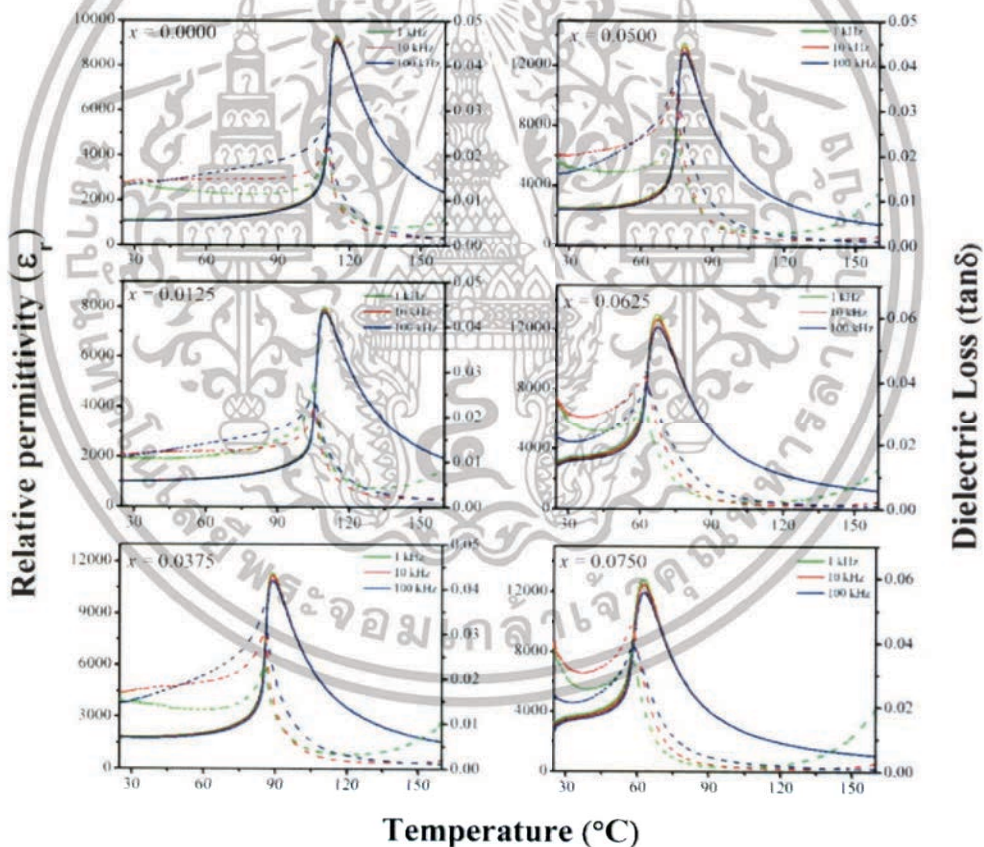
กระจายที่สัดส่วน 60:40 จะมีขนาดที่ใหญ่กว่าเกรนของเฟสกระจายที่สัดส่วน 80:20 เนื่องจากสัดส่วนที่มากกว่าทำให้เกรนมีจำนวนมากกว่าและขนาดใหญ่กว่า จากผลการทดลองเห็นว่าวัสดุผสมยังมีปริมาณรูพรุนอยู่พอสมควรและ จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณ SNO เพิ่มสูงขึ้นปริมาณรูพรุนก็เพิ่มสูงขึ้นเช่นเดียวกัน โดยการเพิ่มขึ้นของรูพรุนในวัสดุผสมอาจเกิดจากการที่เซรามิกทั้งสองชนิดมีอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่แตกต่างกัน โดยทั่วไป SNO สามารถเผาซินเตอร์ให้มีความหนาแน่นสูงที่ 1400 °C ในขณะที่ BT ใช้ อุณหภูมิซินเตอร์ที่ 1200-1350 °C ความแตกต่างกันของอุณหภูมิการเผาซินเตอร์นี้เองที่ทำให้วัสดุผสมมี อัตราการเติบโตของเกรนที่แตกต่างกัน และจะเห็นผลอย่างชัดเจนเมื่ออัตราส่วนของ SNO เพิ่มสูงขึ้น อย่างไรก็ตามเป็นที่น่าสังเกตว่า จากข้อมูลอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก กับข้อมูลที่ได้จากภาพถ่าย SEM มีความขัดแย้งกันเนื่องจาก เซรามิก BT ควรแสดงขนาดเกรนที่ใหญ่เนื่องจากมีอุณหภูมิซินเตอร์ที่ต่ำกว่า ในขณะที่เซรามิก SNO ควรจะมีขนาดเกรนที่เล็กเนื่องจากมีอุณหภูมิซินเตอร์ที่สูงกว่า อย่างไรก็ตามผลการทดลองเกิดความไม่สอดคล้องกัน อาจเนื่องมาจากผลผลิตทั้งสองไม่ได้เริ่มต้นที่ขนาดอนุภาคเท่ากัน

4.9 ผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกระบบ $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{BaSnO}_3$

ในระบบ $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{BaSnO}_3$ เซรามิกที่มีความหนาแน่นมากกว่า 94% นำมาตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก เพอร์โรอิเล็กทริก และเพียโซอิเล็กทริก จากรูปที่ 4.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกระบบ BCT – xBS โดยวัดที่ความถี่ $1 \cdot 10^5$ และ 100 KHz ซึ่งพิกไดอิเล็กทริกและการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีลักษณะกว้างเพียงเล็กน้อย จากผลการทดลองแสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ โดยการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเป็นการเปลี่ยนแปลงไม่เป็นเชิงเส้น ที่สัดส่วน $x = 0.0000$ ที่อุณหภูมิห้อง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าประมาณ 2800 และไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิถึง 95 °C เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นมากกว่า 95 °C ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และมีค่าสูงที่สุดที่ 9200 ที่อุณหภูมิ 115 °C และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นกว่านั้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเริ่มลดลงอย่างต่อเนื่อง โดยการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนี้ เกิดจากการที่เซรามิกเปลี่ยนเฟสนั่นเอง โดยจากผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่กล่าวมาข้างต้น พบว่า เซรามิกนี้มีเฟสเป็นเพอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบทอระโกนอล ดังนั้นอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่เกิดขึ้นจึงเป็นการเปลี่ยนเฟสจากเพอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบทอระโกนอลไปเป็นเฟสพาราอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก หรือเรียกว่า อุณหภูมิคูรี (T_c) นั่นเอง โดยเซรามิกจะเกิดการสูญเสียสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกหลังจากอุณหภูมินี้ เมื่อพิจารณาค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (Dielectric loss) แสดงพฤติกรรมที่สอดคล้องกันกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก โดยเปลี่ยนแปลงเพิ่มสูงขึ้นที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส จากนั้นเมื่อพิจารณาเซรามิกที่สัดส่วน $0.0125 \leq x \leq 0.0500$ พบว่า ลักษณะการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกเหมือนกันกับเซรามิกในสัดส่วน $x = 0.0000$ คือ พบการอุณหภูมิการเปลี่ยนจากเฟสเพอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบทอระโกนอลไปเป็นเฟสพาราอิเล็กทริกเพียงจุดเดียว แต่อย่างไรก็ตาม อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสกลับมีค่าต่ำลงเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ BSn เพิ่มสูงขึ้น โดยอุณหภูมิในการ

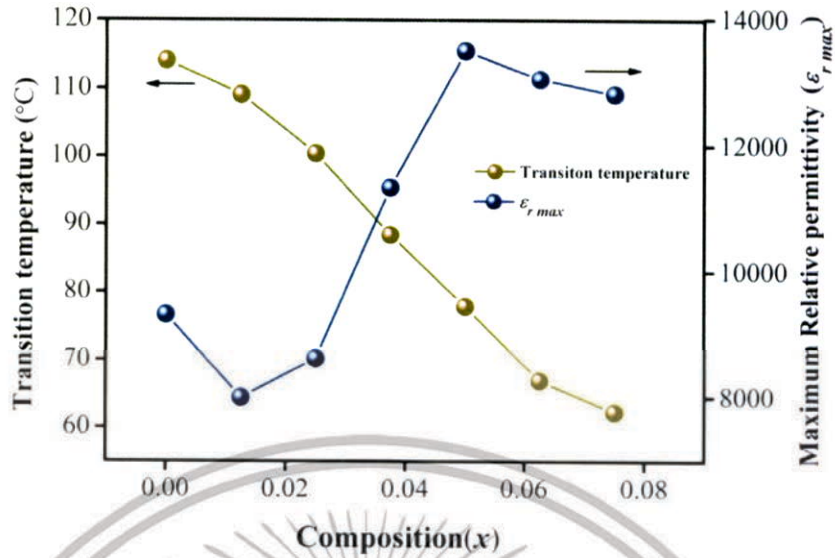
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เปลี่ยนตรวจพบที่ 115 109 100 88 และ 78 สำหรับเซรามิกที่สัดส่วน $x = 0.0000$ 0.0125 0.0250 0.0375 และ 0.0500 ตามลำดับ ดังแสดงดังรูปที่ 4.14 เมื่อปริมาณสัดส่วนองค์ประกอบของ BSn สูงขึ้น ($x = 0.0625$) เริ่มตรวจพบอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสสองช่วงอุณหภูมิอย่างชัดเจน คือ ที่อุณหภูมิ 26 และ 65 °C ซึ่งเป็นการเปลี่ยนเฟสจากเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเทตระโกนอล (T_{O-T}) และจากจากเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเทตระโกนอลไปเป็นเฟสพาราอิเล็กทริก (T_C) ตามลำดับ และสัดส่วนสุดท้ายที่ทำการเตรียม คือ $x = 0.0750$ ก็ยังคงพบอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสได้ 2 ช่วงอุณหภูมิ เหมือนกับเซรามิกที่สัดส่วน $x = 0.0625$ แต่อย่างไรก็ตาม อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส T_{O-T} มีค่าสูงขึ้น ซึ่งตรงกันข้ามกับ อุณหภูมิ T_C ที่มีค่าลดลง โดยอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสตรวจพบที่อุณหภูมิ 28 และ 61 °C ซึ่งช่วงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของ T_{O-T} และ T_C ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.14 โดยพบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบของ $x = 0.0625$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากที่สุด ประมาณ 13500



รูปที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกระบบ BCT - xBS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มากที่สุดกับสัดส่วนองค์ประกอบ x

นอกจากนี้ เมื่อพิจารณา ลักษณะการเปลี่ยนเฟสและผลของความถี่ที่มีผลต่อค่าไดอิเล็กทริก พบว่าที่เซรามิกสัดส่วน $x = 0.0000$ พิกไดอิเล็กทริกค่อนข้างแหลม (Shape peak) และผลของความถี่ที่มีต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีเพียงเล็กน้อย กล่าวคือ ทุกความถี่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกใกล้เคียงกัน ซึ่งพฤติกรรมนี้ชี้ให้เห็นว่า ลักษณะการเปลี่ยนเฟสเป็นแบบ First order phase transition อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณของ BSn เพิ่มมากขึ้น พบว่า ลักษณะการเปลี่ยนเฟสมีการเปลี่ยนแปลงไป คือ พิกมีลักษณะบาน (Broad peak) มากขึ้น และผลของความถี่ที่มีต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีมากขึ้นอย่างชัดเจน จะขึ้นอยู่กับความถี่ซึ่งตอบสนองใกล้เคียงกับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ซึ่งเป็นลักษณะการเปลี่ยนเฟสแบบแพร่ (Diffuse phase transition) โดยสามารถอธิบายการเปลี่ยนเฟสแบบแพร่จากความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิได้สมการนี้

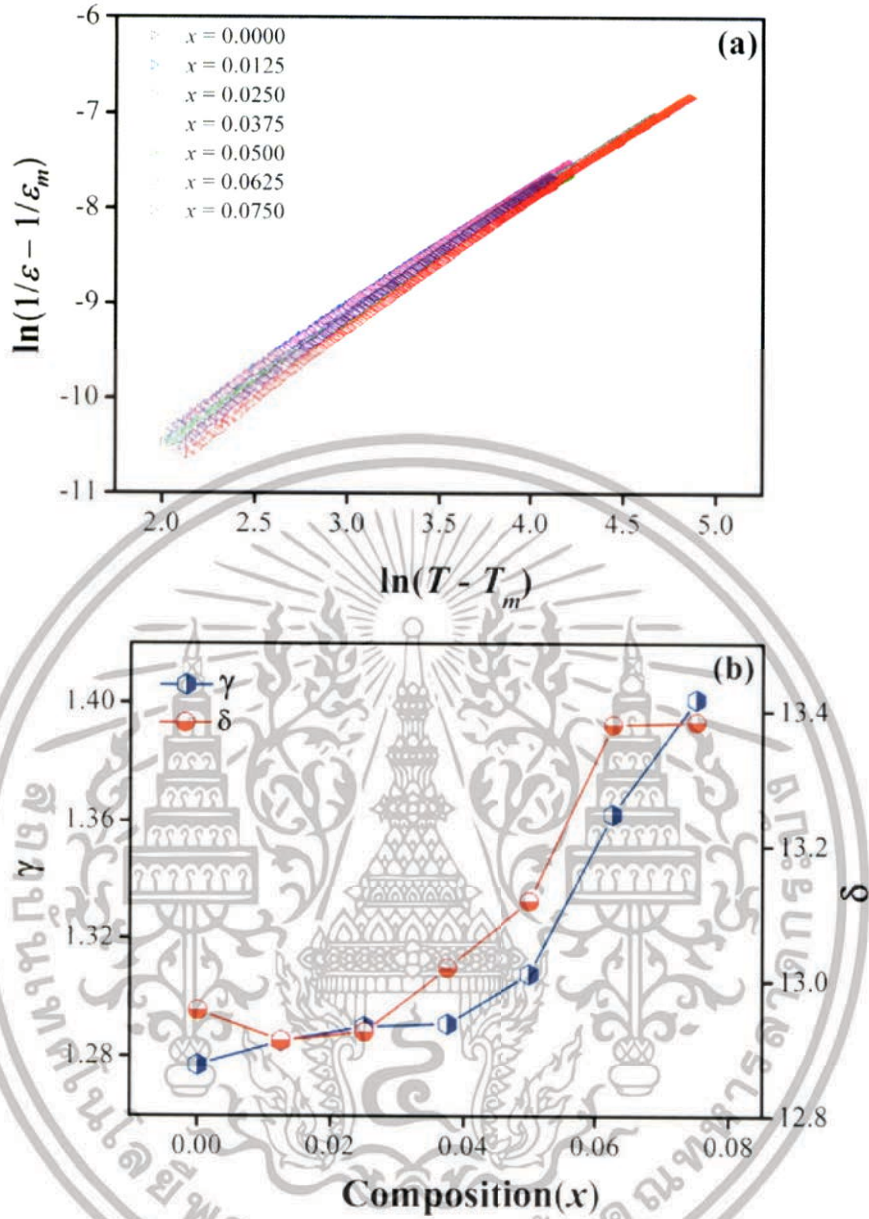
$$\frac{\epsilon}{\epsilon_m} = 1 + \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\delta^2} \quad (T > T_m) \quad (4.1)$$

เมื่อ ϵ_m คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มากที่สุดที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ϵ คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิ T ใดๆ γ เป็นพารามิเตอร์แสดงเอกลักษณ์ของการเปลี่ยนเฟส โดยจะมีค่าอยู่ในช่วง $1 \leq \gamma \leq 2$ โดยที่ค่า γ เข้าใกล้ 1 เซรามิกจะเกิดการเปลี่ยนเฟส เป็นไปตามกฎคูรี-ไวสส์แสดงว่าเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดา (Normal ferroelectric) และถ้าค่า γ เข้าใกล้ 2 แสดงว่าเป็นการเปลี่ยนเฟสเป็นแบบต่อเนื่อง (Diffuse phase transition) แสดงว่าเซรามิกเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ (Relaxor)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ferroelectric) สำหรับค่า δ เป็นค่าที่บ่งบอกถึงลักษณะของพีคไดอิเล็กทริกว่ามีลักษณะกว้างขึ้น โดยสามารถหาได้จากกราฟเส้นตรงที่พล็อตระหว่างระหว่าง $\ln(1/\epsilon' - 1/\epsilon_m)$ กับ $\ln(T - T_m)$ ที่ความถี่ 1 kHz ดังแสดงในรูปที่ 4.15(a) จากนั้น คำนวณหาค่า γ และ δ ของเซรามิกทุกสัดส่วนองค์ประกอบแสดงดังรูปที่ 4.15(b) เห็นได้ชัดว่าค่า δ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ x เพิ่มขึ้น ซึ่งจะเพิ่มขึ้นจาก $\delta = 12.96$ ที่ $x = 0.0000$ เป็น $\delta = 13.38$ ที่ $x = 0.0750$ และค่า γ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ x เพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยเพิ่มขึ้นจาก $\gamma = 1.28 - 1.40$ เมื่อ $x = 0.0000 - 0.0750$ ตามลำดับ การเพิ่มขึ้นของค่า γ และ δ เมื่อ BS เพิ่มขึ้นนั้น ชี้ให้เห็นว่าลักษณะการเปลี่ยนเฟสมีการเปลี่ยนแปลงจาก First order phase transition ซึ่งเป็นลักษณะของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดาไปเป็นการเปลี่ยนเฟสแบบต่อเนื่อง (Diffuse phase transition) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ (Relaxor ferroelectric) ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อปริมาณของ BSn เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ บริเวณที่ไม่มีขั้วในระดับนาโน (non polar nano regions) ในเซรามิกมีค่ามากขึ้น ทำให้เซรามิกมีความไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogenous) มากขึ้นในสารประกอบของ BCT ทำให้ในแต่ละบริเวณของเนื้อเซรามิกในระดับนาโนเมตรตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าและความถี่ที่ไม่เท่ากัน ส่งผลให้เกิดลักษณะการเปลี่ยนแปลงเฟสแบบต่อเนื่องนั่นเอง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงเฟสในลักษณะนี้สอดคล้องกับหลายงานวิจัยที่ผ่านมา ยกตัวอย่างเช่น เซรามิกในระบบ $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ และ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

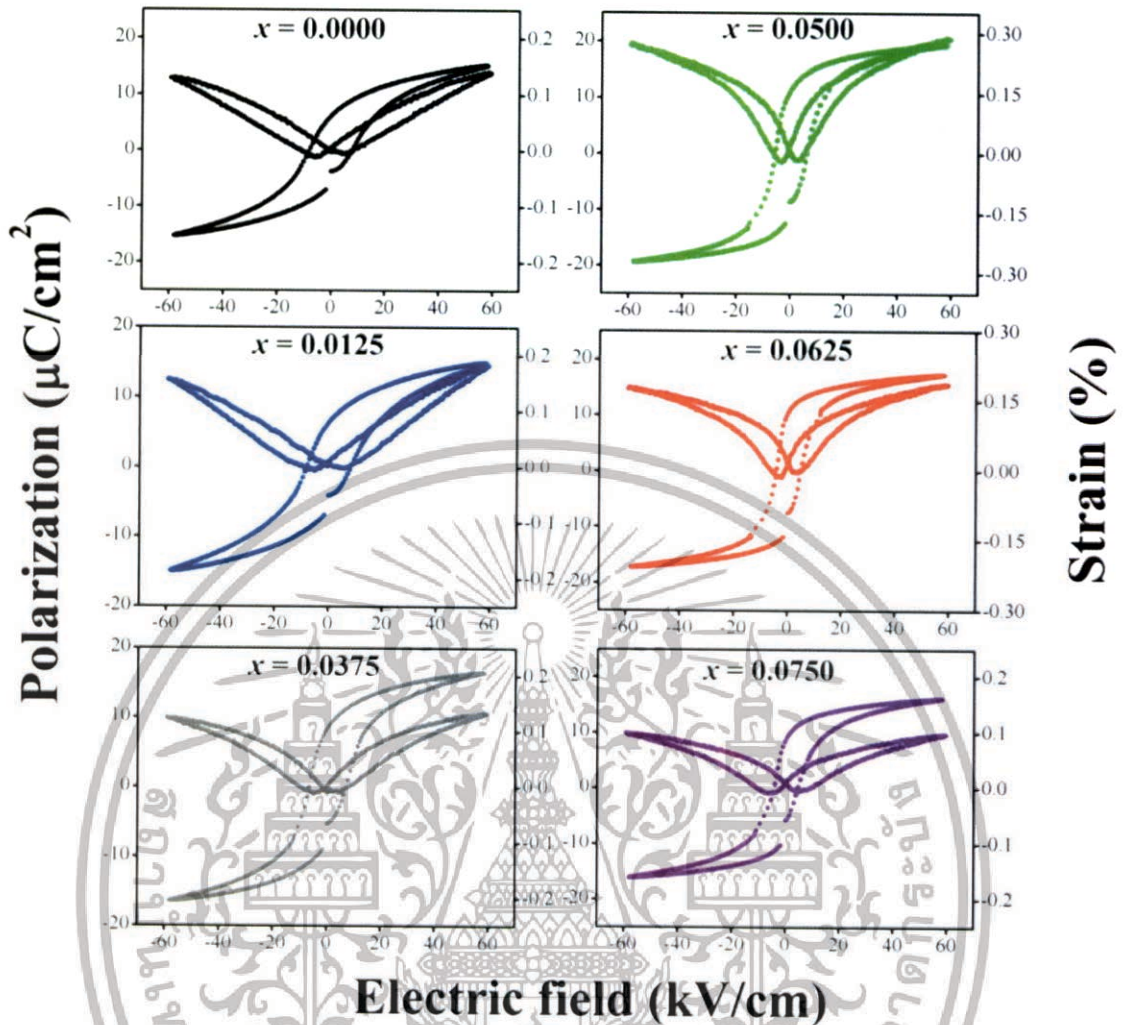


รูปที่ 4.15 (a) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ กับ $\ln(T - T_m)$ (b) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง γ และ δ กับสัดส่วนองค์ประกอบ x

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.10 ผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกระบบ $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{BaSnO}_3$

นำเซรามิกที่ได้ไปวัดสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก เพียโซอิเล็กทริก และค่าความเครียดภายใต้สนามไฟฟ้า จากรูปที่ 4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างวงฮีสเทอรีซิสและค่าความเครียดกับค่าสนามไฟฟ้าที่ให้สองทิศทางของเซรามิกในระบบ BCT - xBS โดยให้สนามไฟฟ้าภายนอกสูงสุดที่ 60 kV/cm ที่สภาวะอุณหภูมิห้อง จากรูป พบว่าทุกสัดส่วนองค์ประกอบนั้นเกิดวงฮีสเทอรีซิสอย่างสมบูรณ์ ซึ่งชี้ให้เห็นว่าเซรามิกที่เตรียมได้ทุกสัดส่วนองค์ประกอบมีวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก นอกจากนี้ยังพบว่า ค่าความเครียด (Strain) ภายใต้สนามไฟฟ้าภายนอกค่อนข้างสมมาตร จากนั้นทำการหาค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (P_r) ค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (E_C) ค่า $P_{sat}-P_r$ ดังแสดงในรูปที่ 4.18(a) ที่สัดส่วน $x = 0.0000$ พบว่า ค่าโพลาริเซชันคงเหลือค่อนข้างน้อย เท่ากับ $6.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ แต่อย่างไรก็ตาม ค่าสนามไฟฟ้าบังคับ มีค่าสูงถึง 8 kV/cm ทั้งนี้เนื่องจากเซรามิกในสัดส่วนนี้มีโครงสร้างแบบเทอร์โกนอล ซึ่งมีลักษณะโดเมนเป็นแบบ 90° และ 180° ทำให้ต้องใช้สนามไฟฟ้าค่อนข้างสูงเพื่อบังคับทิศทางของโพลาริเซชันนั่นเอง แต่อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณของ BSn เพิ่มขึ้น ค่าสนามไฟฟ้าบังคับก็จะลดลงเรื่อยๆ จนเหลือเพียง 4.5 kV/cm ที่เซรามิกสัดส่วน $x = 0.0750$ ทั้งนี้เนื่องจาก เมื่อปริมาณของ Bsn เพิ่มมากขึ้น ความเป็นเทอร์โกนอลของเซรามิกลดลงและมีแนวโน้มเข้าสู่บริเวณรอยต่อเฟส (Polymorphic phase boundary) ทำให้การบังคับทิศทางของโดเมนได้ง่ายขึ้นและใช้พลังงานน้อยลง ส่งผลให้ค่าสนามไฟฟ้าบังคับลดลงนั่นเอง นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาค่าโพลาริเซชันคงเหลือ พบว่า มีค่าสูงขึ้น เมื่อปริมาณของ BSn เพิ่มสูงขึ้น และตรวจพบค่ามากที่สุดที่ $x = 0.0500$ โดยมีค่า $P_r = 12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ทั้งนี้เนื่องจากบริเวณสัดส่วนดังกล่าวเป็นบริเวณรอยต่อเฟสระหว่างโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกและเทอร์โกนอลนั่นเอง ซึ่งสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ถ้า เซรามิกในสัดส่วนนี้เป็นบริเวณเฟสร่วมระหว่างโครงสร้างออร์โธโรมบิกและเทอร์โกนอล โดยการอยู่ร่วมกันของสองเฟสที่ได้กล่าวมาแล้วส่งผลให้ทิศทางการเกิดโพลาริเซชันเกิดได้หลากหลาย ซึ่งง่ายต่อการบังคับทิศทางของโพลาริเซชัน ส่งผลให้สมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกโดดเด่นขึ้นนั่นเอง หลังจากนั้นค่าโพลาริเซชันคงเหลือก็จะลดลงตามลำดับ

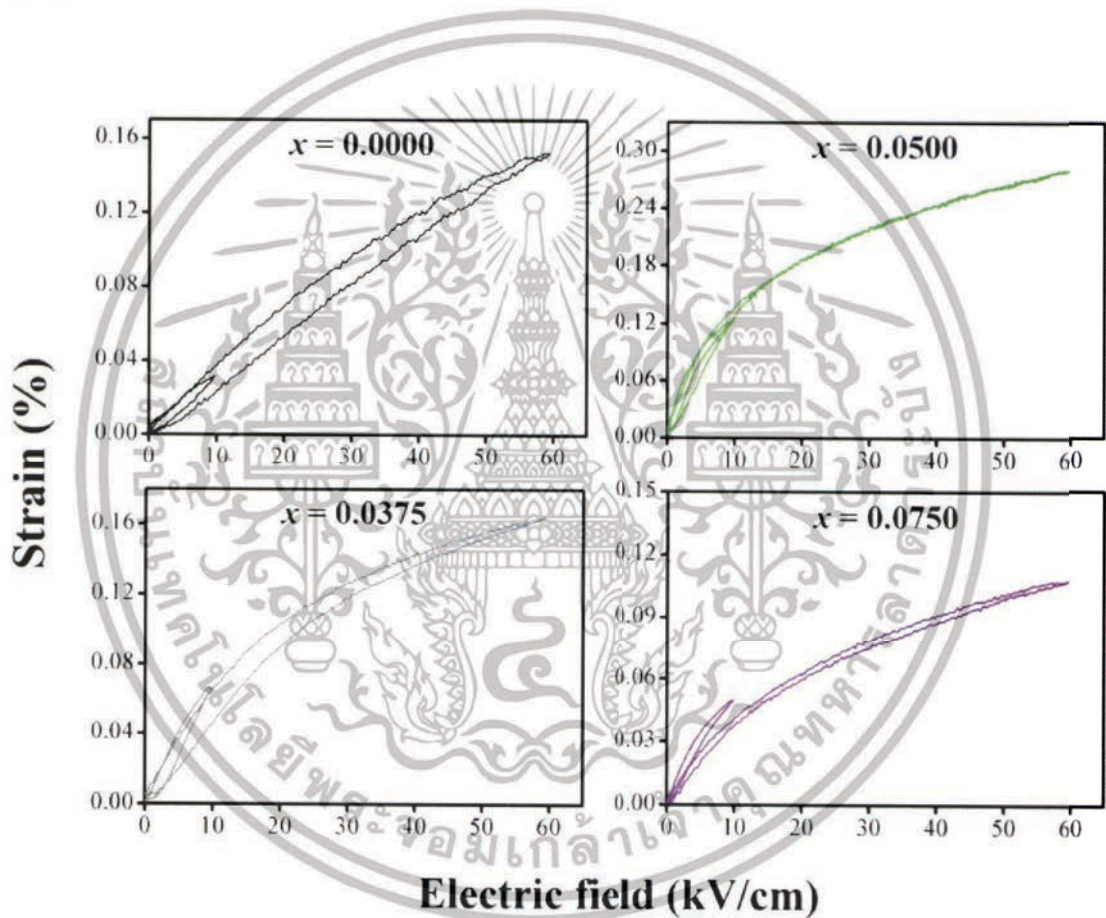


รูปที่ 4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างวงฮิสเทอรีซิสและค่าความเครียดกับค่าสนามไฟฟ้าที่ให้สองทิศทางของเซรามิกในระบบ BCT - xBS

นอกจากนี้ ยังได้ทำการวัดค่าความเครียดภายใต้สนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้ในทิศทางเดียวโดยใช้สนามไฟฟ้า 10 และ 60 kV/mm ของเซรามิกในระบบ BCT - xBS แสดงดังรูปที่ 4.17 จากรูป พบว่าค่าความเครียดจะเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ x มากขึ้นและมีค่าความเครียดมากที่สุดที่ $x = 0.0500$ หลังจากนั้นค่าความเครียดก็ได้น้อยลงเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ x มากขึ้น ซึ่งค่าความเครียดมากที่สุดประมาณ 0.3% เมื่อ $x = 0.0500$ ที่สนามไฟฟ้า 60 kV/mm จากนั้นได้การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ทางเพียโซอิเล็กทริกทางอ้อม (d_{33}^*) จากค่าความชันของกราฟความเครียดที่ได้ (S_{max}/E_{max}) และทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์ทางเพียโซอิเล็กทริกทางตรง (d_{33}) แสดงดังรูปที่ 4.18(b) และทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคู่ควบ (k_p) แสดงดังรูปที่ 4.17(c) พบว่า ทั้งค่า d_{33} d_{33}^* และ k_p มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน คือ มีค่ามากขึ้น ตามปริมาณของ BSn เพิ่มมากขึ้น และมีค่าสูงที่สุดที่เซรามิกสัดส่วน $x = 0.0500$ ซึ่งมีค่าประมาณ 469 pC/N 1335 pm/V ที่ 10 kV/cm และ 0.42 ตามลำดับ จากนั้น ค่า d_{33}^* และ k_p มี

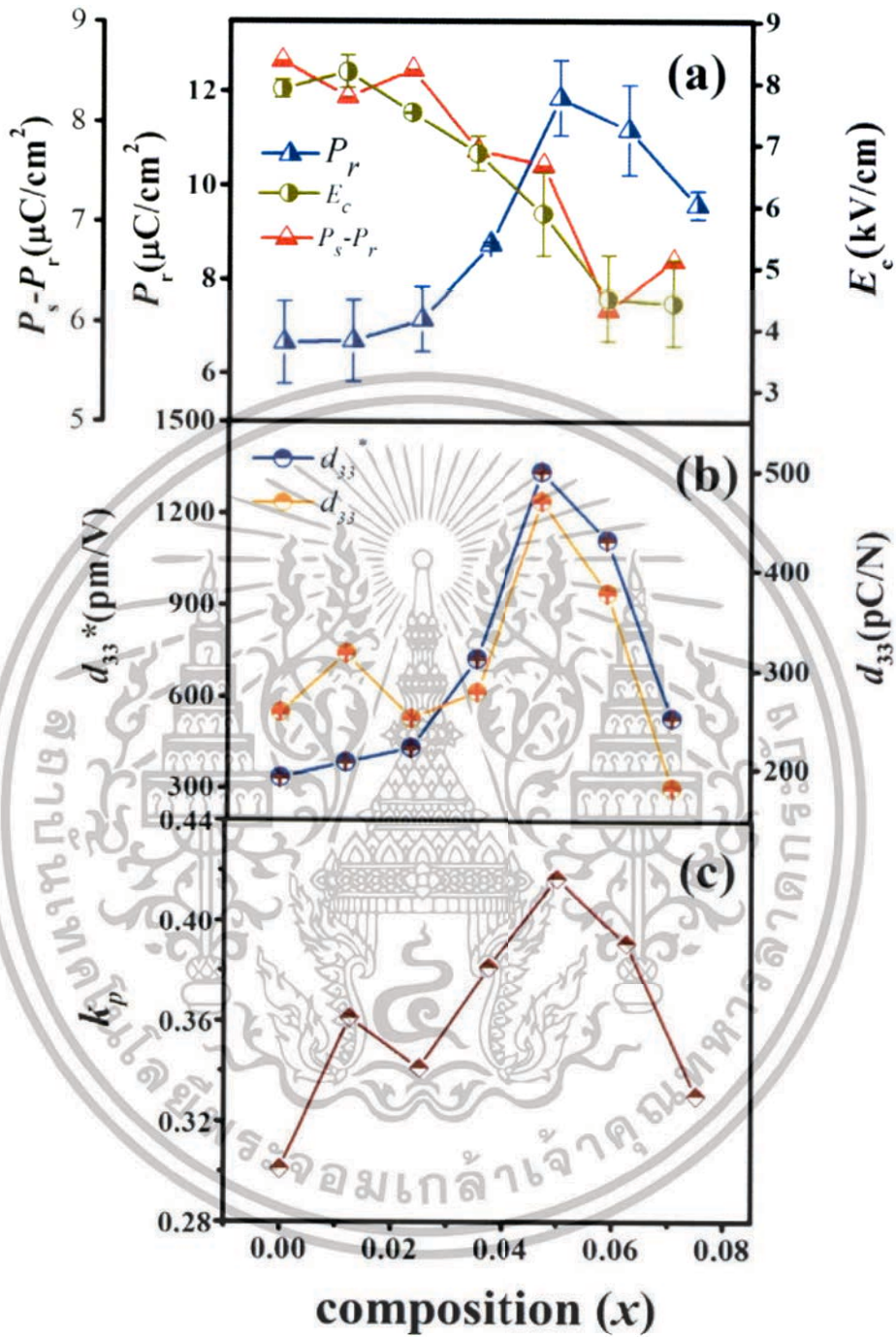
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แนวโน้มลดลงเรื่อยๆ สุดท้ายคงเหลือที่ 180 500 pm/V ที่ 10 kV/cm และ 0.34 ตามลำดับ สำหรับเซรามิกที่สัดส่วน $x = 0.0750$ จากการวัดสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกสามารถสรุปได้ว่า ที่เซรามิกสัดส่วน $x = 0.0500$ สมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากสัดส่วนดังกล่าวเป็นบริเวณรอยต่อเฟส ซึ่งเป็นบริเวณที่มีการอยู่ร่วมกันของเฟสออร์โธโรมบิกและเททราโกนอล ส่งผลให้ทิศทางการเกิดโพลาริเซชันเกิดขึ้นได้หลากหลาย ซึ่งง่ายต่อการบังคับทิศทางของโพลาริเซชัน ส่งผลให้สมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกโดดเด่นขึ้นนั่นเอง ดังนั้นเซรามิกที่สัดส่วนดังกล่าวจึงเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกต่อไปในอนาคต



รูปที่ 4.17 แสดงค่าความเครียดกับสนามไฟฟ้าที่ให้ในทิศทางเดียวโดยใช้สนามไฟฟ้า 10 และ 60 kV/mm ของเซรามิกในระบบ BCT - xBS

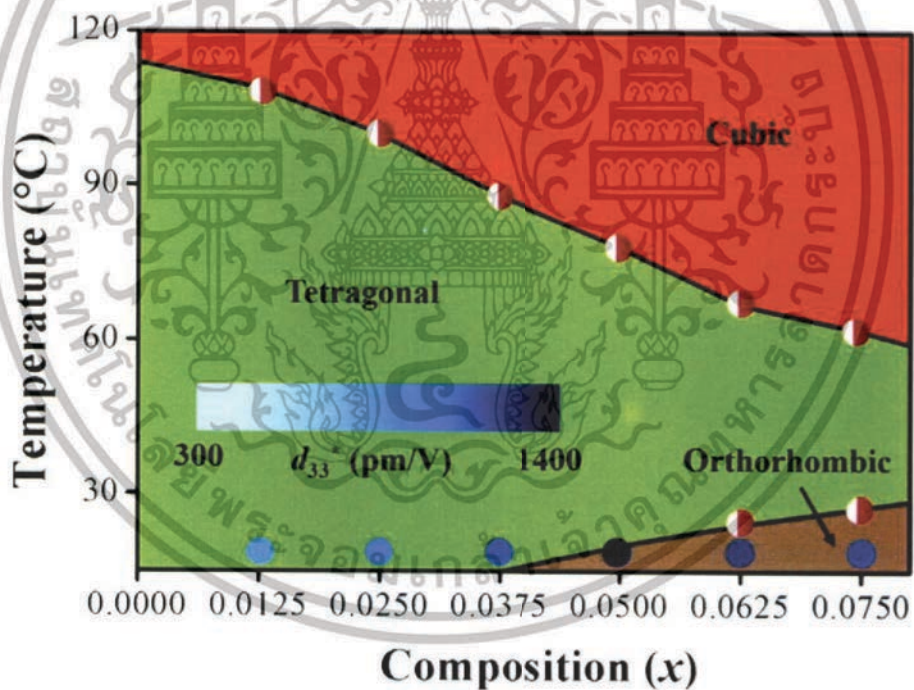
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.18 (a) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (P_r) ค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (E_c) ค่า $P_{sat}-P_r$ (b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ความเครียด (d_{33}^*) และค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) (c) ค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคู่ควบกับสัดส่วนองค์ประกอบ x

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ข้อมูลรามานและสมบัติทางไดอิเล็กทริก สามารถนำเสนอ เฟสไดอะแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบและอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของระบบ BCT – xBS ได้แสดงดังรูปที่ 4.19 ซึ่งในเฟสไดอะแกรมนี้มีการตรวจพบ 3 เฟสที่เป็นไปได้ของสารระบบ BCT – xBS คือ เฟสพาราอเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก ซึ่งตรวจพบได้ในช่วงบริเวณที่มีอุณหภูมิสูง เฟสเฟอร์โรอเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเทตระโกนอลและออร์โธโรมบิก ซึ่งเมื่ออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเทตระโกนอลเป็นเฟสพาราอเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบคิวบิกมีลดลงเป็นเส้นตรงจาก 114°C ที่ $x = 0.0000$ เป็น 62°C ที่ $x = 0.0750$ โดยที่อุณหภูมิห้อง เซรามิกที่ $0.0000 \leq x \leq 0.0375$ จะมีโครงสร้างแบบเทตระโกนอลและเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปเป็นแบบออร์โธโรมบิกที่ $x > 0.0500$ โดยที่ $x = 0.0500$ จะเป็นบริเวณรอยต่อเฟส (Polymorphic phase boundary) ของโครงสร้างเทตระโกนอลและออร์โธโรมบิก ซึ่งเป็นเซรามิกที่มีสมบัติทางเพียโซอเล็กทริกและเฟอร์โรอเล็กทริกที่โดดเด่นที่สุดนั่นเอง



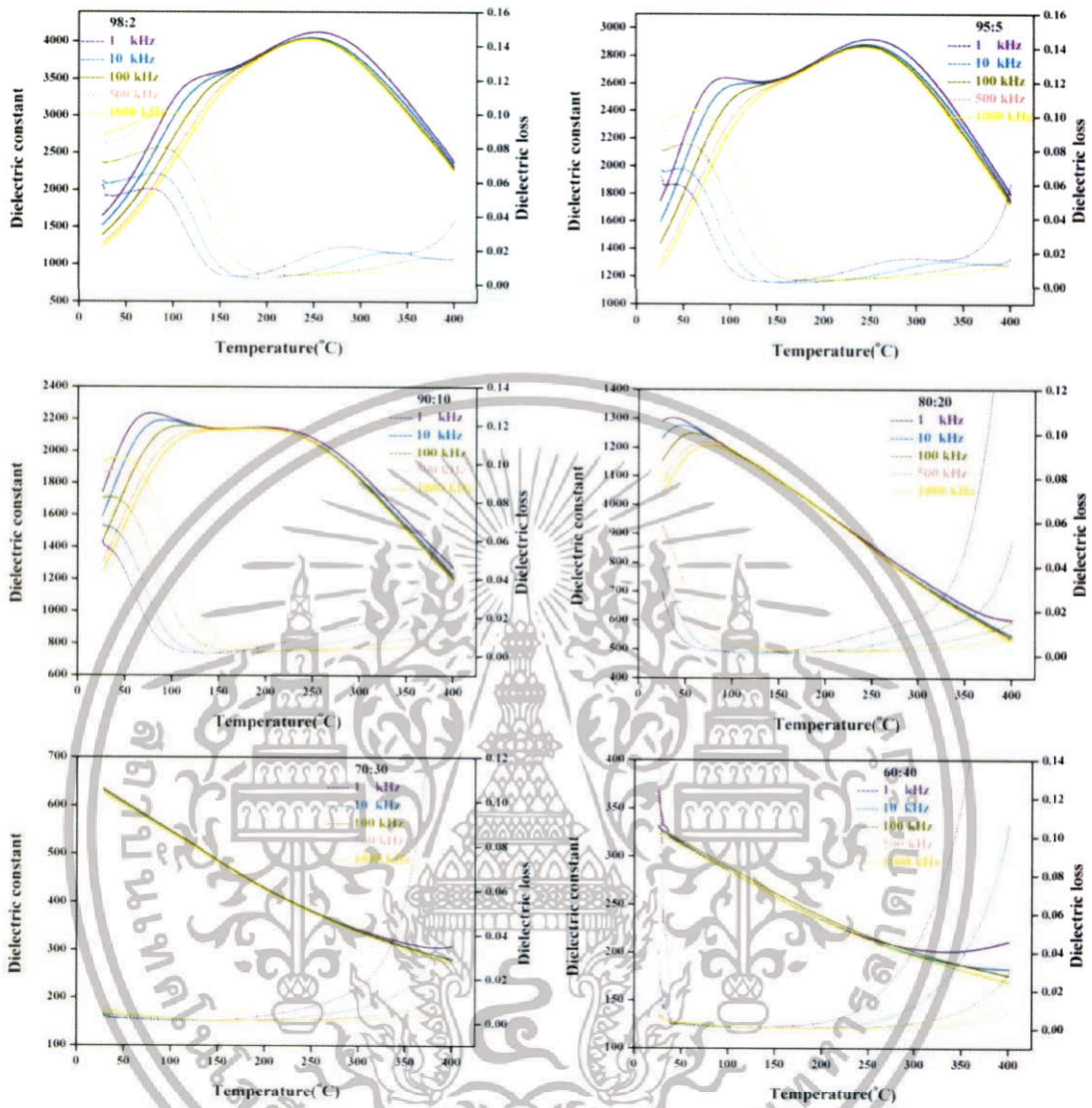
รูปที่ 4.19 เฟสไดอะแกรมของระบบ $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{BaSnO}_3$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.11 ผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกระบบ BNT-BT/SNO

ได้ทำการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบวัสดุผสม BNT-BT:SNO ในช่วงอุณหภูมิ 25 – 400 °C ที่ความถี่ 1 10 100 500 และ 1000 kHz แสดงดังรูปที่ 4.20 จากรูปเมื่อพิจารณาวัสดุผสม BNT-BT:SNO สัดส่วน 98:2 พบว่า พีกไดอิเล็กทริกที่ได้มีลักษณะปาน (Broad peak) และความถี่มีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างชัดเจน โดยในสัดส่วนนี้สามารถตรวจพบการเปลี่ยนแปลงได้ สองช่วงอุณหภูมิ คือ ที่อุณหภูมิประมาณ 117 และ 255 °C โดยเป็นการเปลี่ยนแปลงการเกิดโพลาริเซชันของเซรามิก หรือที่เรียกว่า อุณหภูมิตโพลาริเซชัน และการเปลี่ยนแปลงจากเฟสเพอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสปาราอิเล็กทริก ตามลำดับ โดยค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกก็มีแนวโน้มไปในลักษณะเดียวกันกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก นอกจากนี้ยังพบว่า ความถี่มีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างชัดเจน โดยเฉพาะในช่วงอุณหภูมิตโพลาริเซชัน ทั้งนี้เนื่องมาจากความเป็นวัสดุผสม ทำให้เนื้อเซรามิกมีความไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ส่งผลให้แต่ละบริเวณมีการตอบสนองต่อความถี่ของสนามไฟฟ้าได้ไม่เท่ากัน ทำให้พีกไดอิเล็กทริกที่ได้มีลักษณะปาน และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นอยู่กับความถี่นั่นเอง โดยที่ความถี่ 1kHz พบว่าที่อุณหภูมิตโพลาริเซชันมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 3447.1 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเท่ากับ 0.0555 และมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดเท่ากับ 4125.4 ที่อุณหภูมิคูรี ซึ่งมีและมีการสูญเสียไดอิเล็กทริกเท่ากับ 0.0219 ซึ่งเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลง ส่วนค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย เมื่อสัดส่วนของเฟสกระจายเพิ่มสูงขึ้นเป็น 95:5 และ 90:10 พบว่าลักษณะการเปลี่ยนเฟสยังคงเหมือนเซรามิกผสมสัดส่วน 98:2 คือตรวจพบการเปลี่ยนแปลงอยู่สองช่วงอุณหภูมิ อย่างไรก็ตาม อุณหภูมิตโพลาริเซชันและอุณหภูมิคูรีมีค่าลดลง โดยอุณหภูมิตโพลาริเซชันมีค่าประมาณ 89 และ 74 °C และอุณหภูมิคูรีมีค่าประมาณ 250 และ 240 °C ตามลำดับ ยิ่งไปกว่านั้น ยังพบว่าความถี่ของสนามไฟฟ้ามีผลต่อค่าไดอิเล็กทริกมากขึ้น ตามปริมาณของ SNO ที่เจือเข้าไป ทั้งนี้เนื่องมาจากปริมาณของ SNO ที่เจือเข้าไปทำให้ความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของเซรามิกมีมากขึ้นนั่นเอง สุดท้ายไม่สามารถตรวจพบอุณหภูมิคูรีได้ตั้งแต่เซรามิกผสมตั้งแต่สัดส่วน 80:20 ขึ้นไป อย่างไรก็ตามที่สัดส่วน 80:20 ยังคงพบอุณหภูมิตโพลาริเซชันซึ่งมีค่าลดลงกว่าสัดส่วนที่กล่าวมา โดยมีค่าอุณหภูมิประมาณ 35 °C และเมื่อสัดส่วนของเฟสกระจายเพิ่มเป็น 70:30 และ 60:40 ไม่พบอุณหภูมิตโพลาริเซชันและอุณหภูมิคูรีแล้วทั้งสองสัดส่วน ซึ่งคาดว่าช่วงอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงทั้งสองช่วงลดต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง สุดท้ายโครงสร้างของเซรามิกวัสดุผสมจะมีเฟสเป็นพาราอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก ทั้งนี้เนื่องมาจากปริมาณของ SNO มีมากขึ้น และเข้าไปทำลายโครงสร้างหลักของ BNT-BT ทำให้โครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลงไปเป็นเฟสปาราอิเล็กทริกในที่สุดในช่วงสัดส่วนที่มากกว่า 80:20 นั่นเอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

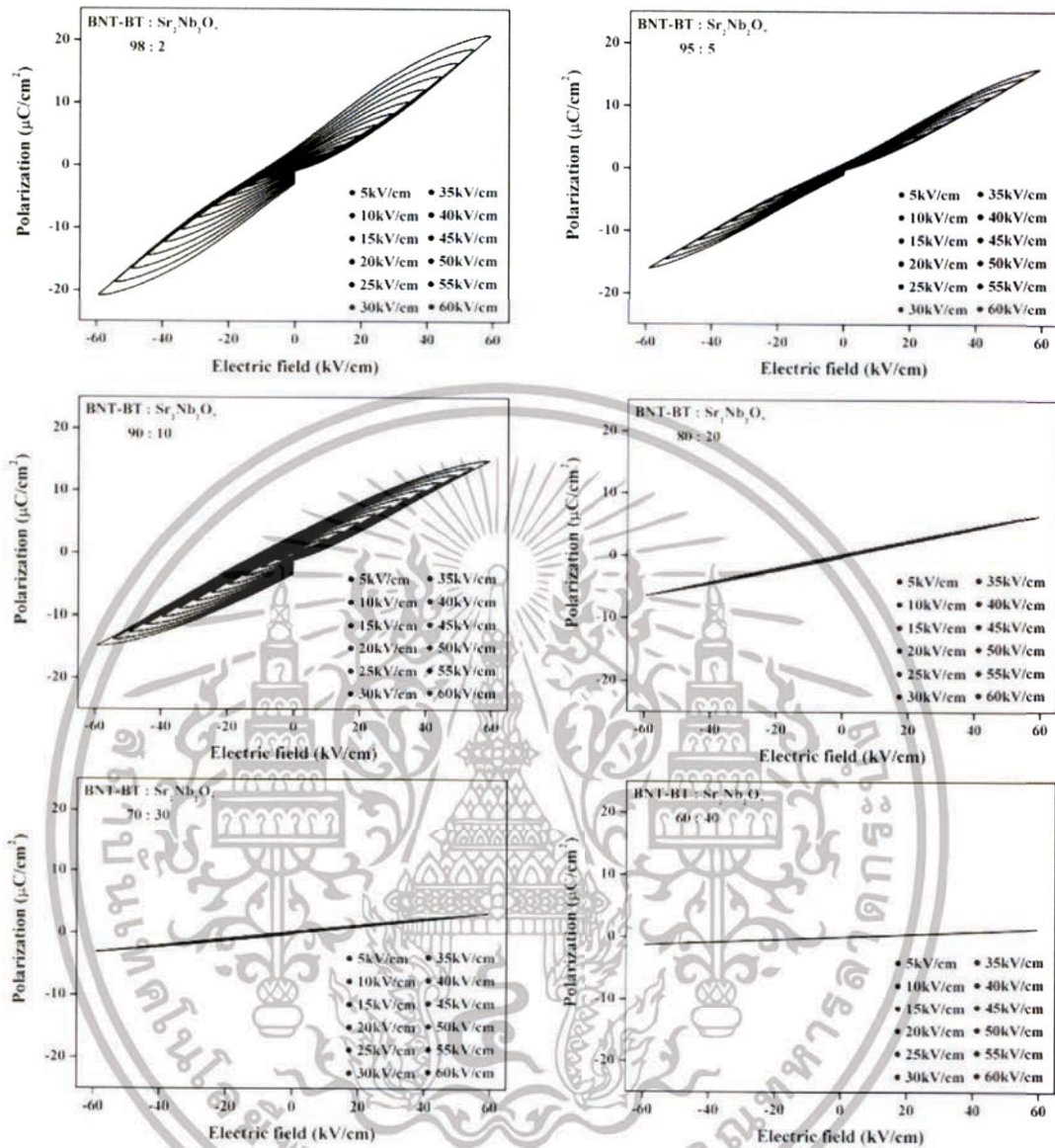


รูปที่ 4.20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของสัดส่วนต่างๆ ของวัสดุผสมระหว่างบิสมัซโซเดียมไททาเนต แบเรียมไททาเนต ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$) และสตรอนเทียมไนโอเบต ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.12 ผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกระบบ BNT-BT/SNO

นำเซรามิกผสม BNT-BT:SNO ที่เตรียมได้ไปวัดสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง โดยให้สนามไฟฟ้าภายนอกสูงสุด ที่ 5 – 60 kV/cm แสดงดังรูปที่ 21 เมื่อพิจารณา วัสดุผสม BNT-BT:SNO ที่สัดส่วน 98:2 พบว่า เมื่อเราให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่ 5 kV/cm พบว่า เริ่มมีการเกิดเป็นวงวนฮีสเทอรีซิสเกิดขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม วงวนฮีสเทอรีซิสที่ได้มีขนาดเล็ก และไม่เกิดเป็นค่าโพลาริเซชันคงเหลือได้ ทั้งนี้เนื่องจากสนามไฟฟ้าที่ให้มามีค่าน้อยเกินไป และไม่เพียงพอต่อการทำให้โดเมนเกิดการจัดเรียงตัวตามสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป และเมื่อทำการเพิ่มสนามไฟฟ้าเข้าไปมากขึ้น พบว่า ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (P_r) ของวัสดุมีค่าเพิ่มขึ้นตามอย่างมีนัยสำคัญ โดยที่สนามไฟฟ้าที่ 60 kV/cm พบว่าวัสดุผสม BNT-BT:SNO ที่สัดส่วน 98:2 มีค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (P_r) เท่ากับ $20.77 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ เมื่อลดสนามไฟฟ้าลง ค่าโพลาริเซชันก็จะลดลงตามไปด้วยจนเมื่อค่าสนามไฟฟ้าเท่ากับศูนย์จะพบว่าวัสดุผสมมีค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (P_r) เท่ากับ $2.17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาค่าโพลาริเซชันคงเหลือที่มีค่าน้อย และลักษณะของวงวนฮีสเทอรีซิส พบว่า การเกิดวงวนฮีสเทอรีซิสยังไม่สมบูรณ์เนื่องจากสนามไฟฟ้าที่ให้ยังไม่เพียงพอ และเมื่อปริมาณของ SNO เพิ่มขึ้น เป็น 95:5 และ 90:10 พบว่า วงวนฮีสเทอรีซิสที่ได้มีลักษณะแคบลง (Slim loop) ซึ่งแสดงให้เห็นถึง ความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกของวัสดุมีค่าลดลง เมื่อปริมาณของ SNO เพิ่มขึ้น จนกระทั่งที่เซรามิกผสมที่สัดส่วน 80:20 ขึ้นไป ลักษณะของกราฟที่ได้เป็นเส้นตรง ไม่ปรากฏวงวนฮีสเทอรีซิสเกิดขึ้น ซึ่งให้เห็นว่าในช่วงสัดส่วนนี้ วัสดุไม่มีสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่เป็นลักษณะของเฟสพาราอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบคิวบิกอย่างเด่นชัด จากผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับข้อมูลทางไดอิเล็กทริกที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น กล่าวคือ เซรามิกผสมที่สัดส่วน 80:20 ขึ้นไป ไม่สามารถตรวจพบอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสได้ เนื่องจากอุณหภูมิดังกล่าวลดต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ทำให้เซรามิกผสมในสัดส่วนดังกล่าวมีเฟสพาราอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบคิวบิกที่อุณหภูมิห้องนั่นเอง

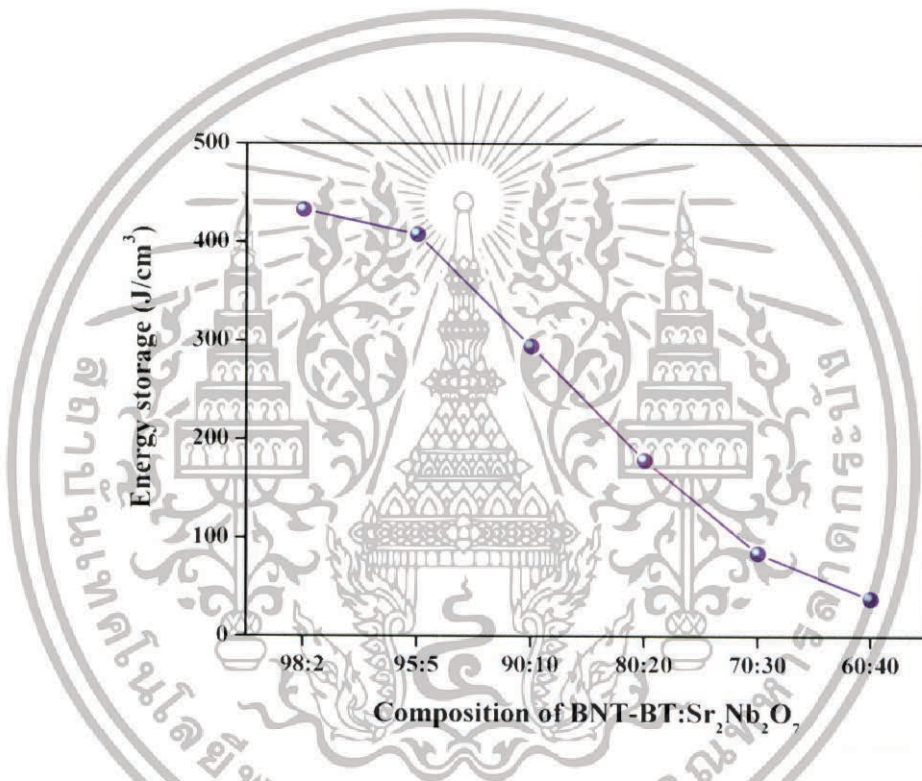


รูปที่ 4.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันและค่าสนามไฟฟ้าของวัสดุผสมระหว่าง บิสมัทไซด์เอมโททานเนต แบเรียมโททานเนต ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$) และสตรอนเทียมไนโอเบต ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$)

จากวงวนฮีสเทอรีซิส สามารถนำไปคำนวณหาค่ากักเก็บพลังงาน (Energy storage) และ ค่าสูญเสียพลังงาน (Energy loss) ได้ ดังแสดงดังรูปที่ 22 และ 23 ตามลำดับ โดยค่าการกักเก็บพลังงานสามารถคำนวณได้จากพื้นที่ที่อยู่เหนือกราฟวงวนฮีสเทอรีซิส และค่าการสูญเสียพลังงานสามารถหาได้จากพื้นที่ภายในวงวนฮีสเทอรีซิส เมื่อพิจารณาเซรามิกผสมที่สัดส่วน 98 : 2 พบว่ามีค่าการกักเก็บพลังงานสูงถึง $440 \text{ J}/\text{cm}^3$ และเป็นสัดส่วนที่มีค่าการกักเก็บพลังงานสูงที่สุดสำหรับ

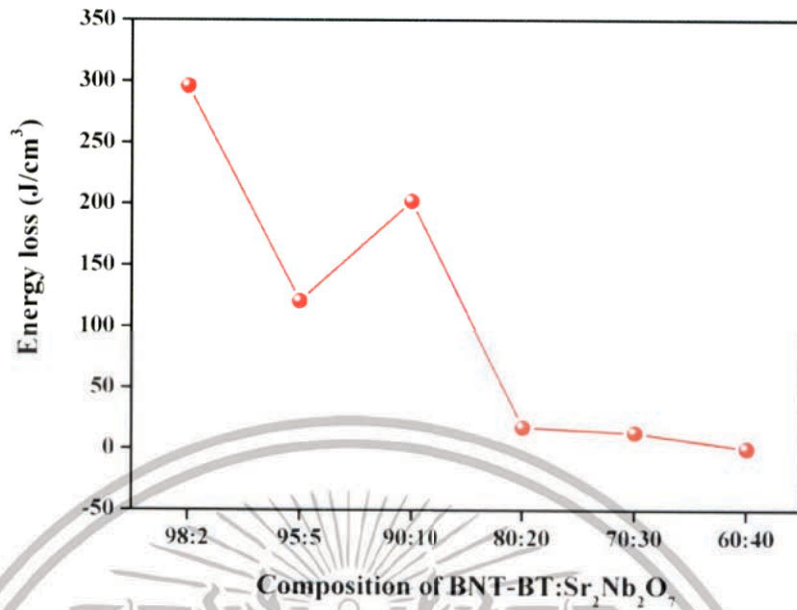
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เซรามิกผสมในระบบนี้ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาค่าการสูญเสียพลังงานกลับพบว่า มีค่าสูงถึง 290 J/cm^3 ดังนั้น เซรามิกสัดส่วนนี้จึงไม่เหมาะแก่การนำไปทำตัวกักเก็บพลังงาน เมื่อพิจารณา เซรามิกผสมสัดส่วนอื่น พบว่า เมื่อปริมาณของ SNO เพิ่มมากขึ้น ถึงแม้ค่าการกักเก็บพลังงานจะมี ค่าลดลง แต่ค่าการสูญเสียพลังงานก็มีค่าลดลงเช่นเดียวกัน โดยที่เซรามิกที่สัดส่วน 80:20 70:30 และ 60:40 มีค่าการสูญเสียพลังงานเพียง 10 7 และ 5 J/cm^3 เท่านั้น ดังนั้นเมื่อพิจารณา องค์ประกอบทั้งหมด พบว่า เซรามิกผสมที่เหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุกักเก็บ พลังงาน คือ เซรามิกผสมที่สัดส่วน 80:20 ซึ่งมีค่าการกักเก็บพลังงานสูงถึง 180 J/cm^3 และมีค่า การสูญเสียพลังงานเพียง 10 J/cm^3



รูปที่ 4.22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานกักเก็บกับสัดส่วนของวัสดุผสมระหว่าง บิสมัซโซเดียมไททาเนต แบเรียมไททาเนต ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$) และ สตรอนเทียมไนโอเบต ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานสูญเสียกับสัดส่วนของวัสดุผสมระหว่าง บิสมส์เซเดียมไททาเนต แบริยมไททาเนต ($\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$) และ สตรอนเทียมไนโอเบต ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ดำเนินการเตรียมวัสดุประกอบไร้สารตะกั่วชนิดเซรามิก-เซรามิกสำหรับประยุกต์ใช้งานที่อุณหภูมิสูง โดย ได้ทำการเตรียมสารในระบบ BNT-BT BT BZT-BSn และ $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ จากนั้นทำการเตรียมวัสดุประกอบไร้สารตะกั่วเซรามิก-เซรามิก ในระบบ BNT-BT/SN และ BT-SN โดยผลการทดลองทั้งหมดสามารถสรุปได้ดังนี้

5.1 การเตรียมสารประกอบ $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 (BNT-BT) เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมวัสดุประกอบ

ทำการเตรียมผงผลึก BNT-BT มีสัดส่วนองค์ประกอบเป็น 0.4BNT-0.6BT ซึ่งเป็นสัดส่วนที่เป็นเฟสรวม (MPB) ของสารระบบนี้ โดยเป็นสัดส่วนที่มีสมบัติทางเพอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่น โดยผงผลึก BNT-BT สามารถเตรียมด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากนั้นนำไปทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่า ผงผลึก BNT-BT ที่ทำการเตรียมมีความบริสุทธิ์สูง สำหรับโครงสร้างของผลึกที่ได้ยังไม่ชัดเจนนัก เนื่องจากการตรวจวัดเป็นการดำเนินการจากผงผลึก ไม่ใช่การตรวจวัดจากชิ้นงานที่เป็นเซรามิก ส่งผลให้การสังเกตเห็นเฟสไม่ชัดเจนเท่าที่ควร แต่จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า สัดส่วนองค์ประกอบที่ทำการเตรียมนี้ จะเกิดเฟสรวมระหว่าง รัมโบฮัยดรอล และ แบบเพทระโกบอล อย่างไรก็ตาม ผงผลึกที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง ไม่ตรวจพบเฟสแปลกปลอม ดังนั้นจึงเป็นผงผลึกที่เหมาะสมในการนำไปเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมวัสดุประกอบต่อไป

5.2 การเตรียมสารประกอบ $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (SNO) เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมวัสดุประกอบ

ผงผลึก $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (SNO) ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง สามารถยืนยันความบริสุทธิ์ได้ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าผงผลึกที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง โดยผงผลึกมีโครงสร้างผลึกแบบออร์ทอโรมบิก มีแลตทิซพารามิเตอร์ $a = 3.933 \text{ \AA}$ $b = 26.72 \text{ \AA}$ $c = 5.683 \text{ \AA}$ มี S.G. Cmc21(36) ซึ่งจะใช้ผงผลึกนี้สำหรับดำเนินการเตรียมวัสดุประกอบเซรามิก-เซรามิกต่อไป

5.3 การเตรียมสารประกอบ BaTiO_3 (BTO) เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมวัสดุประกอบ

ผงผลึก BTO ที่มีความบริสุทธิ์สูงที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมเป็นวัสดุประกอบ ได้ทำการเตรียมด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง สามารถยืนยันความบริสุทธิ์ได้ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และรามาน โดยผงผลึก BTO ที่เตรียมได้ มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกบอล (tetragonal crystal structure) ตามไฟล์ข้อมูลมาตรฐาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Crystallographic Information หมายเลข 73643 และมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ $a=b$ เท่ากับ 3.9987(2) และ c เท่ากับ 4.0321(17) Å ซึ่งเป็นผลึกที่เหมาะสมในการนำไปเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมวัสดุประกอบต่อไป

5.4 สารประกอบในระบบ $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{BaSnO}_3$ (BCT-xBS)

ผลึกในระบบ BCT-xBS ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และดำเนินการอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์เพื่อให้เป็นเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงได้โดยการเผาซินเตอร์แบบทั่วไป โดยเซรามิกที่ได้ทำการตรวจสอบเอกลักษณ์เฟสโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์รามาน และสมบัติทางไดอิเล็กทริก พบว่า ผลึกที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูงทุกสัดส่วนองค์ประกอบที่ทำการเตรียม โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.0000 \leq x \leq 0.0375$ มีโครงสร้างผลึกเทตระโกนอล และที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.0500 \leq x \leq 0.0750$ มีโครงสร้างอโรธอมบิก โดยสามารถตรวจพบบริเวณรอยต่อเฟสได้ที่ $x = 0.0500$ ซึ่งเป็นเฟสร่วมกันระหว่างโครงสร้างเทตระโกนอลกับอโรธอมบิก และเมื่อนำไปวัดสมบัติทางเพอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริก พบว่า ที่สัดส่วน $x = 0.0500$ แสดงสมบัติทางไฟฟ้าดังกล่าวได้โดดเด่นที่สุด ($P_r = 12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $d_{33} = 469 \text{ pC}/\text{N}$, $d_{33}^* = 1335 \text{ pm}/\text{V}$ ที่ $10 \text{ kV}/\text{cm}$ และ $k_p = 0.42$)

5.5 วัสดุประกอบเซรามิก-เซรามิกในระบบ $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT) กับ $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (SNO)

การเตรียมวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกแบบเซรามิก-เซรามิก ในระบบ $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT) กับเซรามิกในระบบ $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (SNO) ซึ่งผลึกของทั้ง 2 ระบบสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง หลังจากนั้นเตรียมผสม โดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่าง BNT-BT:SNO เป็น 98:2 95:5 90:10 80:20 70:30 และ 60:40 ตามลำดับ จากนั้นนำวัสดุผสมที่เตรียมได้ทั้งหมดไปทำการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี จากผลการทดสอบสามารถยืนยันได้ว่าผสมเตรียมได้มีความบริสุทธิ์โดยปราศจากเฟสแปลกปลอมอื่นเจือปน สารประกอบ BNT-BT และ SN แยกเฟสกันอยู่อย่างชัดเจนเกิดการฟอร์มโครงสร้างแบบวัสดุผสมทั้งหมด ไม่มีการเกิดสารละลายของแข็งเลย ไม่มีการขยายออกหรือ หดเข้าของยูนิตเซลล์เลย นอกจากนี้ยังสามารถยืนยันถึงการเกิดเฟสผสมได้โดยการตรวจสอบจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ในโหมดอิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ พบว่า มีสองเฟสที่มีลักษณะแตกต่างกันทั้งรูปร่างและความเข้มของสีอย่างชัดเจนกระจายอยู่ทั่วชิ้นงานในลักษณะที่เป็นวัสดุประกอบ โดยพบว่า มีการกระจายตัวของเกรนที่มีความเข้มที่สีที่อ่อนกว่ากระจายตัวอยู่ในเฟสหลัก BNT-BT โดยเฟสที่เกิดการกระจายตัวที่เกิดขึ้นคือเฟสกระจายตัว SNO โดยปริมาณเฟสกระจายตัวที่มีสีอ่อนกว่าจะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณ SNO เพิ่มสูงขึ้น งานวิจัยสามารถสรุปได้ว่าสามารถเตรียมวัสดุผสม หรือ วัสดุประกอบระหว่าง ผลึก BNT-BT และ SN ได้ทุกสัดส่วน ทุกสัดส่วนของ SN ที่เจือลงไปไม่ได้ทำให้เกิดสารละลายของแข็งขึ้น จากนั้นนำเซรามิกที่ได้ไปวัดสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ริก เพื่อนำไปคำนวณหาค่ากักเก็บพลังงาน (Energy storage) และ ค่าสูญเสียพลังงาน (Energy loss) ได้ พบว่า เซรามิกประกอบที่เหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุกักเก็บพลังงาน คือ เซรามิกประกอบที่ สัดส่วน 80:20 ซึ่งมีค่าการกักเก็บพลังงานสูงถึง 180 J/cm^3 และมีค่าการสูญเสียพลังงานเพียง 10 J/cm^3

5.6 วัสดุประกอบเซรามิก-เซรามิกในระบบ BaTiO_3 (BTO) กับ $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (SNO)

การเตรียมวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกแบบเซรามิก-เซรามิก ระหว่างสารในระบบ BaTiO_3 (BTO) กับ เซรามิกในระบบ $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (SNO) ซึ่งผลผลิตของทั้ง 2 ระบบสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิบัติการสถานะของแข็ง หลังจากนั้นเตรียมเป็นเซรามิกประกอบ โดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่าง BTO:SNO เป็น 98:2 95:5 90:10 80:20 70:30 และ 60:40 ตามลำดับ นำเซรามิกประกอบที่เตรียมได้ ไปทำการตรวจสอบ เอกลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี จากผลการทดสอบ สามารถยืนยันได้ว่าผสมเตรียมได้มีความบริสุทธิ์โดยปราศจากเฟสแปลกปลอมอื่นเจือปน โดยที่อุณหภูมิ 1100°C สารประกอบ BT และ SN แยกเฟสกันอยู่อย่างชัดเจนเกิดการฟอร์มโครงสร้างแบบวัสดุผสม ทั้งหมด ไม่มีการเกิดสารละลายของแข็งเลย ไม่มีการขยายออกหรือ หดเข้าของยูนิตเซลล์เลย

นอกจากนี้ยังสามารถยืนยันถึงการเกิดเฟสผสมได้โดยการตรวจสอบจากกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ในโหมดคืออิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ พบว่า มีสองเฟสที่มีลักษณะ แตกต่างกันทั้งรูปร่างและความเข้มของสีอย่างชัดเจนกระจายอยู่ทั่วชิ้นงานในลักษณะที่เป็นวัสดุประกอบ โดยพบว่า มีการกระจายตัวของเกรนที่มีความเข้มที่สีที่อ่อนกว่ากระจายตัวอยู่ในเฟสหลัก BT โดยเฟสที่เกิด การกระจายตัวที่เพิ่มขึ้นคือเฟสกระจายตัว SNO โดยปริมาณเฟสกระจายตัวที่มีสีอ่อนกว่าจะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อ ปริมาณ SNO เพิ่มสูงขึ้น อย่างไรก็ตามยังพบว่าเซรามิกประกอบที่ได้ยังมีปริมาณรูพรุนอยู่พอสมควรและ จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณ SNO เพิ่มสูงขึ้นปริมาณรูพรุนก็เพิ่มสูงขึ้นเช่นเดียวกัน โดยการเพิ่มขึ้นของรูพรุนใน วัสดุผสมอาจเกิดจากการที่เซรามิกทั้งสองชนิดมีอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่แตกต่างกัน โดยทั่วไป SNO สามารถเผาซินเตอร์ให้มีความหนาแน่นสูงที่ 1400°C ในขณะที่ BT ใช้อุณหภูมิซินเตอร์ที่ $1200\text{-}1350^\circ\text{C}$ ความแตกต่างกันของอุณหภูมิการเผาซินเตอร์นี้เองที่ทำให้วัสดุผสมมีอัตราการเติบโตของเกรนที่แตกต่างกัน และจะเห็นผลอย่างชัดเจนเมื่ออัตราส่วนของ SNO เพิ่มสูงขึ้น งานวิจัยสามารถสรุปได้ว่า สามารถเตรียม วัสดุผสม หรือ วัสดุประกอบระหว่าง ผงผลึก BT และ SN ได้ทุกสัดส่วน ทุกสัดส่วนของ SN ที่เจือลงไป ไม่ได้ทำให้เกิดสารละลายของแข็งขึ้น โดยข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากระบบ BTO/SNO แสดงผลข้อมูลที่สุดคล้องกับวัสดุผสมในระบบ BNT-BT/SNO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

OUTPUT โครงการ

1. นำเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 1 เรื่อง

- 1) Jitkasem Mayamae and Naratip Vittayakorn “High piezoelectric response in the lead free $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{BaSnO}_3$ solid solution” the Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-10) Taipei, Taiwan, December 4-7, 2016. (Poster Presentation)

2. ตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 3 บทความ

- 1) Wanwisa Janbua, Theerachai Bongkarn, Taras Kolodiaznyy and Naratip Vittayakorn “High piezoelectric response and polymorphic phase region in the lead-free piezoelectric $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-BaSnO}_3$ ternary system” (2017) RSC Advances, 7 (48), pp. 30166-30176. Cited 1 time Impact Factor 2016: 3.108 Quartile in Category: Q1
- 2) Jitkasem Mayamae, Wanwilai Vittayakorn, Usa Sukkha, Theerachai Bongkarn, Rangson Muanghlua and Naratip “High piezoelectric response in lead free $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{BaSnO}_3$ solid solution” (2017) Ceramics International, 43, pp. S121-S128. Impact Factor 2016: 2.986 Quartile in Category: Q1
- 3) Nopsiri Chaiyo, David P. Cann and Naratip Vittayakorn “Lead-free $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ ceramics within the polymorphic phase region exhibiting large, fatigue-free piezoelectric strains” (2017) Materials and Design, 133, pp. 109-121. Impact Factor 2016: 4.364 Quartile in Category: Q1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] P.K. Panda, Review: Environmental friendly lead-free piezoelectric materials, *Journal of Materials Science* 44(19) (2009) 5049-5062.
- [2] J. Rödel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E.M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, Perspective on the development of lead-free piezoceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 92(6) (2009) 1153-1177.
- [3] T. Takenaka, H. Nagata, Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 25(12 SPEC. ISS.) (2005) 2693-2700.
- [4] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, Lead-free piezoceramics, *Nature* 432(7013) (2004) 84-87.
- [5] W. Liu, X. Ren, Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics, *Physical Review Letters* 103(25) (2009) 257602.
- [6] T. Takenaka, Bismuth-based piezoelectric ceramics, *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications* 2008, pp. 103-130.
- [7] E. Ringgaard, T. Wurlitzer, Lead-free piezoceramics based on alkali niobates, *Journal of the European Ceramic Society* 25(12 SPEC. ISS.) (2005) 2701-2706.
- [8] J. Zhang, Z. Pan, F.-F. Guo, W.-C. Liu, H. Ning, Y.B. Chen, M.-H. Lu, B. Yang, J. Chen, S.-T. Zhang, X. Xing, J. Rödel, W. Cao, Y.-F. Chen, Semiconductor/relaxor 0-3 type composites without thermal depolarization in Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-based lead-free piezoceramics, *Nat Commun* 6 (2015).
- [9] E. Cross, Lead-free at last, *Nature* 432(7013) (2004) 24-25.
- [10] M.D. Maeder, D. Damjanovic, N. Setter, Lead free piezoelectric materials, *Journal of Electroceramics* 13(1-3) (2004) 385-392.
- [11] S. Priya, S. Nahm, *Lead-Free Piezoelectrics*, Springer 2011.
- [12] B. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Elsevier Science 2012.
- [13] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Krainik, *Sov. Phys.—Solid State* 2 (1961) 2651.
- [14] S.O. Leontsev, R.E. Eitel, Progress in engineering high strain lead-free piezoelectric ceramics, *Science and Technology of Advanced Materials* 11(4) (2010).
- [15] T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma, Current developments and prospective of lead-free piezoelectric ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics* 47(5 PART 2) (2008) 3787-3801.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [16] Y. Hiruma, Y. Imai, Y. Watanabe, H. Nagata, T. Takenaka, Large electrostrain near the phase transition temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ ferroelectric ceramics, *Applied Physics Letters* 92(26) (2008).



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PIA45	Ferroelectric Hysteresis Behaviors of 0-3 Lead Magnesium Niobate Zirconate Titanate-Portland Cement Composites	0352	ARNON CHAIPANICH	Chiang Mai University
PIA46	New route development on KNN-based ceramics with Sodium Niobate	0357	Chavalit Suksri	Chiang Mai University
PIA47	Study on the Generating Efficiency According to the Shape of the Cantilever-type Piezoelectric Generator	0362	Ho-ik Jun	Changwon National University
PIA48	Ubiquitous Piezoelectric Energy Harvester for Wireless Sensor Power	0366	Seong-su Jeong	Changwon National University
PIA49	Effects of MnO ₂ on Properties of SiO ₂ -Doped Ba _{0.9} Ca _{0.1} Ti _{0.9} Sn _{0.1} (Hf _{0.1} O) ₂ Lead-Free Ceramics for Linear Motor Applications	0370	Cheng-Che Tsai	Tung Fang Design Institute
PIA50	XANES Spectra, Electrical and Magnetic Properties of Fe-doped Sr ₂ (Ni,Mn)O ₆ Double Perovskite	0409	Anurak Prasakhetragarn	University of Phayao
PIA51	Local Structure and Evolution of Phase Transition in Bi _{1-x} Na _x (La _{1-y} Ti _y) ₂ O ₇ -BaTiO ₃ Lead-Free Materials	0413	Thanit Saisopa	Suraneeraj University of Technology
PIA52	Electrical and Structural properties of lead-free (1-x)BaCe _{0.7} Ti _x O ₃ -xBaZr _{0.3} Ti _x O ₃ solid solutions	0419	Chatchai Kruca-In	Chiang Mai Rajabhat University
PIA53	Physical and Piezoelectric Properties of Ceramic in the (K _{1-x} Na _x)NbO ₃ -BiZn _{0.5} Ti _{0.5} O ₉ -PbTiO ₃ System	0420	Jiradateak Dechawattikul	University of Phayao
PIA54	Effect of CeO ₂ on Dielectric, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Lead-Free (Bi _{1-x} Na _x)TiO ₃ Ceramics	0429	Pamu Dobbidi	Indian Institute of Technology Guwahati
PIA55	Ultrathin Yttrium-doped Hafnium Oxide Films Fabricated by Chemical Solution Deposition	0432	Seoulyung Kim	Chung-Ang University
PIA56	Hydrothermal Synthesis of Ferroelectric BaTiO ₃ Nanoparticles and Their Sunlight-driven Photocatalytic Activity	0435	Minghao Jin	Chung-Ang University
PIA57	The effect of some transition metal oxides on the physical properties of K _{0.5} Na _{0.5} Nb _{0.5} Ta _{0.5} O ₉ ceramics	0458	Yong Soo Kim	University of Ulsan
PIA58	Investigation of Finite Size Scaling for Dielectric Properties by using Monte Carlo Simulation in Ferroelectric System	0461	Se-Hun Kim	Jeju National University
PIA59	Effect of BZT content on phase formation of (1-x)Bi _{0.5} K _{0.5} Li _{0.5} x(BZT) ceramics synthesized via solid-state combustion method	0464	Sasiporn Prasertpachai	Naresuan University
PIA60	Effect of two-stage sintering process on structural evolution, microstructure development, electrical and magnetic properties of Mg _{0.2} Zn _{0.8} (Fe _{0.2} -Ba _{0.8} -Sr _{0.2})TiO ₃	0475	AURAWAN RITTIDECH	MAHASARAKHAM UNIVERSITY
PIA61	Influence of processing parameter on structure and dielectric properties of ferroelectric BST ceramics prepared by isbind method	0479	T HANAWAT KLAYTAE	Pibulsongkram Rajabhat University
PIA62	Influence of Zr doping on piezoelectric properties and phase transition behavior of lead-free Ba _{0.9} (Na _{0.1} K _{0.1}) _{0.1} (La _{0.1} Ti _{0.1}) ₂ O ₇ piezoelectric ceramics	0481	PICHITCHAI BUTNOI	Chiang Mai University
PIA63	Fabrication of (1-x)BaZr _{0.3} Ti _x O ₃ -x(Ba _{0.7} Ca _{0.3})TiO ₃ Ceramics Saving Energy by Molten-salt Synthetic Method	0482	Rattiphorn - Sengae	Pibulsongkram Rajabhat University
PIA64	Effect of Firing Temperatures on Electric and Magnetic Properties of BNT-BCTZ-BFCO Piezo Ceramics Synthesized by the Solid State Combustion	0483	Chittakorn Korpithom	Naresuan University
PIA65	Structure Evolution, Microstructure and Electrical Response in KNENS Piezo-Ceramics Modified with (Ba _{0.7} Ca _{0.3})TiO ₃ -Zr _{0.2} O ₂ Prepared via the Solid-State Combustion Technique	0484	Chittakorn Korpithom	Naresuan University
PIA66	Microstructural Design and Properties of PMNT Crystal-embedded Barium Calcium Zirconium Titanate Ceramics	0487	Pisoporn Jaimesong	Chiangmai University
PIA67	Dielectric and ferroelectric properties of Bi(Mg _{0.2} Zr _{0.8})TiO ₉ Modified BiFeO ₃ -BaTiO ₃ Ceramics	0492	RIZWAN AHMED MALLIS	Changwon National University
PIA68	Effect of Bi excess on the piezoelectric properties of (0.97Bi _{0.97} Fe _{0.03}) _{0.4} Ba _{0.6} TiO ₃ Ceramics	0498	Jae-Hyeop Lee	Changwon National University
PIA69	Synthesis and Characterization of SrTiO ₃ Ceramics Prepared by Solid-state Reaction Hybrid Method	0508	Sarawan Thonsumrit	Naresuan University
PIA70	Electrical Properties of BiFeO ₃ Ceramics	0511	JeongWook WOO	Changwon National University
PIA71	Effects of donor and acceptor dopants inBiNT-based lead-free piezoceramics on electrical properties and domain structure	0524	De Long Huang	National Taiwan University of Science and Technology
PIA72	Investigation into Deformation of Ultrashort-Pulse Laser Irradiation for AlN-based Ceramics Based on Dynamical Theory of Thermoelectricity	0528	B. C. Chen	Buddhist Dalin Tzu Chi General Hospital
PIA73	High- and low-signal mechanical properties of (Bi _{1-x} Na _x)TiO ₃ -SrTiO ₃ ceramics	0532	Seung-Ho Lim	Korea Electronics Technology Institute
PIA74	Novel LiTaO ₃ -Modified BiFeO ₃ -BaTiO ₃ piezoceramics for actuator applications	0536	Jae-Hi Akarap	Changwon National University
PIA75	Phase Transition and Electrical Behavior in Cobalt Oxide Doped Ba _{0.9} (Na _{0.1} K _{0.1}) _{0.1} TiO ₇ Piezoelectric Ceramics	0557	Jeerapong Panitadee	Chiang Mai Rajabhat University
PIA76	Low Temperature Sintering of CaO-added (Bi _{1-x} Na _x)TiO ₃ -SrTiO ₃ -BiFeO ₃ Ferroelectric Piezoelectric Ceramics	0560	Jae-Shan Lee	University of Ulsan
PIA77	Electromechanical Strain and Dielectric Properties in The Strain-Induced Excess (Bi _{1-x} Na _x)TiO ₃ -SrTiO ₃ Lead-free Relaxor Ceramics	0591	Jae-Shan Lee	University of Ulsan
PIA78	Enhancement of Electric-Field-Induced Strain in Bi-Based Lead-Free Ferroelectric Relaxor Ceramic Composites Using High Energy Ball Milling Process	0592	Jae-Shan Lee	University of Ulsan
PIA79	Giant electrostrictive effects of NaNbO ₃ /BaTiO ₃ based lead-free relaxor ferroelectric ceramics	0596	Jian Fu	Hefei University of Technology
PIA80	Enhanced energy harvesting performance of two tandem PZT harvesters with cylinder wake in flowing water	0622	Ruomeng	Harbin Institute of Technology
PIA81	Improved dielectric temperature stability of 0.7Ba _{0.3} (Ti _{0.95} Sn _{0.05}) _{0.9} (Bi _{0.1}) _{0.1} TiO ₃ with LiBa _{0.5} Nb _{0.5} O ₃ addition	0627	Monteng Yao	Shaanxi University of Science and Technology
PIA82	Effect of Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ Content on the TC Range and Dielectric Properties of SrTiO ₃ Ceramics	0715	Chenwei Cui	Shaanxi University of Science and Technology
PIA83	Up-conversion Luminescence, Ferroelectric and Temperature Sensing Properties in Er-doped Bi ₂ Ti ₂ W ₂ O ₁₂ Ferroelectric Ceramics	0192	Yang Zhang	Tongji University
PIA84	Sandwich type orthogonal-bending combination vibration excitations	0118	Xiaohu Yang	Harbin Institute of Technology
PIA85	Microstructure and electrical properties of fine grained (K _{1-x} Na _x)NbO ₃ lead-free piezoelectric ceramic prepared via hot-press sintering	0193	Xiao-ming Chen	Shaanxi Normal University
PIA86	Enhanced Resistivity Impact on the Magnetoelectric Properties of Di-phase Multiferroic BaTiO ₃ -BaFe ₂ Mn ₂ O ₁₀ Composites	0185	Ziyao Gao	Shaanxi University of Science and Technology
PIA87	Multiferroic Properties of Tungsten Bronze Ba ₂ FeNb ₂ O ₁₀ , Prepared by Microwave Hydrothermal Method	0227	Yu-Jia Xiao	Shaanxi University of Science and Technology
PIA88	Influence of Mn-doping on the ferroelectric and diffusion phase transition behavior of (Ba _{1-x} Ca _x) _{0.9} (Zr _{0.1} Ti _{0.9}) ₂ O ₇ ceramics	0275	Yan-Ping Jiang	Guangdong University of Technology
PIA89	A Longitudinal-torsional Composite Ultrasonic Vibrator with Thread Grooves	0524	Shen Liu	Harbin Institute of Technology
PIA90	Enhanced Ferroelectric and Piezoelectric Property of La _{0.5} Ba _{0.5} (1-x)FeO ₃ Ceramics with the Stable Rhombohedral Structure	0249	Yongping Pu	Shaanxi University of Science and Technology

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Session B: Dielectric Ceramics for Electronic Devices

Organizer Prof. Heli JANTUNEN
University Oulu (FINLAND)

5th Dec. Monday

Poster no.	Topic	Paper NO.	Corresponding author	Institution
PIB01	Transparent barium titanate glass ceramic nanocomposites: Fabrication and properties	0071	Wilawan Leerakul	Rajamangala University of Technology Phra Nakhon
PIB02	Enhanced Temperature Stability of Ba(Fe _{1-x} Nb _x)O ₃ /SiO ₂ Core-shell Structured Ceramics	0166	Chun Wang	Shaanxi University of Science and Technology
PIB03	Structure and Dielectric Properties of Bi _{1-x} ZnNb _x O ₇ Ceramics Doped with Ru and Mo	0170	Shihua Ding	Xihua University
PIB04	Dielectric Properties of BZN Ceramics Doped with Ca ²⁺ in A/B-sites	0172	Yong Peng	Xihua University
PIB05	Improvement of Giant Dielectric Properties of Al and Mg doped-La _{1-x} Sr _x NiO ₃ Ceramics by a Glycine Nitrate Process	0177	Prasit Thongbai	Khon Kaen University
PIB06	Mechanism of high dielectric performance in Ba(Fe _{1-x} Ta _x)O ₃ /poly(vinylidene fluoride) composites	0186	Zhuo Wang	Shaanxi University of Science and Technology
PIB07	Ultra High Dielectric Permittivity in Nanosized-La _{1-x} Sr _x NiO ₃ /Poly(vinylidene fluoride) Composites	0188	Keerati Meeporn	Khon Kaen University
PIB08	Enhanced dielectric properties of Ag doped CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ ceramics	0194	Ji-Won Lee	Chung-Ang University
PIB09	Effect of Li and Bi Co-doping and Sintering Temperature to Dielectric Properties of PLZT 96/4/3 Ceramics	0218	Apichart Limpchaisanti	Chiang Mai University
PIB10	Solution-processed Multi-layer Oxide Gate Dielectrics for Flexible IGZO TFTs	0223	Jaeyoung Kim	Sungkyunkwan University
PIB11	Electrical Properties and Microstructure Relationships in PNN/PZT Ceramic Nanocomposites	0229	Oranon Khamman	Chiang Mai University
PIB12	Resistive Switching Behavior and Optical Properties of Transparent Pr-doped ZnO Based Resistive Random Access Memory	0234	Ming Cheng Kuo	Hsinping University of Science and Technology
PIB13	Interfacial Polarizations and Associated Formation Mechanisms of Schottky Barriers in (Al/Nb) Doped-TiO ₂ Ceramics	0240	Wattana Tuethai	Khon Kaen University
PIB14	The Influence of Sintering Aid on the PTCR Effect and Microstructures of Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ Based Ceramics Sintered in a Reducing Atmosphere	0281	Xuxin Cheng	Zhaoying University
PIB15	Bipolar Switching Properties and Electrical Conduction Mechanism of Manganese Oxide BRAM Devices	0249	Kai-Huang Chen	Ting Fang Design Institute
PIB16	Bipolar Switching Properties of Neodymium Oxide BRAM Devices Using a Low Temperature Improvement Method	0261	Kai-Huang Chen	Ting Fang Design Institute
PIB17	Surface Barrier Layer and Grain Boundary Barrier Layer Effects in (Hf/Nb) Co-Doped TiO ₂ Ceramics by a Urea Combustion Route	0264	Deeratchai Sakulchong	Khon Kaen University
PIB18	Sintering Behavior and Microwave dielectric properties of SrTiO ₃ with various Sr ²⁺ ratios	0287	Meng-Chang Wu	National Taiwan University
PIB19	Synthesis, Structural and Electrical Properties of Circular BT-NZT Nanodisks in Silicate Glass	0291	Prattana Jitawin	Chiang Mai University
PIB20	Giant Dielectric Permittivity and Electronic Structure in (x, Nb _{1-x}) co-doped TiO ₂ (Al, Ga and In)	0292	Porruak Sreephanakorn	Khon Kaen University
PIB21	Preparation of aluminum nitride gratings by a two-step treatment method	0320	Xiuming Fan	National Chung-Shan Institute of Science and Technology
PIB22	NaxH _{1-x} Ti ₂ O ₇ ·nH ₂ O Nanoparticles by a Hydrothermal Method: Preparation, Characterization and Their Bulk Giant Dielectric Properties	0372	Pornsiwan Kumpolsa	Khon Kaen University
PIB23	Giant Dielectric With Very Low Loss Tangent And Non-Linear Current Voltage Of CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ Ceramics Prepared By A Sol-Gel Process	0390	Tharut Pomsri	Rajamangala University of Technology Rattanakosin
PIB24	Reduced Dielectric Loss with Significantly Enhanced Giant Dielectric Response in CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ Ceramics by Ge Substitution	0496	Jakkree Boonlaksorn	Khon Kaen University
PIB25	Low Pass Filter with Ultra Wide Noise Suppression Band for Sub-1GHz application	0501	Shih-Hao Wang	Walsin Technology Corporation
PIB26	Fabricating uniform tetragonal barium titanate nanorods and milling assisted by an innovative two-step calcination	0521	quancheng Xiao	Tsinghua University
PIB27	Enhancement of Giant Dielectric Response in Rutile TiO ₂ Ceramics by (Zn ²⁺ /Nb ⁵⁺) Substitution	0527	Nakkeorn Thongkiet	Khon Kaen University
PIB28	Model simulation of thickness distribution of new type non-scraped Tape Casting	0531	Hongcan Wang	Tsinghua University
PIB29	Dielectric Anomalies in Sb-Single Doped Rutile-TiO ₂ Ceramics	0544	Apiwat Boonkhang	Khon Kaen University
PIB30	Microwave dielectric properties of tin-doped glass-ceramics using low-temperature, co-fired process with copper electrodes	0516	PO-HSIEN WU	National Taiwan University of Science and Technology
PIB31	Dielectric and Ferroelectric Properties of Lead Free Barium Titanate Bismuth Zinc Zirconate Perovskite Ceramics Synthesized with Amorphous Zirconium Oxide	0548	Narit Terapanak	Sripakorn University
PIB32	Enhancement of non-linear properties in SnO ₂ varistors by ZnO doping	0551	Niti Yongsarach	Sripakorn University
PIB33	Effects of Ta doping on dielectric and ferroelectric properties of Ba _{1-x} Ca _x TiO ₃ lead-free ceramics	0602	panaporn Jabin	King Mongkut's University of Technology North Bangkok
PIB34	A Novel Pipe Type Piezoelectric Motor Using First Order Bending Vibration	0288	Qiang Zhang	Harbin Institute of Technology
PIB35	Influence of the Sintering Process on the PTCR Effect of Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ Ceramics prepared by the Reduction Sintering-Reoxidation Method	0424	Xuxin Cheng	Zhaoying University
PIB36	Extended dielectric constant step from -45 °C to 250 °C in the system 0.94BaTiO ₃ -0.06(Bi _{1-x} Na _x)TiO ₃ -Bi ₂ Mg ₂ Zr ₂ O ₁₀ /Ba(Fe _{1-x} Nb _x)O ₃	0219	Xui Li	Shaanxi University of Science & Technology
PIB37	Enhanced grain size effect on electrical characteristics of fine-grained BaTiO ₃ ceramics	0222	Yu Shu	Shaanxi University of Science & Technology
PIB38	Research on the Origin of Colossal Dielectric Properties of Aluminum/Niobium co-doped Calcium Copper Titanate Ceramics	0181	Ali Wen	China Institute of Atomic Energy
PIB39	The size-matching effect in 0.1Na _{1-x} Ca _{1-x} Bi _{1-x} Cu _{1-x} Ti _{1-x} O ₃ -xBa(Fe _{1-x} Nb _x)O ₃ /PVDF composites	0184	Tain Wang	Shaanxi University of Science and Technology
PIB40	ZnO-Based Thin Film Transistors with Sputter-Deposited Pyrochlore Bi _{1-x} Zn _x Nb _{1-x} O ₇ Gate Insulator Using Ti/Au Composite Electrodes	0100	Wei Ye	Shaanxi SCI-TECH University
PIB41	Microstructure, Dielectric Properties and Interfacial Polarization of Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ Ceramics: Influence of Sintering Atmosphere	0173	Qian Jin	Shaanxi University of Science and Technology
PIB42	Giant Dielectric constants observed in ZnO doped Sr(Fe _{1-x} Nb _x)O ₃ Ceramics	0502	Thanatep Phatungthane	Nakhon Phanom University
PIB43	Relaxation Associated With The Oxygen Vacancies At High Temperatures And Resistive Switching In BaTi _{1-x} Sn _x O ₃ Ceramics	0289	Quxiang LIU	Guangdong University of Technology
PIB44	Dielectric relaxation in rutile (In _{1-x} Nb _x) ₂ Ti ₂ O ₇ ceramics	0578	Xiao-gang Zhao	Shaanxi Normal University

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Session C: Microwave Ceramics and Tunable Ceramics

Organizer Prof. Chengliang HUANG
National Cheng Kung University (TAIWAN)

5th Dec. Monday

Poster no.	Topic	Paper NO.	Corresponding author	Institution
P1C01	Dielectric Properties of Nd substitution in SrLa ₂ Ti ₂ O ₇ Ceramics at Microwave Frequencies	0021	cheng-hsing hsu	National United University
P1C02	Effect of Nd dopant on the Dielectric Constant of Ba _{1-x} Sm _x Ti ₂ O ₇ (x=2/3) Microwave Ceramics by Linear Regression Analysis	0256	jianmei xu	China university of geosciences(Wuhan)
P1C03	Structural and Elastic Properties of Tetragonal Perovskite ATO ₃ (A= Ba, Pb, and Sn) First Principles Study	0273	Narisak Pandech	Suranaree University of Technology
P1C04	Sintering Behavior and Microwave Dielectric Properties of BaWO ₃ Ceramics	0296	Chiao-Yi Tsai	National Taiwan University
P1C05	Structural and Microwave Dielectric Properties of (1-x) MgTiO ₃ -xBa ₂ Nb ₂ O ₇ Composite	0430	Pamu Dobbidi	Indian Institute of Technology Guwahati
P1C06	Effect of TiO ₂ on Microwave Dielectric Properties and Temperature-Dependent Dielectric Responses of Zn _{1-x} Nb _x O ₃ Ceramics	0486	Jie Zhang	Tsinghua University
P1C07	High Quality Factor of High/Low dielectric material co-fired Application in LTCC structure	0500	Shih-Hao Wang	Walsan Technology Corporation
P1C08	Microwave Dielectric Properties of s(Mg _{1-x} Zn _x) ₂ Co ₂ TiO ₄ (1-x)Ca ₂ Sm ₂ /TiO ₃ Ceramics	0541	Shih-Hung Lin	TungHai University
P1C09	The Effects of VO ₂ and WO ₃ Substitution on the Sintering and Microwave Properties of Ca ₂ (La,Pr) ₂ (SiO ₃) ₂ (PO ₃) ₂ O ₂ and Ba ₂ (La,Pr) ₂ (SiO ₃) ₂ O ₂	0559	Yungen Lin	Tatung University
P1C10	Effect of Grain Size on the Dielectric Relaxation and Tunabilities of (Ba,Sr)(Zr,Ti)O ₃ Relaxor Ferroelectric Ceramics	0417	Xin-Gui Tang	Guangdong University of Technology
P1C11	The effect of sintering agents on the sinterability and dielectric properties of Li-Mg-TiO ₃ ceramics	0518	Fu Zhufen	Shaanxi Normal University

Session D: Magnetic, Semiconductive and Superconductive Ceramics

Organizer Prof. Shenglei CHE
Zhejiang University of Technology (CHINA)

5th Dec. Monday

Poster no.	Topic	Paper NO.	Corresponding author	Institution
P1D01	Anomalous Resistivity Characteristics of Mg-doped Bi ₂ Ca _{1-x} N Thin Films	0133	Pen-Hsu Chang	National Taipei University of Technology
P1D02	Sulfur-oxygen complex defect in CdSe	0182	PIMPIKA PIMSORN	SURANAREE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
P1D03	Ga Acceptor Defects in SnO ₂ : Revisited: A Hybrid-Functional Study	0198	Srawuth Palakawong	Suranaree University of Technology
P1D04	Electrical and magnetic properties of (Al, Co) co-doped ZnO films deposited by rf magnetron sputtering	0252	Sheng-Chi Chen	Ming Chi University of Technology
P1D05	Structures, optical and electrical properties of NiO films by reactive magnetron sputtering at various working pressures of pure oxygen environment	0273	Sheng-Chi Chen	Ming Chi University of Technology
P1D06	Stress-Induced Phase Transformations in LiGaO ₃ —First Principle Study	0287	Wuttigra Saranum	Suranaree University of Technology
P1D07	Mössbauer Study of Zinc-substituted Strontium Cobalt Z-type Hexaferrite	0323	Takeyuki KIKUCHI	University of Hyogo
P1D08	The Effect of Process Control Agent (PCA) Usage on the Structural Properties of MgB ₂ Synthesis by High Energy Ball Mill	0387	Haldun Kurama	Eskişehir Osmangazi University
P1D09	XAS analysis and magnetic properties of M-TiO ₂ nanoparticles (M=Co, Mn, Ni and Zn) prepared by co-precipitation method	0393	Chakrapan Wattanawitkam	Kang Mongkult Institute of Technology Ladkrabang
P1D10	Microstructure and Magnetic Properties of PbTiO ₃ -Fe ₂ O ₃ Composite Ceramics	0411	Amarak Prasitkittaram	University of Phayao
P1D11	Effects of Magnetite addition on Magnetic Properties of BaTiO ₃ Ceramics	0418	Jiraditgan Dechawitkul	University of Phayao
P1D12	Electric Properties of YBCO ceramic oxide using thermal process	0456	Sang Heon Lee	Sungshon University
P1D13	Synthesis and Properties of Sintered Fe ₃ O ₄ Nanostructure by Hydrothermal Method	0547	Da-Ren Jiang	National Sun Yat-sen University
P1D14	Studies on the structural anisotropy and the greatly enhanced magneto-dielectric properties of the textured M-type hexaferrite BaFe ₁₂ O ₁₉ ceramics	0155	He	Xi'an University of technology

Session E: Optical Ceramics and Single Crystals

Organizer Prof. Mingchi CHOU
National Sun Yat-sen University (TAIWAN)

6th Dec. Tuesday

Poster no.	Topic	Paper NO.	Corresponding author	Institution
P2E01	Optical Properties and Radiation Induced Luminescence of Mg:SiO ₂ Single Crystal	0076	Go Okada	Nara Institute of Science and Technology
P2E02	Scintillation and Dosimeter Properties of Tb-doped TlCaO·3Al ₂ O ₃ Electric Single Crystals Grown by the FZ Method	0046	Nanami Kunimoto	Nara Institute of Science and Technology
P2E03	Scintillation and Optical Properties of Ce-doped CaGdAl ₃ O ₇ single crystals	0068	Masaki Mori	Nara Institute of Science and Technology
P2E04	Scintillation and optical properties of Ce-doped (Gd,Ca) ₂ (SiO ₃) ₂ O ₂ with different Ce concentrations	0079	Takuya Igashira	Nara Institute of Science and Technology
P2E05	Scintillation and Dosimeter Properties of CaF ₂ : Transparent Ceramic Doped with Eu ²⁺	0080	Fumiya Nakamura	Nara Institute of Science and Technology
P2E06	Scintillation Properties of Ce-doped (Y _{1-x} Gd _x) ₂ Al ₂ O ₇ Transparent Ceramics	0083	Shotaro Hirano	Nara Institute of Science and Technology
P2E07	The Scintillation Properties of Ga ₂ O ₃ Doped with Bi Grown by Floating Zone Method	0089	Yuki Usui	Nara Institute of Science and Technology
P2E08	A Fast Method to Inspect As-Cut Silicon Carbide Wafer by X-Ray Topography	0091	Chi-Wei Liang	National Chung-Shan Institute of Science and Technology
P2E09	Investigation of Aluminum Nitride Nanoceramic Synthesized by the Method of Electrostatic Spinning	0108	Hue Min wu	Chinese Culture University
P2E10	Preparation of K ⁺ , SiF ₆ ³⁻ , Mn ²⁺ powders and their red-emitting luminescence	0136	Min Hyuk Im	Kyonggi University
P2E11	Rare earth ion-doped glass ceramics based on bismuth germanate system	0141	Surapong Panvata	Chiang Mai University
P2E12	Substitutional Solubility Limit for Ce ³⁺ Ions in Lu ₂ Al ₂ O ₇ : xCe ³⁺ and Its Effect on Photoluminescence	0149	Jieun Park	Kyonggi University
P2E13	Scintillation properties of Ce-doped Tb ₂ Al ₂ O ₇ single crystals	0189	Tomohisa Oya	Nara Institute of Science and Technology
P2E14	Scintillation and Optical Properties of EuAlO ₃ Crystal	0205	Tomoki Kuro	Nara Institute Science and Technology
P2E15	Cd-free quantum dot light emitting diodes for NIR application	0216	Seung-beom Choi	Sungkyunkwan university

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับใช้กันเพื่อการศึกษาค้นคว้า ไม่นำไปใช้เพื่อประโยชน์ทางการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

P2E16	Photoluminescence and Afterglow Enhancement of SrAl ₂ O ₇ : Eu ²⁺ , Dy ³⁺ with Boron by Hydrothermal Process	0236	Chen-Yu Wu	Nation Taiwan Ocean University
P2E17	Optical, Magnetic and Electronic Properties of Cu/Cl-xAl ₂ O ₃ Transparent Conducting Oxide	0241	Teerasak Kamwanna	Khon Kaen University
P2E18	Synthesis and Physical Properties of Delafossite CuBO ₃ p-type Transparent Conducting Oxide	0242	Teerasak Kamwanna	Khon Kaen University
P2E19	Scintillation and Dosimetric Properties of Eu Doped MgO Transparent Ceramics	0252	Nonaki Kawaguchi	Nara Institute of Science and Technology
P2E20	Photocatalysis and Luminescence Properties of Zinc Stannate Oxides	0270	Mu-Tsun Tsa	National Formosa University
P2E21	Hole localization in cubic BaTiO ₃ : A Hybrid Density-functional Study	0283	Worawat Traiwattanasong	Kasetsart University
P2E22	Crystal growth and optical properties of Eu Li(Ca,Sr)AlF ₆ single crystals	0290	Chieko Tanaka	Tohoku University
P2E23	Crystal growth and evaluations of Ce ³⁺ /Cs ⁺ -LiYCl ₄ single crystal grown by modified micro-pulling-down method	0313	Tomoki Ito	Tohoku University
P2E24	Parameters that affect growth of ZnO nanorods by hydrothermal method	0328	Joon Seop Kwak	Sunchon National University
P2E25	Direct synthesis and growth mechanism of metal molybdate (AMoO ₄ , A = Ca and Ba) via the mechanochemical method	0348	Wainwisa Jarbua	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
P2E26	Phonon properties of MgSiN ₂ from first principles study	0353	sittichaim pramchu	Chiang Mai University
P2E27	Photoelectric characteristics of computer-deposited IZTO composite film	0379	Ke Ding Li	National Chung-Shan Institute of Science and Technology
P2E28	Scintillation and Optical Property of Alkali-Earth Metal co-doped SrHfO ₃ Ceramics	0389	Hiroaki Chiba	Tohoku University
P2E29	Effect of ethanolamine interfacial treatment in quantum dot light-emitting diodes	0399	JIWAN KIM	Kyonggi University
P2E30	Contactless Characterization of Alumina Doped 6H-SiC Single Crystal Substrate	0401	Bang-Yue Yu	National Chung-Shan Institute of Science and Technology
P2E31	Thermal Field Design at the Initial Stage during SiC Crystal Growth Process by Numerical Simulation	0406	SHU-YU YEH	National Chung-Shan Institute of Science & Technology
P2E32	Investigation the Influence of Initial Powder Size on Optical Properties of Dy-doped SrAlON Ceramics Fabricated by Gas Pressure Sintering	0434	SEMRA KURAMA	ANADOLU UNIVERSITY
P2E33	Tailoring transparency in MoO ₃ /Ag/MoO ₃ electrode through Ag by O ₂ /Ar plasma exposure	0437	Sheng-Wei Lee	National Central University
P2E34	Temperature dependence of Y ³⁺ /La ³⁺ -doped gadolinium phosphite scintillator	0439	Takahiko Horita	Tohoku University
P2E35	A Study of Optical Properties of Erbium Oxide Thin Films Synthesized by Sol-Gel Method	0449	MCPHUA CHOU	National Taipei University of Technology
P2E36	Investigation on Controlled Growth of Polar/Non-polar ZnO Using a Modified Hydrothermal Method	0470	DE-KUO HUNG	National Sun Yat-sen University
P2E37	Structure and photoluminescence properties of Mg ₂ (TiO) doped with Eu ²⁺ ions	0510	Yee-Shun Chang	National Formosa University
P2E38	First-principles calculation of resonant x-ray emission spectra applied to InN	0538	Nicholas Schweinfager	Summarec University of Technology
P2E39	Improved Efficiency of Light Emitting Diode By Optical Functional Structures On Flip Chip LED Surface	0552	Young-Hoon Shim	Korea University
P2E40	Characterization of Infrared transmittance in mixed transition metal oxides for Solar Cells application	0562	Shi-Yi Tsai	National Cheng Kung University
P2E41	Optical, Electrical and Photoelectric Properties of Layered perovskite Ferroelectric Bi ₂ WO ₆ Crystals	0674	Zhaoyu Yu	Chinese Academy of Sciences
P2E42	Density functional theory to the excellent transmittance of lead free (1-x)(K _{1-x} Na _x) ₂ INbO ₆ -xCaBiO ₃ ceramics	0677	Dong Yang	Shanghai Normal University
P2E43	NIR to visible upconversion luminescence of Er ³⁺ -doped Ca ₂ (Nb ₂ O ₇) ₂ ceramics as temperature sensor	0683	Hua Zou	Jiangsu University of Technology
P2E44	The Correlation of the Spectral Property of Er ³⁺ Ions Doped Sr ₂ Ca _{1-x} Zn _x O ₇ with the Chemical Composition of Matrix	0690	Xiaomin Zhu	Shanghai University of Science & Technology
P2E45	Synthesis and Photoluminescent Properties of Sr ²⁺ /Eu ²⁺ /Mg ²⁺ /Mn ²⁺ /O ₂ Red Phosphors for WLED	0730	Juan Li	Zhejiang University of Technology

Session F: Thin and Thick Films of Electronic Ceramics

Organizer Prof. Tseungyuen TSENG
National Chiao-Tung University (TAIWAN)

6th Dec. Tuesday

Poster no.	Topic	Paper NO.	Corresponding author	Institution
P2F01	Investigation of Resistive Switching Properties in Samarium Oxide Memory Devices	0040	Chien-Min Cheng	Southern Taiwan University of Science and Technology
P2F02	Effect of RF Power on the Microstructures and Dielectric Properties of ZnO/Al ₂ O ₃ Thin Films by RF Magnetron Sputtering	0088	Xiang-Fu Ding	Linghua University of Science and Technology
P2F03	Design and fabrication of micro-machined piezoelectric infrared detector array by PZT thin films	1095	Huifeng Zhao	Xi'an Jiaotong University
P2F04	Structural and optical properties of Ca doped BiFeO ₃ thin films prepared by a sol-gel method	0104	Lu Yao	SUN YAT-SEN University
P2F05	The ferroelectric and optical properties of Ti doped BiFeO ₃ thin films by a sol-gel technique	0105	Xiaohong Wu	Sun Yat-Sen University
P2F06	Unipolar Resistive Switching Properties of Pr-doped ZnO Thin Films	0128	Shuai He	Sun Yat-sen University
P2F07	Ce-doping Induced Enhancement of Resistive Switching Performance of NiFe ₂ O ₄ Memory Devices	0129	Aize Hao	Sun Yat-Sen University
P2F08	Femtosecond Laser-Induced Ultrafast Thermal Deformation for Thin Film of Al ₂ O ₃ Ceramics	0130	C Y Ho	Hwa Hsia University of Technology
P2F09	Preparation and Crystal Structure of Epitaxial YSZ Thin Film Deposited on Porous Si	0151	Yuki Hiwoshi	Shizuoka university
P2F10	Magnetoelectric Effect of CoFe ₂ O ₄ /Pb(Zr, Ti)O ₃ Films with 2D Close-packed Shell Structure	0152	morinunori	shizuoka university
P2F11	Thickness dependent physical properties of epitaxial La ₂ Sr _{1-x} MnO ₅ thin films prepared by chemical solution deposition method	0161	Yuanxin Zhang	East china normal university
P2F12	Analysis on Ultrashort-Pulse Laser Ablation for Nanoscale Film of Ceramics	0179	C Y Ho	Hwa Hsia University of Technology
P2F13	Preparation of PZT thin film on Porous Si with Controlled Microstructure	0190	Kazuki Takabayashi	Shizuoka University
P2F14	Stress Induced Effect for PMN-PT Thin Films on Si substrate	0204	Takeharu Yamada	Shizuoka University
P2F15	Epitaxial Growth and Electrical Properties of PZT/Ga-doped ZnIn ₂ O ₄ Thin Films	0208	KOKI SUZUKI	Shizuoka University
P2F16	Spontaneous Superlattice Formation and Thermoelectric Property of (La,Sr)CoO ₃ Thin Films by PLD in the Magnetic field	0209	Shota Koda	Shizuoka University
P2F17	Structural and piezoelectric properties of (111) tetragonal/rhombohedral Pb(Zr,Ti)O ₃ artificial superlattice thin films	0218	Yoshihiro Ebihara	Nagoya University

เอกสารนี้เป็นทรัพย์สินส่วนวิสาหกิจสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษานี้เท่านั้น หากท่านใดต้องการนำเอกสารนี้ไปใช้ กรุณาติดต่อ Nagoya University

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

P2F18	Resistive Switching Properties in Cu/Graphene Oxide/Al Structural Device	0250	Chun-Chieh Lin	National Dong Hwa University
P2F19	Structure influence on the physical properties of La _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃ /La _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃ multilayer thin films fabricated by chemical solution deposition method	0260	Wenxia Dong	East China Normal University
P2F20	Investigation on Physical Properties of Nb Doped ZnO Films Prepared by Pulsed Laser Deposition	0280	YU-CHEN SYU	Minghsin University of Science and Technology
P2F21	Chemical Solution Deposition of Hafnia-Zirconia Ultrathin Films for Ferroelectric Capacitor	0286	Hiroshi Uchida	Sophia University
P2F22	Electrical and Optical Properties of Plasma Treated Mo-doped InO films Synthesized by Polymer Assisted Deposition Method	0295	Ji-Myon Lee	Sunchon National University
P2F23	Hydrogen Sensors Based on Gold Nanoclusters Assembled onto ZnO Nanostructures at Low Operating Temperature	0301	Supab Chooopin	Chang Mai University
P2F24	MBE Growth of Scandium Nitride Films on M-face Sapphire Substrates	0303	Takeshi Ohgaki	National Institute for Materials Science
P2F25	The ac sub-coercive-field dielectric responses of (Pb, Sr)TiO ₃ films at low temperature	0304	Jing Yang	East China Normal University
P2F26	Sputtered hybrid Indium-Tin-Oxide transparent p-electrodes for high-efficiency III-nitride Light-Emitting Diodes	0327	Joon Scop Kwak	Sunchon National University
P2F27	Resistive Switching Properties in Environmentally Friendly Material - Albumin of Duck Egg	0345	Chun-Chieh Lin	National Dong Hwa University
P2F28	Room Temperature Ethanol Sensing Properties of FET Sensors based on ZnO Nanostructures	0356	Ekasiddh Wongrat	University of Phayao
P2F29	Characteristics of (Pb, La)(Zr, TiO ₃) Antiferroelectric Thick-Film Micro-cantilevers with Low Driving Voltage And Good Transducing Performance	0358	Kian An	North Univ of China
P2F30	Lanthanum Doped Bismuth Ferrite for Perovskite Solar Cell	0396	Phattatcep Raksa	Rajamangala University of Technology Isan
P2F31	Comparative first-principles investigation of the conductive type and stability in Sr _{1-x} Li _x O-doped and Li-Ni co-doped ZnO nanosheet	0410	Changpol Sapatukul	Chang Mai University
P2F32	Substrate placement angle-dependent growth of Ga/F co-doped ZnO nanostructures synthesis by hydrothermal process	0423	Krisana Chomran	Rajabhat Rajaburjardra University
P2F33	Investigation on Physical Properties of MgO Doped ZnO Films Prepared by Pulsed Laser Deposition	0425	ZONG ZHE LIU	Academia Sinica
P2F34	Thermal stability of low resistance and high transparent AZO films with an embedded Ag layer	0444	Jissh Ching Yen	Minghsin University of Science and Technology
P2F35	Characterization of Ag on dielectrical layer under oxygen plasma exposure	0442	Yu-Chi Huang	Minghsin University
P2F36	TiO ₂ /Metal/WO ₃ transparent electrodes with enhanced infrared transmittance	0443	Zheng Jia Wan	Minghsin University of Science and Technology
P2F37	Characterization of WO ₃ Doped ZnO Thin Films by Pulsed Laser Deposition	0457	De-Anan Chen	Minghsin University of Science and Technology
P2F38	Gas Sensing and Photocatalysis of Electrospun CuO-Fe ₂ O ₃ Nanofibers	0459	Chin-Wei Lin	National Chung Hsing University
P2F39	NiO/SnO ₂ Nanopore Heterostructure for Enhanced NO ₂ -Gas Sensing	0460	Kuan-Tai Lee	National Chung Hsing University
P2F40	UV detector based on ZnO Nanowires/Nanorods	0467	Dumrongsak Wongrataphakhan	Chang Mai University
P2F41	Acetone Gas Sensors based on ZnO Nanostructures Decorated with Pt and Nb	0489	Ekasiddh Wongrat	University of Phayao
P2F42	Post-annealed Gallium in AZO/Ga AZO Multilayer Thin Films	0509	Chunshin Bloomance	Chang Mai University
P2F43	Fabrication of Low-k Porous SiO ₂ /PLA Hybrid Film	0516	Chia-Wei Hsiao	National Taiwan University of Science and Technology
P2F44	Structural and physical properties of Bi ₂ O ₃ -doped ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition	0519	Nai Yu Lin	Minghsin University of Science and Technology
P2F45	Ablation Characteristics of Femtosecond Laser Processing for Nanometer-sized Ceramic Films	0554	B. G. Chen	Buddhist Dalin Tzu Chi General Hospital
P2F46	Enhanced cyclic durability of NiO-based counter electrode by nitrogen doping for electrochromic devices	0556	Seung-Ho Lim	Korea Electronics Technology Institute
P2F47	Effects of Annealing on the Resistive Switching Properties of Random Access Memory Based on Yttria-stabilized Zirconia	0560	Hui-Sharn Chang	Ming Chi University of Technology
P2F48	Preparation of MgO-doped ZnO thin films by pulsed laser deposition and investigation on their structural and physical properties	0561	ZONG ZHE LIU	Academia Sinica
P2F49	Effect of Argon plasma condition on Bi ₂ WO ₆ films with various oxygen flow rates	0566	Yuhsheng Lee	Minghsin University of Science and Technology
P2F50	Effects of Total Solution Concentrations on the Growth of Bi ₂ Si ₂ O ₇ Films over TiN/Si Prepared by a Hydrothermal-Galvanic Couple method	0571	Pei-Hsuan Chan	National Chung Hsing University
P2F51	Formation and Characterization of Bi ₂ Si ₂ O ₇ Films on TiN/Si by Plasma Electrolytic Oxidation	0573	Jia-Shuang Chen	National Chung Hsing University
P2F52	Effect of current ratio on ceramic characteristics of ZnO-Al ₂ O ₃ coatings using plasma electrolytic oxidation	0581	Shang-Jung Wu	National Taiwan University of Science and Technology
P2F53	Dependence of Domains and Dielectric Properties on the Compositions in the Lead-free Piezoelectric (1-x)K _{1-x} NbO ₃ -BaZrO ₃ /01 Bi ₂ Na ₂ TiO ₇ Films	0285	Linyuan Wang	Xi'an Jiaotong University
P2F54	Research on the interfacial reaction between Al ₂ O ₃ and ITO under high temperature	0220	Dan Liu	Xi'an Jiaotong University
P2F55	Structural and ferroelectric properties of sol-gel-derived Al-doped bismuth ferrite thin films on LNQ/Si substrates	0363	Peng SHI	Xi'an Jiaotong University
P2F56	Study on Thickness Effects of BNT-BT Piezoelectric Thick Films	0228	Yantao Liu	Xi'an Jiaotong University
P2F57	Bismuth-based Perovskite Thin Films Prepared at Room Temperature for Embedded Capacitor Applications	0054	ZHAO WANG	Xi'an Jiaotong University
P2F58	Structure and Properties of predominantly (110)-oriented BiFeO ₃ thin films Fabricated using the sol-gel method	0011	juankang li	Suzhou vocational university

Session G: Ceramics for Energy and Environment

Organizer Prof. Weihsing TUAN
National Taiwan University (TAIWAN)

6th Dec. Tuesday

Poster no.	Topic	Paper NO.	Corresponding author	Institution
P2G01	Effect of Plasma Spraying Power on LSGM Electrolyte of Metal-supported Solid Oxide Fuel Cells	0027	Chang-Sing Hwang	Institute of Nuclear Energy Research
P2G02	Different Ligand Exchange Solvent Systems Effect on CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂ Densification	0048	Chang-Ting Yang	National Cheng Kung University
P2G03	Recyclability of thin monolayer film-supported p-CuBiS ₂ /n-TiO ₂ heterojunction-based nano composites for visible light photocatalytic degradation of organic dye	0056	Harius Abdullah	National Taiwan University of Science and Technology
P2G04	Catalytic Properties of Ceria on the Performance of SOFC Running on Methane	0057	BOK-HEE KIM	Chonbuk National University
P2G05	Optimization toward Photoanodes for Quantum Dot Sensitized Solar Cells	0060	Qingbo Meng	Chinese Academy of Sciences
P2G06	MnO ₂ with Controlled Phase for Use as Supercapacitors	0072	Firn Nur Indira Sari	National Cheng Kung University

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น. กรุณาไป National Cheng Kung University การค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

P2G07	All-solid-state lithium battery based on cubic garnet-type $\text{Li}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ composite solid electrolyte	0076	Ting Liu	Tsinghua university
P2G08	Enhanced lithium-ion conductivity in a $\text{Li}_2\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte by Al doping	0081	Yabo Zhang	Tsinghua University
P2G09	Enhancement of Light Extraction Efficiency for GaN-based Light Emitting Diodes using ZrO_2 High-Aspect-Ratio Pattern as Scattering Layer	0111	Hak-Jong Choi	Korea University
P2G10	Crystal Structure and Electrical Properties of La/Ge Based Apatite Ionic Conductors	0132	Chi-Yuen Huang	National Cheng Kung University
P2G11	Electrodeposited $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Nanowires as High Performance Electrode Materials for Supercapacitor	0164	Ji Liang Zhu	Sichuan University
P2G12	Preparation and Properties of WO_3 Coated Mesocarbon Microbeads for Supercapacitor	0168	Chih-Yu Wen	National Sun Yat-sen University
P2G13	Preparation and Characterization of CuCrO_2 - CeO_2 Binary composite nanopowder by a Self-combustion Glycine nitrate Process	0169	Sheng-Yi Lin	National Taipei University of Technology
P2G14	Surface Treatment of Tungsten Oxide Film by Oxygen Plasma for Electrochromic Device	0174	Chih-Yu Wen	National Sun Yat-sen University
P2G15	Thermoelectric Properties of Bilayer YBa-Cu-O_{x-1} - Na_xCoO_2 Ceramics	0175	Pimpilai Wannasut	Chiang Mai University
P2G16	Preparation and Phase Formation Behavior of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Materials	0180	Jintara Padcharin	Institute of Science
P2G17	Electrodeposited Porous Mn-Co Oxide Electrode for High-Voltage Asymmetric Supercapacitors	0203	Chao-Ming Huang	Kun Shan University
P2G18	Phase, Microstructure and Electrical Transport Properties of (1-x)DyHfO ₃ -xBNT Ceramics	0207	Paitoon Boonsong	Chiang Mai University
P2G19	Comparative study on the thickness effects of output energy based on (Bi,Sc)O ₃ -(Pb,Ti)O ₃ multilayered structure	0211	Joong-hyeon Ahn	Chung-Ang University
P2G20	Piezoelectric micro-generators based on PVDF and BCZT composites	0217	Dong-In Shin	Chung-Ang University
P2G21	The Effect of Different Vanadium Source to Electrochemical Performance of Sodium Vanadium Phosphate for Sodium Ion Batteries	0226	Samuel Jafar	Yuan Ze University
P2G22	Improved Cell Performance of Ba _{0.5} Str _{0.5} Ce _{0.5} Y _{0.5} In _{0.5} O _{3-δ} Anode Supported Electrolyte for Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells via Tape Casting and Co-sintering Process	0274	Kai-Ti Hsu	National Central University
P2G23	The preparation of Porous Metal Organic Framework for Adsorption Chiller	0293	Thomas C.-K. Yang	National Taipei University of Technology
P2G24	On the Performance of Micro-tubular Solid Oxide Fuel Cells Made by Aqueous Electrophoretic Deposition	0302	Jyh-Shann Cherng	Ming Chi University of Technology
P2G25	The Optimum Sintering Condition For $\text{K}_2\text{SrPO}_4/\text{Eu}^{2+}$ Phosphors Applied In WLEDs	0307	Rue-Yuan Yang	National Pingtung University of Science and Technology
P2G26	Fabrication of Perovskite Solar Cell via Rapid Convective Deposition technique	0328	Narippon Sararom	Mahadol University
P2G27	Electric Arc Furnace Dust as a Regenerable Sorbent for the Removal of Hydrogen Sulfide	0333	Yun-Ming Su	Institute of Nuclear Energy Research
P2G28	Electrospinning of Pb/CuO fiber and its cathode application in solid oxide fuel cell	0335	Te-Wen Chiu	National Taipei University of Technology
P2G29	Large area selenization/sulfurization process for CIGS solar cell	0338	Wu-Cheng Chen	National Chung-Shan Institute of Science and Technology
P2G30	The Long Term Thermal Stability of High Efficiency Solar Heat Collector Film at Mid Temperature	0359	Kai-Chieh Chang	National Kaohsiung First University of Science and Technology
P2G31	Optimized Design and Fabrication of $\text{SiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Cr}$ Nanoshell Films for the Colored Solar Absorber Films with High Photo-thermal Conversion Efficiency	0361	Kai-Chieh Chang	National Kaohsiung First University of Science and Technology
P2G32	Preparation and performance of Lanthanum doped Pr_2NiO_7 cathode material by solid state reaction for IT-SOFCs	0367	Ber-Yuan Huang	National Taipei University of Technology
P2G33	The preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiAl}$ composites for the application of thermal management	0368	Hsin-Chung Hsu	National Taiwan University
P2G34	Composite-Cathode for All-Solid-State Batteries With Inorganic Solid Electrolyte	0373	Sung-Pil Woo	Yonsei University
P2G35	Thermal Conductivity and Dielectric Properties of the PEDOT/PSS-AIN Fillers Reinforced Water-Soluble Polymers Composites	0375	Liang-Sheng Yan	National Cheng Kung University
P2G36	Properties of SiO_2 Doped $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ Lead-Free Ceramics and Their Energy Harvester Characteristics	0380	Cheng-Chia Tsai	Tung Fang Design Institute
P2G37	The influence of thermal treatment on calcium cobalt oxides thin film by rapid thermal annealing	0386	Yu-Jing Chai	Soochow National University
P2G38	Comparison of phase evolution and device properties for CIGS absorber prepared by selenization of evaporated metallic layers	0388	Tse-Hi Chang	National Chung-Shan Institute of Science and Technology
P2G39	Electrical characteristics of YSZ thin film on GDC/SE Electrolyte	0394	Chung-Han Hsu	National Taiwan University of Science and Technology
P2G40	Photoreduction-assisted Chemical Solution Method to Synthesize Three-dimensional Flower-like TiO_2/Ag Composites and Their Photocatalytic	0397	Y.-C. Lagan	National Taiwan Ocean University
P2G41	The Electrochemical Characteristic and Structure Stability of $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ Solid Oxide Fuel Cell Electrolyte	0398	EMing Huang	Yuan Ze University
P2G42	Electrochemical and Magnetic Properties of FeTiO_3 Nanopowers Prepared from Linking by Acid Leaching	0400	Weerachon Phoolkang	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
P2G43	Nanostructured TiO_2 Films Prepared by Wet Corrosion and Their Application to Dye-sensitized Solar Cells	0402	Joung-Hong	Chung-Ang University
P2G44	TiO_2 Nanowire Networks Prepared by Wet Corrosion and Their Application to Dye-sensitized Solar Cells	0403	Joung-Hong	Chung-Ang University
P2G45	Synthesis and Characterization of Silicon Carbide Nanoparticles from Rice Husk Ash	0405	Weerachon Phoolkang	Suan Dusit University
P2G46	Metal-free Organic Dyes Featuring a 1-hexylthienyl 3,2-bithiophene Spacer and Their Application to Dye-sensitized Solar Cells	0408	Dong-suk Lim	Chung-Ang University
P2G47	Required Material Properties for CIGS Absorber layer	0414	Chih-Pong Huang	National Chung-Shan Institute of Science & Technology
P2G48	Amino Acid-Mediated Preparation of ZrO_2 Nanocrystallite Aggregates for Dye-Sensitized Photoanodes	0426	Wan-Chan Yu	National Taipei University of Technology
P2G49	Surface Treatment of Mesoporous TiO_2 Films and Its Effect on Dye Adsorption of Coplanar D- π -A Organic Sensitizers	0433	Dong-suk Lim	Chung-Ang University
P2G50	Hydrothermal Synthesis of Nanosize V_2O_5 as An Active Cathode Material for Rechargeable Magnesium Batteries	0447	Shao-Yu Guo	National Taipei university of Technology
P2G51	The Study of 8YSZ Electrolyte Fabrication on Plasma Sprayed Tubular Porous Anode by the Dip-coating Method	0450	YUNG-CHIN YANG	National Taipei University of Technology
P2G52	Influences of Feedstocks on the Processes and Microstructures of the Flame-sprayed SOFC Anode	0451	Pei-Kai Sun	National Taipei University of Technology
P2G53	Influences of plasma spraying parameters on fabrication of tubular SOFC anode	0452	Pei-Kai Sun	National Taipei University of Technology
P2G54	A Facile Synthesis of $\alpha\text{-MnO}_2$ Air Cathode for Improved Electrochemical Performance of Zn-Air Battery	0453	YU-LIN KUO	National Taiwan University of Science and Technology
P2G55	The processing improvement and performance analysis of the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte-supported fuel cell	0454	Wei-Han Huang	National Taipei University of Technology
P2G56	Pseudocapacitive Performance of Manganese Oxide Coated Hierarchical Cobalt Oxide Structure Prepared by Hydrothermal Process	0465	Chun-Yi Chen	Feng Chia University

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

P2G57	Effect of Y ₂ O ₃ additives on characterization of alumina–magnesia ceramic	0477	AURAWAN RITTIDECH	MAHASARAKHAM UNIVERSITY
P2G58	Property analysis of Ce _{0.8} Sm _{0.2} R _{0.2} O _{2-x} (R = Sm, Ca, La) and Ce _{0.8} Sm _{0.2} Ca _{0.2} Sr _{0.2} O _{2-x} electrolyte materials synthesized by sol-gel method	0494	wanyu Chen	National Taipei University of Technology
P2G59	Synthesis of Cu, Ag and Au Nanoparticles by DC Arc-Discharge for Efficiencies Enhancement in Polymer Solar Cells	0545	Supanat Wongkrajang	University of Phayao
P2G60	Simple Template-Free Synthesis of Bi ₂ O ₃ Microflowers composed of microrods	0549	Mitsunori Yada	Saga University
P2G61	Enhancement of Charge Injection in Photo-electrode by Using Lattice Matching TCO in ZnO DSSCs	0555	Niyom Hongstih	School of Science, University of Phayao
P2G62	Interactions of Additives in the Water-processed Lithium-ion electrodes	0584	Pei Hsuan Huang	National Taipei University of Technology
P2G63	Structure and electrical properties of Nb-doped SrVO ₃ novel SOEC cathode material	0603	Jakub Karczewski	Gdansk University of Technology
P2G64	La ₂ NiO _{4-x} and noble metal nano-crystalline cathodes for SOFC prepared by infiltration method	0606	Piotr Jasinski	Gdansk University of Technology
P2G65	The Effect of Ionic Liquids on the Preparation of TiO ₂ Nanoparticles for Dye-sensitized Solar Cells	0607	Chaochun Su	National Taipei University of Technology
P2G66	Visible light driven photoelectrochemistry of self-assembled BiFeO ₃ -Fe ₂ O ₃ vertical heteroepitaxy	0272	Le Thi Quynh	National Chiao Tung University
P2G67	Study on Preparation of triphenylamine-terpyridine-palladium complex and properties of electrochromic devices	0013	juankang li	Suzhou vocational university
P2G68	Thermoelectricity of Cu ₂ FeAlO ₄ solid solution	0069	Chunlei Wang	Shandong University
P2G69	CdS/CdSe sensitized solar cell based poly-crystalline Al-doped ZnO particles prepared by the decomposition of acetate solid solution	0101	Wei Ye	Suzhou SCI-TECH University
P2G70	Modeling And Experiment Of A Frequency-Tunable Hybrid Energy Harvester	0145	Zhenlong Xu	Hangzhou Dianzi University
P2G71	PIEZOELECTRIC ENERGY HARVESTING FROM AEROELASTIC VIBRATION	0238	Jinda Ji	Harbin Institute of Technology
P2G72	One-step Calcination Method for Synthesis of TiO ₂ -g-C ₃ N ₄ Heterostructure Photocatalyst with Large Surface Area and Excellent Photocatalytic Activity	0259	Shen Guo-dong	Shaanxi University of Science & Technology
P2G73	Improvement quality of Reaction-Sintered SiC Ceramics for industry production	0281	Xu Yan	Qingdao University

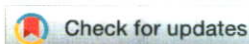
Session H: Functional Ceramics for Bio-Applications

Organizer Prof. Sanyuan CHEN
National Chiao-Tung University (TAIWAN)

5th Dec. Monday

Poster no.	Topic	Paper No.	Corresponding author	Institution
PIH01	Concentration-dependent Cytotoxicity of Potassium Nitrate Sub-micron Particles in Prostate Cancer Cells	0023	John Fisher	Chonnam National University
PIH02	Dominant Sensing Mechanism in Bi ₂ O ₃ -core/ZnO-shell nanorods	0074	Chongmi Lee	Inha University
PIH03	Surfactant-free synthesis of mesoporous bioactive glass using spray pyrolysis	0038	Bo-Huang Hwang	National Taiwan University of Science and Technology
PIH04	Microstructures and Mechanical Properties of an n-C ₃ N Film as the Interlayer and the Outermost Layer of a DLC-Deposited Ti-Bio-Alloy	0047	Chun-Cheng Chen	National Taiwan Ocean University
PIH05	Novel graphene oxide-containing antibacterial mesoporous bioactive glass	0055	Yu-Chieh Lin	National Taiwan University of Science and Technology
PIH06	Effect of Sintering Temperature Variations on Fabrication of Lithium Disilicate-Based Glass-ceramic	0070	Witwanee Leetanant	Rangsit University of Technology, Phra Nakhon
PIH07	Photocatalytic Inactivation of Bacteria by Hierarchical ZnO and ZnO Ag Nanostructures under Visible Light	0404	Wan-Chun Yin	National Taipei University of Technology
PIH08	Electrical Phase Formation and Mechanical Properties of Hydroxyapatite/Calcium Titanate Nanocomposites	0115	Sichanta Indrong	Chiang Mai University
PIH09	Study on a novel scheme developed for enhancing the efficacy of radiation therapy	0922	Tse-Yang Lin	National Yang Ming University
PIH10	Diameter-sensitive biocompatibility in anodic Ta ₂ O ₅ Nanotubes	0440	Sheng-Wei Lee	National Central University
PIH11	Electro-responsive ZnO Nanotube onto Au/PET Substrate for Controlled Biomolecules Release	0495	Chun-Chang Lin	Material science and engineering
PIH12	Electrochemical Synthesis of Metallic Nanoparticles via Tailoring Morphologies of TiN Thin Film Electrodes for Glucose Sensors	0550	Pei-Lung Tsai	National Chung Hsing University
PIH13	Development of Her-2 Antibody-Conjugated Mesoporous Magnetic Hydroxyapatite Nanoparticles for Breast Cancer Chemoinhibition	0563	Grace Wenhsu Lien	Tatung University
PIH14	Synthesis and Characterization of CdSe Quantum Dots by Continuous Microfluidic Reaction	0564	Hsui-Chun Lu	Chang Gung University
PIH15	Synthesis and Characterization of Co-Zn Zeolitic Imidazolate Framework Membrane by Microwave-Assisted Solvothermal for Efficient Gas Separation Properties	0569	Bo-Hsueh Chang	National Chiao Tung University
PIH16	Composite Bone Cement Composed of γ-Polyglutamic Acid-Triacalcium Silicate	0570	Yu-Chieh Su	National Taipei University of Technology
PIH17	Synthesis and Characterization of Mesoporous Calcium Phosphate Microspheres for Drug Delivery System	0586	Grace Wenhsu Lien	Tatung University
PIH18	Synthesis and Characteristics of Iron and Zinc Doped Tricalcium Phosphate	0595	Che-Shun Cheng	National Taipei University of Technology
PIH19	Synthesis of Zn doped Hydroxyapatite with Antibacterial and Biocompatibility Properties	0596	Che-Shun Cheng	National Taipei University of Technology

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Cite this: *RSC Adv.*, 2017, 7, 30166

High piezoelectric response and polymorphic phase region in the lead-free piezoelectric BaTiO₃–CaTiO₃–BaSnO₃ ternary system

 Wanwisa Janbua,^{a,c} Theerachai Bongkarn,^b Taras Kolodiaznyh^d
and Naratip Vittayakorn^{✉*ace}

This study attempted to replace Pb-based piezoelectric ceramics with a non-toxic lead-free (Ba,Ca)(Ti,Sn)O₃ substitute, according to current environmental standards. The design of the (Ba_(0.825+x)Ca_(0.175-x))(Ti_(1-x)Sn_x)O₃ lead-free piezoceramics reported herein was based on chemical modifications by varying Sn concentrations ($x = 0.0500–0.1250$). The effect of Sn ion modifications on structural evolution and dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties was investigated. Partial substitution of Ti with Sn yields a suitable composition with multiphase boundaries near room temperature. As a result, the composition, $x = 0.1000$, shows outstanding piezoelectric values of $d_{33} = 515 \text{ pC N}^{-1}$ and $d_{33}^* = 1293 \text{ pm V}^{-1}$ at 10 kV, which are higher than those found in commercially available soft PZT. Furthermore, anomalous dielectric relaxation is far below the rhombohedral to orthorhombic phase transition at $T \approx 90–150 \text{ K}$, and was found clearly in all compositions. The relaxation fitted the Vogel–Fulcher model with an activation energy of $E_a \approx 20–70 \text{ meV}$ and freezing temperature of $T_{VF} \approx 65–85 \text{ K}$.

Received 9th April 2017
Accepted 6th June 2017

DOI: 10.1039/c7ra04017b

rsc.li/rsc-advances

Introduction

Lead-based perovskite piezoceramics are suitable for universal actuators, sensors and transducers in many electromechanical devices, due to their superiority in both the piezoelectric coefficient (d_{33}) and converse piezoelectric coefficient (d_{33}^*), as determined by a strain induced electric field.¹ Despite their very useful properties, the impact of lead-containing ceramics on the environment has caused global concern. As a result, three groups of lead-free piezoelectric materials have been developed to replace commercial Pb-based materials completely. These groups include BaTiO₃-, (K,Na)NbO₃- and (Bi,Na)TiO₃-based ceramics.² The figure of merit (FOM) for the piezoelectric actuator is determined by the piezoelectric d_{33} coefficient, with its value defined as the $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ ratio, where S is the induced strain and E the electric field applied. Therefore, it is important to achieve a high strain under minimal electric field.^{2–4} Piezoelectric properties of commercial lead-based materials usually

demonstrate $d_{33} = 400 \text{ pC N}^{-1}$ and $d_{33}^* = 600 \text{ pm V}^{-1}$ for sensor and actuator modes, respectively.^{4,5}

A high strain response in (Bi,Na)TiO₃-based systems was reported, with d_{33} values of about 300–720 pm V^{-1} .^{6,7} Tan *et al.*⁸ recently reported a giant electrostrain of $\sim 0.70\%$, with $d_{33}^* = 1400 \text{ pm V}^{-1}$ in non-textured (Bi,Na)TiO₃-based ceramics. The outstanding electric field induced strain value in the (Bi,Na)TiO₃-based ceramics displayed a large S – E hysteresis loop at a high electrical field ($>40 \text{ kV cm}^{-1}$). Higher d_{33} and d_{33}^* values also were obtained in (K,Na)NbO₃-based ceramics.^{9,10} Nevertheless, it is difficult to prepare dense ceramics by using ordinary sintering conditions and also implementing methods such as sintering aids.^{11,12} Therefore, numerous binary and ternary BaTiO₃ or simple BT-based systems have been more attractive because of their excellent d_{33} and d_{33}^* values, which are greater than those in the two former systems.^{13,14} Thus, the BT-based system was suggested as a potential choice for replacing Pb-based piezoelectric materials in some applications. It is well known that compositional design based on chemical modifications is the basic approach for enhancing piezoelectric properties. Cation substitution in the perovskite structure (ABO₃) can be performed at the A- or B-sites and can induce either the morphotropic phase boundary (MPB), which is similar to the MPB behavior of Pb-based piezoelectric materials,^{1,2} or a polymorphic phase transition (PPT), where several structural phases of slightly different chemical compositions can coexist with each other near the ferroelectric–ferroelectric or ferroelectric–paraelectric phase transition temperature. The large d_{33} value of 697 pC N^{-1} and dielectric permittivity value of

^aElectroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^bDepartment of Physics, Research Center for Academic Excellence in Applied Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

^cAdvanced Materials Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand. E-mail: naratip.vi@kmitl.ac.th; naratipcmu@yahoo.com

^dNational Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

^eNano-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

around 75 000 were reported in binary BaTiO_3 - $x\text{BaSnO}_3$ ceramics by Y. Yao *et al.*,¹⁵ who showed coexistence of quasi-quadruple phases such as the cubic-tetragonal-orthorhombic-rhombohedral (C-T-O-R) phase.

In general, single phase BaTiO_3 exhibits a tetragonal (T) structure at room temperature (~ 298 K). The rhombohedral to orthorhombic (R-O) and orthorhombic to tetragonal (O-T) phase transitions occur at ~ 183 K and ~ 273 K, respectively. The $T_{\text{R-O}}$ and $T_{\text{O-T}}$ of ceramic shift to a higher temperature by doping Sn^{4+} ion in the Ti^{4+} site of the $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ system, while the Curie temperature (T_c) decreases.^{1,15,16} On the other hand, doping Ca^{2+} ion in the Ba^{2+} site of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ceramic tends to lower the $T_{\text{O-T}}$ transition temperature, but only affects the T_c temperature slightly, which helps to keep the latter stable for actual piezoelectric application.¹ Furthermore, both Ca^{2+} and Sn^{4+} ions were doped in Ba- and Ti-sites of the BT structure in order to bring the $T_{\text{R-O}}$ and $T_{\text{O-T}}$ close to room temperature and also create a multiphase compound. Li *et al.*¹² reported high piezoelectric properties with $d_{33} = 510$ pC N⁻¹ and electromechanical coupling coefficient (k_p) = 48% in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.96}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$, which resulted from the compound being close to the PPT boundary comprising the O-T phases. They¹⁶ also reported the effect of Ca content on the piezoelectric properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$ ceramics. Later, Zhu *et al.*¹⁹ showed that the $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3$ system exhibited d_{33} up to 568 pC N⁻¹, $k_p = 47.7\%$, and $d_{33}^* = 1013$ pm V⁻¹ near room temperature at the O-T boundary. Furthermore, efforts to form a mixed phase by compositional modifications were attempted in $(1-x)\text{Ba}(\text{Sn}_{0.12}\text{Ti}_{0.88})\text{O}_3$ - $x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$,²⁰ $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$,²¹ and $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$,²² ceramics, where the R-T, R-O-T and O-T phase boundaries were found, respectively, resulting in the enhancement of piezoelectric properties. Based on the literature,¹²⁻²² the structural pseudo-ternary diagram of the BaTiO_3 - CaTiO_3 - BaSnO_3 (BT-CT-BS) system is shown in Fig. 1. This study focused on the $(\text{Ba}_{0.825+x}\text{Ca}_{0.175-x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ (BT-CT- x BS) compositions,

which traverse the multiphase region, as shown by the “ \diamond ” symbols in Fig. 1. A suitable composition may display multiphase coexistence at room temperature, in which case a high piezoelectric response is expected, based on the MPB or PPT concept.

This study explored the polymorphic phase region of $(\text{Ba}_{0.825+x}\text{Ca}_{0.175-x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ ceramic, with the compositions, $x = 0.0500, 0.0625, 0.0750, 0.0875, 0.1000, 0.1125$ and 0.1250 , being fabricated *via* the conventional solid-state reaction method. Phase transformations and coexistent phases resulted from chemical modifications of the Sn ion at the B-site, and the relationship between the compositions and piezoelectric properties was discussed.

Experimental

The $(\text{Ba}_{0.825+x}\text{Ca}_{0.175-x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ ceramics with the compositions, $x = 0.0500$ - 0.1250 , were prepared by the conventional solid-state reaction method, with metal oxides and carbonates. Dried BaCO_3 ($\geq 98.5\%$, Sigma-Aldrich), CaCO_3 ($\geq 98.5\%$, Riedel-de Haen), TiO_2 (99.9%, Sigma-Aldrich), and SnO_2 (99.9%, Sigma-Aldrich) powders were weighed in accordance with the stoichiometric ratio. All mixed powders were milled with yttria-stabilized zirconia balls for four hours by high-energy vibration milling, and ethanol was used as an intermediary before drying in an oven at 85°C for 24 h. Next, the mixed powders were calcined at 1200°C for 4 h (heating/cooling rate of 5°C min^{-1}). The calcined powders were sieved for uniform particle size and mixed with 5% polyvinyl alcohol (PVA). Circular disks of 10 mm diameter were pressed uniaxially with 2 tons weight for 2 min, and sintered at 1450°C for 2 h in air (heating/cooling rate of 5°C min^{-1}). The density of the samples was examined using Archimedes' principle for the desired relative density of over 95%.

An X-ray diffractometer (Bruker-AXS D 8 Advance) was used to determine the structure of powders obtained after the sintered pellets had been ground using Cu K α_1 radiation, and data were collected in the 2θ range from 20° to 70° with a step size (2θ) of 0.02, together with a time per step of 1 s. The sintered samples were polished until they had reached the required smooth surface before the Raman measurement was taken. A Raman spectrophotometer (Dispersive Raman Microscope, SENTERRA, Bruker) was used to support the XRD data, by using the 532 nm exciting line of a He-Ne laser, with recorded wavelength in the range of 50 to 1000 cm^{-1} at room temperature.

The ceramic samples were prepared for electrical measurement by polishing both sides of the pellets to a smooth surface, using 600, 1000 and then 2000 series number of grinding paper. The samples were polished down to about 1 mm thickness for dielectric measurement, and <0.7 mm thickness for ferroelectric and piezoelectric measurement. Ag paste electrodes (Heraeus, C1000) were applied and then fired at 750°C for 30 min. Dielectric characterization was performed using an Alpha Impedance Analyzer (Novocontrol, Germany) in conjunction with the physical property measurement system (PPMS, Quantum Design, USA), at a frequency of 10–10 000 Hz and temperature range from 2 K to 360 K, to determine the phase

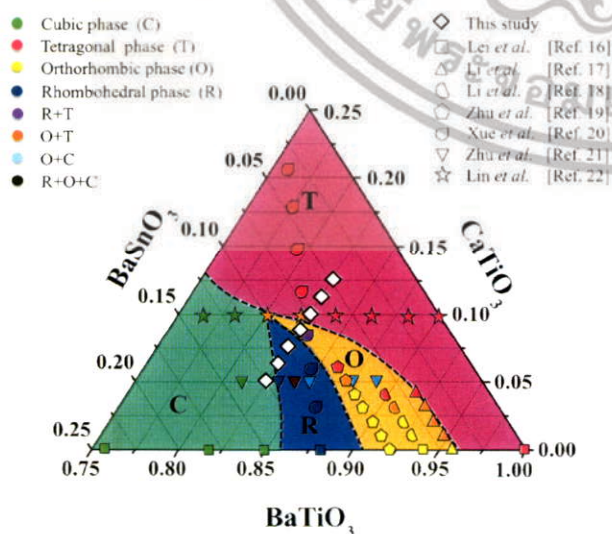


Fig. 1 Ternary diagram of BaTiO_3 - CaTiO_3 - BaSnO_3 ceramics.



transition temperature. The ferroelectric hysteresis loop was measured by using a ferroelectric tester system (RT66B; Radiant Technologies, Inc., Albuquerque, NM), based on the Sawyer–Tower circuit, with Vision software and high voltage amplifier (Trek) in silicone oil at room temperature, and a frequency of 4 kHz. The unipolar and bipolar strain characteristics were measured for converse piezoelectric measurement, using the MTI-2100 photonic sensor with fiber-optic probes (high-resolution module resolved to 0.01 μm , 2.5 angstroms), in conjunction with the ferroelectric tester system in silicone oil at room temperature. The d_{33}^* or converse piezoelectric coefficient was calculated from the relationship of maximum strain divided by the maximum electric field ($S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$). The ceramic samples were poled in silicone oil under a DC electric field of 30 kV cm^{-1} for 30 min at room temperature before the direct piezoelectric coefficient (d_{33}) was examined. The d_{33} coefficient was measured using a Berlincourt d_{33} meter (YE2730A, APC International Ltd., USA).

Results and discussion

Fig. 2(a) illustrates the XRD patterns of BT–CT–xBS ($x = 0.0500$ – 0.1250) ceramics at room temperature, which closely match the JCPDS diffraction peaks of pure BaTiO_3 , as shown by vertical black lines on the plane. JCPDS numbers 05-0626, 81-2200, 85-0368, and 31-0174 belong to tetragonal (T), orthorhombic (O), rhombohedral (R) and cubic (C) symmetry, respectively. All of the samples exhibited a perovskite structure, and no secondary or impure phases were detected. This result indicates that a solid solution was achieved by Ca^{2+} and Sn^{4+} diffusion at the A- and B-sites of the perovskite structure, respectively. An expanded view of the peaks at $2\theta = 38.5$ – 39.5° , 44 – 46.5° , and 55.5 – 57° is shown in Fig. 2(b). Diffraction peaks for the composition, $x = 0.0500$, exhibited tetragonal symmetry, with splitting between the (002) and (200) peaks at $2\theta \approx 45^\circ$. The peak intensity of (200) and (211) was slightly higher than that of

(002) and (112), respectively, as observed at $2\theta \approx 56^\circ$. The crystal structure at the composition, $x = 0.0625$, continued to exhibit T-symmetry, with peak splitting and intensity similar to that of the composition, $x = 0.0500$. By increasing the Sn content, the expanded diffraction peaks became broader gradually for the compositions, $x = 0.0750$ – 0.1000 , at $2\theta \approx 45^\circ$ and 56° . Eventually, the peaks were seen to merge into a single one at the compositions, $x = 0.1125$ – 0.1250 , as observed at $2\theta \approx 39^\circ$, 45° , and 56° . Each enlarged diffraction peak did not match the T- and O-symmetry exactly at the compositions, $x = 0.1125$ – 0.1250 , but rather matched the R- or C-symmetry, due to no splitting at $2\theta \approx 45^\circ$ and possibly because of its mixture. The structural phase transition of BT–CT–xBS ceramics may change from T- to R- or C-symmetry. The compositions of the phase transition regions were in the range of $x = 0.0750$ – 0.1000 . Furthermore, the diffraction peaks shifted to lower angles with increasing x content, indicating the replacement of Ti^{4+} (with an ionic radius of 0.605 Å); and Sn^{4+} had a larger ionic radius of 0.69 Å. The detected expansion of the unit cell was similar to the results observed by Singh *et al.* in Sn-doped BaTiO_3 .²³

It is known that XRD data provide mainly global macroscopic symmetry of ceramics; the local structure of small cluster regions of different ferroelectric phases may not be evidenced clearly. In contrast, Raman spectroscopy is an informative technique that characterizes lattice dynamics and local structure, and was used to examine local structural distortions and low symmetry ferroelectric phases in many lead-free piezoelectric systems.^{24–26} It was used in conjunction with the XRD results of this study to support the presence of different local structures and ferroelectric phase transitions as a function of composition in the ceramics.

Fig. 3(a)–(c) show room temperature Raman spectra of BT–CT–xBS ceramics, with the compositions, $x = 0.0500$ – 0.1250 , measured in a frequency range of 50 – 1000 cm^{-1} . There are five atoms inside the unit cell of a perovskite structure, which has 12 optical vibrational modes. The optical modes in a cubic symmetry, with $Pm3m$ space group, belong to $3F_{1u} + F_{2u}$ irreducible representations. The F_{1u} modes give A_1 and E modes,

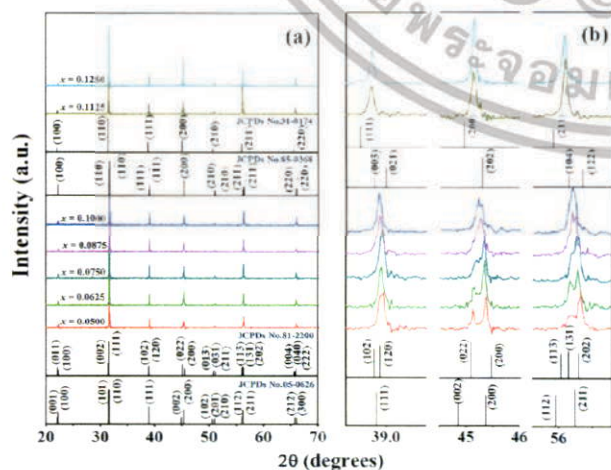


Fig. 2 (a) XRD patterns of BT–CT–xBS ceramics with the compositions, $x = 0.0500$ – 0.1250 , and (b) the expanded peak at 2θ of around 38.5 – 39.5° , 44 – 46.5° , and 55.5 – 57° .

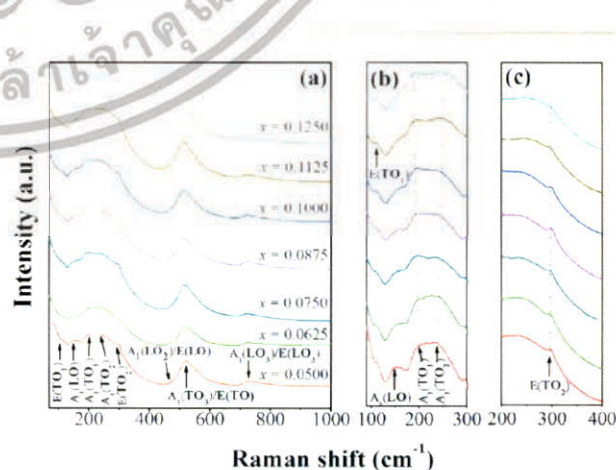


Fig. 3 (a) Raman spectra of BT–CT–xBS ceramics with the compositions, $x = 0.0500$ – 0.1250 , and (b) and (c) the expanded peak at around 100 – 300 and 200 – 400 cm^{-1} .

while the F_{2u} modes provide B_1 and E modes when transforming into the T-phase ($P4mm$). The A_1 and E symbols are Raman-active phonon modes of the T- (C_{4v}) phase, which split into transverse (TO) and longitudinal (LO) optical modes when an electrostatic force is induced. All Raman-active modes in Fig. 3 agree well with previous reports.^{25,26}

The characteristic peaks of a perovskite ferroelectric phase can be observed in all compositions that consist of a sharp peak at around 296 cm^{-1} , and broad peaks at around 520 cm^{-1} and 724 cm^{-1} , which correspond to the $E(\text{TO}_2)$, $A_1(\text{TO}_3)/E(\text{TO})$ and $A_1(\text{LO}_3)/E(\text{LO}_3)$ modes, respectively. Furthermore, an interfering effect between a narrow and broad $A_1(\text{TO})$ mode presents a dip at around 176 cm^{-1} , which is attributed to a ferroelectric phase. It is known that Ca^{2+} ion can be substituted in either an A- or B-site of the perovskite BT structure. The Ca solubility can reach up to $x = 0.04$ for B-site substitution in $\text{BaTi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_3$.²⁷ Pokorný *et al.*²⁸ recently reported an A_{1g} peak mode at $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ that associated with the mixed Ti^{4+} and Ca^{2+} occupancy of the B-site. In this study, the A_{1g} peak is absent in the Raman data, which confirms that the Ca^{2+} ion prefers to diffuse into an A-site of the perovskite structure in $(\text{Ba}_{0.825-x}\text{Ca}_{0.175-x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ compositions.

The compositions, $x = 0.0500$ – 0.0625 , show the characteristics of a T-phase due to a broad peak at around 270 cm^{-1} , which corresponds to the $A_1(\text{TO}_2)$ mode and a minute peak of the $A_1(\text{LO}_2)/E(\text{LO})$ mode at around 469 cm^{-1} .^{26,28} This result is consistent with the XRD patterns observed for the compositions, $x = 0.0500$ – 0.0625 . Although the main feature of the Raman spectra is consistent with the T-phase for the compositions, $x = 0.0500$ – 0.0625 , there are changes seen in the range of 100 – 300 cm^{-1} . These are associated with the polar BO_6 vibrations that are characteristic of the O- and R-phases, as Sn content increases in the compositions, $x = 0.0750$ – 0.1250 . Study of the temperature dependent Raman spectra of pure BaTiO_3 indicates that the peak mode near 191 cm^{-1} only exists in the O- or R-phase and not in the T- and C-phase.^{25,29} The $A_1(\text{TO}_2)$ mode near 191 cm^{-1} has been reported as a characteristic of the O-phase,³⁰ which starts to emerge in the composition, $x = 0.0500$ until $x = 0.1250$, as shown in Fig. 3(b). Three peaks that present at frequencies of 106 , 155 and 191 cm^{-1} correspond to $E(\text{TO}_1)$, $A_1(\text{LO})$ and $A_1(\text{TO}_1)$ modes, respectively, which is characteristic of the R-phase.^{26,30} Nevertheless, quantity of the R- or O-phase in this study is not significant in the ceramics.

The asymmetric band was made to fit at 160 – 300 cm^{-1} by peak de-convolution with a Gaussian function ($R^2 \geq 0.97$). Fig. 4(a)–(d) show fitted peaks for the composition, $x = 0.0500$, $x = 0.0750$, $x = 0.1000$, and $x = 0.1250$, respectively. The peak number 1 is located at around 191 cm^{-1} , which corresponds to the $A_1(\text{TO}_1)$ mode observed in only the O- or R-phase. Peak number 2 and 3 are around 232 and 260 cm^{-1} , respectively, which corresponds to the $A_1(\text{TO}_2)$ mode. Perry *et al.* reported that the $A_1(\text{TO}_2)$ mode is present near 230 cm^{-1} in the O-phase and transforms to 267 cm^{-1} in the T-phase.³¹ The emergence of both $A_1(\text{TO}_2)$ modes also was reported in $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ceramics, with a crossover from the O- to T-phase.³² The intensity and area under the curve of de-convoluted peak number 1 tend to increase, whereas peak number 3 tends to

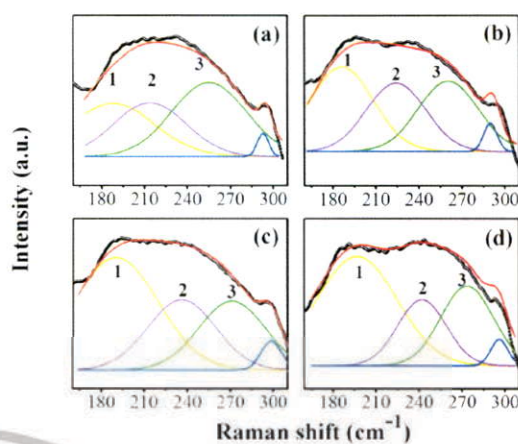


Fig. 4 The peak de-convolution at 160 – 300 cm^{-1} of the compositions, $x = 0.0500$ (a), $x = 0.0750$ (b), $x = 0.1000$ (c), and $x = 0.1250$ (d), respectively.

decrease, indicating that the R-phase develops and the T-phase is lost. This corresponds to the variable intensities of the $E(\text{TO}_1)$ peak, suggesting that the volume fraction of the R-phase increases as the peak becomes sharper with increasing Sn content [in Fig. 3(b)]. It is interesting that the Raman spectra in Fig. 4(a)–(d) clearly show the presence of T-, O-, and R-phases in all compositions. It can be concluded, based on the XRD and Raman results, that the global structure of $x = 0.0500$ – 0.1000 ceramics exhibits a T-phase based mainly on XRD data, while the O- and R-phase are present in some local areas of the global T-phase structure, which is supported by the Raman results.

More evidence of local nano-clusters is seen clearly in the presence of the $E(\text{TO}_1)$ peak at 106 cm^{-1} in the Raman data. The $E(\text{TO}_1)$ peak is related to Sn–O motion in the perovskite structure and regarded as an indicator of the presence of the nanometer-sized Sn-rich perovskite phase.³³ The presence of the $E(\text{TO}_1)$ peak is possible at 106 cm^{-1} only if Sn-rich domains extend over tens of unit cells, in order that the phonon can give rise to a definite Raman peak. The existence of Sn-rich clusters in the $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ also was confirmed clearly by the synchrotron X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) results, even though splitting peaks in the XRD patterns were not observed.³⁴ In addition, the peak intensity of the $E(\text{TO}_2)$ and $A_1(\text{LO}_3)/E(\text{LO}_3)$ modes decreases explicitly, and the dip at around 176 cm^{-1} between the $A_1(\text{LO})$ and $A_1(\text{TO}_1)$ mode gradually vanishes with increasing Sn composition of up to $x = 0.1250$, as shown in Fig. 3(a)–(c). These results indicated that the relative volume of the ferroelectric phase decreases, due to the appearance of the paraelectric phase in some local areas. The characteristic of the pure cubic phase is supported by two broad bands at around 250 cm^{-1} and 520 cm^{-1} .³⁰ It also corresponded with broader and higher peak intensity of around 250 cm^{-1} at the compositions, $x = 0.1125$ – 0.1250 . Thus, the C-phase is mixed possibly with the compositions, $x = 0.1125$ – 0.1250 , which correspond with the dielectric data presented below, in that increasing Sn composition shifts the T_c temperature close to room temperature for the last two compositions.



The Raman findings, based on the combined results of this study, agree well with the XRD data that clarify the crystal structure of the samples.

Fig. 5(a)–(g) illustrate temperature dependence of relative permittivity (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan \delta$) of BT-CT-xBS ceramics by specifying the acronyms and color bars for different phase transitions. The three pronounced $\tan \delta$ peaks in the compositions, $x = 0.0500$ – 0.1000 , are associated with the three ferroelectric phase transitions: R–O at the temperature of (T_{R-O}) ≈ 200 – 250 K, O–T at the temperature of (T_{O-T}) ≈ 250 – 300 K and T–C at the temperature of (T_{T-C}) ≈ 300 – 350 K. The ferroelectric phase transitions show a significant change of compositions. As expected, the R–O and O–T phase transitions were shifted close to room temperature, while the T_{T-C} or T_c decreased slightly with Sn substitution. The T_{R-O} , T_{O-T} and T_c are evidenced clearly near room temperature at the composition, $x = 0.1000$, which is seen clearly in Fig. 5(h), where $\partial\epsilon_r/\partial T$ is plotted for the composition, $x = 0.1000$. As x increases to over 0.1000, the three phase transition peaks merge into one broad peak at T_c for the composition, $x = 0.1125$. The R–O and O–T phase transitions disappear gradually at the composition, $x \geq 0.1125$ [Fig. 5(i)], which implies that the O–R–T phase convergence is located in the composition range of $x = 0.1000$ and 0.1125 . Finally, there is only one ϵ_r peak left that corresponds to the R–C phase transition at T_c and the R-phase appears in the composition, $x \geq 0.1125$.

The T_c peak shifts to a lower temperature and broadens gradually with increasing Sn content. This result shows similar behavior to Sn-substituted BaTiO₃-based ceramics, as reported in the literature.^{22,23} By substituting Ti⁴⁺ with Sn⁴⁺, non-ferroelectric SnO₆ octahedra enter the matrix of the ferroelectric phase. The non-ferroelectric regions disrupt the long-range order of the TiO₆ ferroelectric octahedra, causing unstable off-center displacements of Sn atoms and oxygen ligands, which lead to lowering T_c . Also, the local T_c values may vary, due to the random distribution of Sn in the samples, leading to a broad dielectric peak with diffuse phase transition.³⁵

According to the modified Curie–Weiss law, diffuse phase transition follows an empirical ϵ_r relationship with temperature:³⁶

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C}, \quad 1 \leq \gamma \leq 2 \quad (1)$$

where γ is diffuseness and C is the Curie–Weiss constant. The γ value is characteristic of the phase transition; $\gamma = 1$ describes the normal ferroelectric behavior related to a sharp phase transition, whereas $1 \leq \gamma \leq 2$ denotes a diffuse phase transition. Fig. 6 shows $\ln[1/\epsilon - 1/\epsilon_m]$ dependence on $\ln[T - T_m]$ for the dielectric constant measured at 1 kHz. The γ value increases gradually from 1.39 to 1.89 with increasing Sn content, which corresponds to phase transition broadening at T_c . In other words, the phase transition becomes more diffuse with increasing Sn substitution.

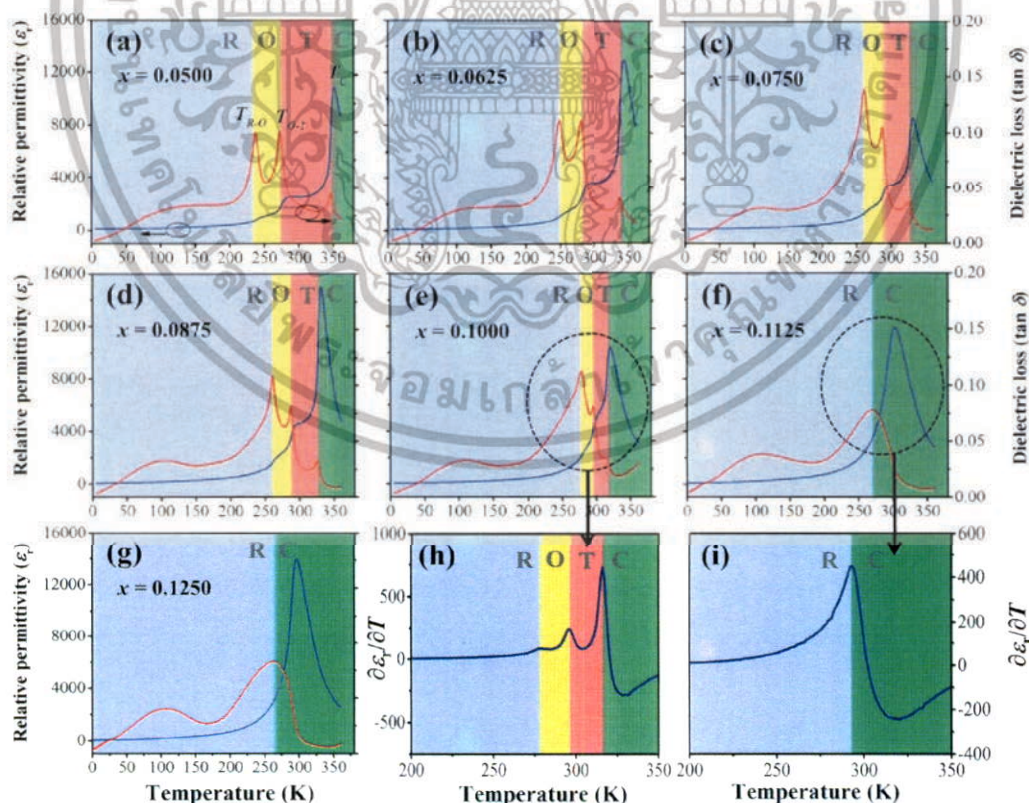


Fig. 5 Dielectric permittivity and dielectric loss versus temperature curves of BT-CT-xBS ceramics; $x = 0.0500$ – 0.1250 (a)–(g) in the range of 2–360 K at 1 kHz; derivative of the dielectric permittivity versus temperature ($\partial\epsilon_r/\partial T$) for the compositions, $x = 0.1000$ (h) and 0.1250 (i).



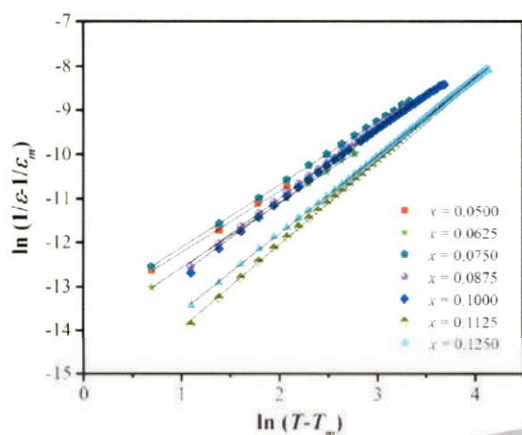


Fig. 6 $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ versus $\ln(T - T_m)$ at 1 kHz for BT-CT-xBS ceramics.

In addition to the three ferroelectric phase transitions, dielectric data in this study show a broad $\tan \delta$ peak at 100–160 K in all compositions. At the same time, the dielectric permittivity increases gradually from ~ 90 to ~ 700 in $T = 2$ –180 K, with a small broad kink at ~ 125 K, as shown in Fig. 7. In addition, a small low-temperature shoulder peak in $\tan \delta$ was found in the compositions, $x = 0.1125$ – 0.1250 . Fig. 8 shows the temperature dependence of $\tan \delta$ at various frequencies for the compositions, $x = 0.0500$, $x = 0.0750$, $x = 0.1000$, and $x = 0.1250$, respectively, which demonstrates the $\tan \delta$ peak shifting towards higher temperatures with increasing frequency. In general, this dependence is characteristic of either a simple Arrhenius-type thermally-activated process:

$$f = f_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2)$$

or a more complex 'freezing' process, as described by the Vogel-Fulcher (VF) model:

$$f = f_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B(T - T_{VF})}\right) \quad (3)$$

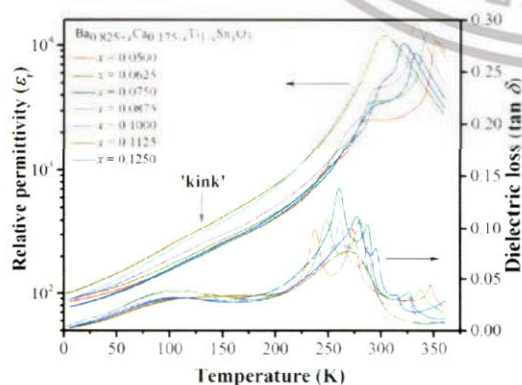


Fig. 7 Temperature dependence of dielectric permittivity and loss tangent measured at 10 Hz for BT-CT-xBS ceramics. A small 'kink' in dielectric permittivity at $T \sim 125$ K is marked by a vertical arrow.

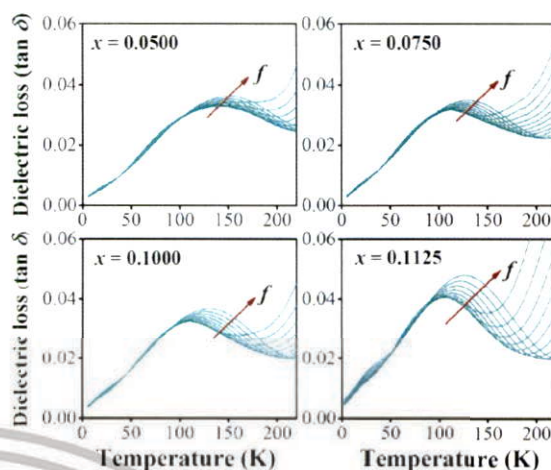


Fig. 8 $\tan \delta$ with varying frequency at a temperature in the range of 2–200 K for BT-CT-xBS ceramics.

In eqn (2) and (3), f is the applied frequency, f_0 the attempted frequency of dipolar reorientation, E_a the energy barrier of the reorientation process, T the maximum temperature of the $\tan \delta$ peak at an applied frequency, T_{VF} the 'static' dipolar freezing temperature and k_B the Boltzmann constant. An attempt to fit the data with eqn (2) produced reasonable activation energies of E_a in the range of 330–625 meV, but unphysical attempts at high frequency f_0 at 10^{19} – 10^{24} Hz, were well beyond optical phonons. Results of the fit with the Vogel-Fulcher model of eqn (3) are shown in Fig. 9 for the compositions, $x = 0.0500$, $x = 0.0750$, $x = 0.1000$, and $x = 0.1250$, respectively. The fitting parameters are listed in Table 1. A good quality fit with physically sound parameters was obtained for the compositions, $x = 0.0750$ – 0.1250 , with E_a ranging from 27 to 71 meV, $f_0 = 10^7$ – 10^{10} Hz and $T_{VF} = 65$ –86 K. The poor fit for the compositions, $x = 0.05$ – 0.0625 , was attributed to a poorly-resolved $\tan \delta$ peak, probably resulting from several partially overlapping peaks in the $T = 50$ – 150 K range. Indeed, Fig. 8 shows that the main $\tan \delta$ peak at T

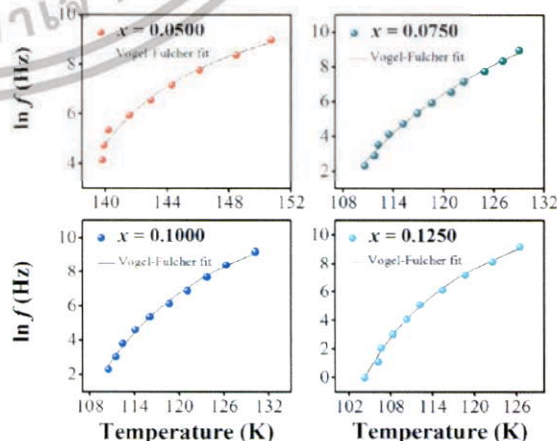


Fig. 9 Natural logarithm of frequency $[\ln(f)]$ versus $1/T$ of BT-CT-xBS ceramics.

Table 1 Parameters and degree of good-fit from the Vogel–Fulcher model for BT–CT–xBS ceramics

Composition	$\ln f_0$ (Hz)	f_0 (Hz)	T_{VF} (K)	E_a (meV)	χ^2
$x = 0.0500$	12.21 ± 1.44	$2.01 \times 10^5 \pm 4$	131.27 ± 2.77	5.6 ± 3.0	0.07043
$x = 0.0625$	9.54 ± 0.58	$1.39 \times 10^4 \pm 2$	123.14 ± 0.87	2.2 ± 0.7	0.10293
$x = 0.0750$	19.14 ± 2.27	$2.06 \times 10^8 \pm 10$	80.46 ± 6.21	43.2 ± 14.7	0.02408
$x = 0.0875$	23.34 ± 2.01	$1.37 \times 10^{10} \pm 7$	65.42 ± 5.30	70.6 ± 16.3	0.00807
$x = 0.1000$	16.54 ± 1.43	$1.53 \times 10^7 \pm 4$	88.38 ± 3.80	26.7 ± 7.3	0.02479
$x = 0.1125$	16.49 ± 1.60	$1.46 \times 10^7 \pm 5$	83.89 ± 4.75	30.0 ± 9.1	0.03163
$x = 0.1250$	16.63 ± 1.31	$1.66 \times 10^7 \pm 4$	85.79 ± 2.79	26.4 ± 6.0	0.04949

= 100 K, as well as the low-T shoulder at 30 K, becomes resolved more clearly with increased Sn substituting x .

It is not inconsequential to identify the source of low-temperature dielectric relaxation explicitly. Both defects and domain walls can cause Vogel–Fulcher relaxation similar to that reported here. Low-frequency (*i.e.*, $f_0 = 10^2$ – 10^7 Hz) relaxation is assigned usually to the domain wall motion,³⁷ whereas high frequency (*i.e.*, $f_0 = 10^8$ – 10^{12} Hz) relaxation is attributed to defect-induced dipolar relaxation.³⁸ Attempted relaxation at even higher frequency ($f_0 = 10^{14}$ – 10^{16} Hz) may originate in perovskites from small polaron effects.³⁹ Coupling between the dominant domain-wall and defect-dominant relaxation mechanisms was discussed in ref. 40.

For example, pronounced VF relaxation with $E_a = 72$ meV, $f_0 = 10^{12}$ Hz and $T_{VF} = 90$ K was reported for the BaTiO₃–0.3BaSnO₃ nonergodic relaxor.¹⁶ The energy scale of this relaxation is similar to that found in this work, but the attempted frequency differs by 2–4 orders of magnitude. Existence of the FE state with the domain walls is not a necessary requirement for dielectric relaxation. In fact, defect relaxation in non-ferroelectric perovskites has been well documented in the literature. For example, relaxation of the Li impurity ion in KTaO₃ has characteristic parameters of $E_a = 86$ meV and $f_0 = 8 \times 10^{12}$ Hz;⁴¹ Mn defect on the Sr site in SrTiO₃ relaxes at $f_0 = 10^{12}$ – 10^{13} Hz with $E_a = 64$ – 78 meV.⁴² In non-stoichiometric BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃, Mg ion misplaced at the Ba site relaxes at $f_0 = 10^9$ Hz with $E_a = 38$ meV, whereas oxygen vacancy relaxation occurs at $f_0 = 5 \times 10^{12}$ Hz and $E_a = 360$ meV.⁴³ Other reports on the relaxation of oxygen vacancy in perovskites^{44–50} show strong composition dependence of activation energy in the range of 350–910 meV. In view of the literature data discussed, it seems unlikely that the low-temperature relaxation reported here is associated with oxygen vacancy relaxation. It is most plausible that the low-temperature relaxation in the samples of this study is attributed to either defects of impurity or Sn⁴⁺ and Sn²⁺ ions misplaced at the A-site because of the rather slow relaxation dynamics (Table 1).

The ferroelectric phase diagram was established according to the dielectric results, as displayed in Fig. 10(a). The diagram consists of three ferroelectric phases; R-, O-, and T-phase and one cubic paraelectric phase. T_c decreases linearly as the Sn content increases at the rate of 765 K mol⁻¹ and T_{R-O} and T_{O-T} shift close to room temperature for the composition, $x = 0.1000$. As a result, ceramics with the composition, $0.1000 < x < 0.1125$, are expected to exhibit the O–R–T phase boundary. Fig. 10(b) shows a contour plot of ϵ_r , as a function of temperature and

composition related to the phase diagram for BT–CT–xBS ceramics. The maximum ϵ_r values are found typically in the neighborhood of the T_c line, as shown by the yellow-red boundary. Maximum ϵ_r is located at 327 K for the composition, $x = 0.0875$. It is well known that dielectric and ferroelectric properties contribute to the variation of piezoelectric properties such as $d_{33} \sim \epsilon_r P_r$,^{51,52} which has been used to describe the role of identifying direct piezoelectric properties in several KNN-based piezoceramics. In particular, most piezoelectric materials usually operate at room temperature. Thus, T_{R-O} and T_{O-T} are important factors that lead to commanding properties. As the phase transition temperatures (T_{R-O} , T_{O-T} , and T_c) shift close to room temperature for the compositions,

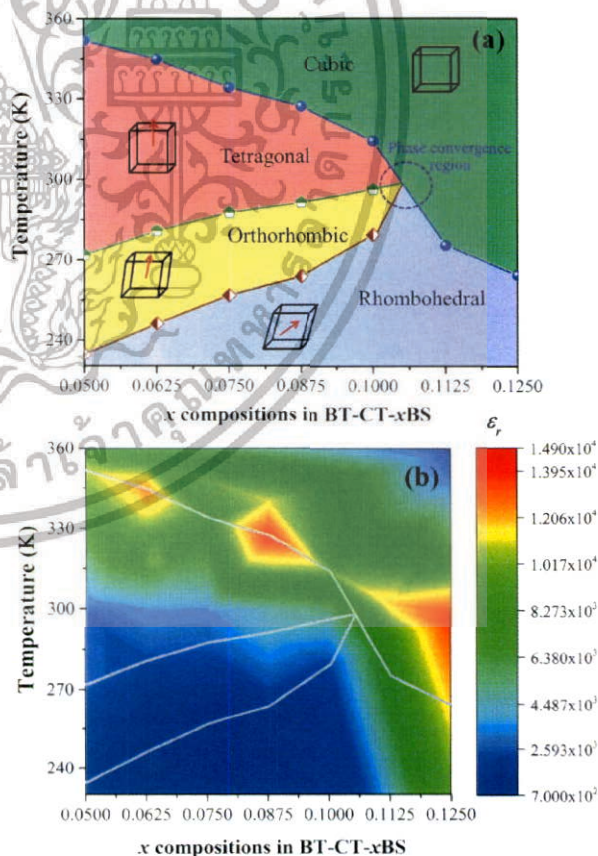


Fig. 10 (a) Phase diagram of BT–CT–xBS ceramics, (b) contour plot of the dielectric constant with temperature and composition of BT–CT–xBS ceramics.



$x = 0.1000$ – 0.1250 , the room-temperature value of ϵ_r is enhanced significantly. Even though the highest composition, $x = 0.1250$, is in the orange area ($\epsilon_r \sim 13\,500$) at room temperature, it has a cubic phase and is, therefore, not expected to show outstanding piezoelectric properties. It is interesting that the compositions, $x = 0.1000$ – 0.1125 , are inferior to the composition, $x = 0.1250$, in terms of ϵ_r , but they are expected to show outstanding piezoelectric behavior because of their multiphase composition. However, the composition, $x = 0.1000$, could possibly achieve the highest piezoelectric properties because the composition, $x = 0.1125$, is located too close to the cubic (paraelectric) phase. In comparison, the relative permittivity value of the composition, $x = 0.1000$ ($\epsilon_r \sim 5580$), is higher at room temperature than that of soft PZT ($\epsilon_r \sim 2000$ – 3500) and other BT-based ($\epsilon_r \sim 3060$) ceramics.¹³ This is in accordance with a report by Shi *et al.*¹⁵ in that Sn doping causes enhancement of dielectric permittivity, due to the formation of polar nanoregions (PNRs) that are buried in the BT-based matrix.

In order to comprehend the preferable relationship between the constructed phase diagram and electromechanical properties, ferroelectric and piezoelectric properties were measured as a function of Sn compositions. Fig. 11(a) displays room-temperature polarization in an electric field of up to 50 kV cm^{-1} , measured at a frequency $\sim 1\text{ Hz}$. It is seen clearly that all Sn-doped compositions produce a typical ferroelectric (FE) hysteresis loop with remnant polarization (P_r), saturated polarization (P_s) and coercive field (E_c). The Sn-composition dependence of P_r , P_s and E_c is shown in Fig. 11(b). The E_c value tends to decrease at higher x because it is easier to switch the non- 180° domain wall in the R-phase, which is mixed with other phases at $x = 0.1000$ – 0.1250 , as supported by the XRD, Raman, and dielectric results. This behavior is similar to that observed in other lead-free piezoceramics, which show lower E_c values in the R-phase.^{14,61} Also, the P_r and P_s values are likely to decrease with higher Sn concentration. It is evident that P_r and P_s values are varied by Sn-substituted compositions, which result from different structural phases. A change in the

hysteresis behavior of the BT-CT-xBS ceramics is represented quantitatively by the FE loop squareness, R_{sq} , calculated from the following equation:⁵³

$$R_{\text{sq}} = \frac{P_r}{P_s} + \frac{P_{1.1E_c}}{P_r} \quad (4)$$

where $P_{1.1E_c}$ is the polarization at an electric field that equals 1.1 times the E_c . R_{sq} is equal normally to 2.0 in an ideal hysteresis loop. The R_{sq} tends to increase with x ; the first peak of $R_{\text{sq}} = 0.90$ is found at $x = 0.0750$, and maximum $R_{\text{sq}} = 1.04$ occurs at $x = 0.1000$. Results indicate that the loop features most squareness at $x = 0.1000$.

Strain induced by an electric field was measured to investigate the efficiency of BT-CT-xBS ceramics for actuator applications. Fig. 12 displays a unipolar strain *versus* E for BT-CT-xBS ceramics at room temperature, with the maximum $E = 10\text{ kV cm}^{-1}$ applied. The strain increases gradually with x until it reaches the highest value of about 0.127% at $x = 0.1000$, before decreasing to 0.028% at $x = 0.1250$. The normalized strain value or converse piezoelectric coefficient (d_{33}^*) was calculated from the relationship of $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ in units of pm V^{-1} . Fig. 13 shows the d_{33} and d_{33}^* dependence of compositions in BT-CT-xBS ceramics. Similar tendencies are seen clearly in both d_{33} and d_{33}^* values. The d_{33} and d_{33}^* coefficients increase initially at the composition, $x = 0.0625$, with $d_{33} = 385\text{ pC N}^{-1}$ and $d_{33}^* = 804\text{ pm V}^{-1}$ until maximum values of 515 pC N^{-1} and 1293 pm V^{-1} are reached at $x = 0.1000$. Eventually, both values drop to $d_{33} = 104\text{ pC N}^{-1}$ and $d_{33}^* = 285\text{ pm V}^{-1}$ at $x = 0.1250$, due to the cubic phase that dominates the phase mixture. The highest d_{33} and d_{33}^* value were observed clearly at the composition, $x = 0.1000$. The high piezoelectric response in the composition, $x = 0.1000$, is caused by its multiphase transition temperature located near room temperature. The T_{RO} , T_{OT} , and T_c are evident near room temperature.

It is well-known that the dynamic of multiphase transition has preferred oriented polarizations in more than 26 directions at the composition, $x = 0.1000$, (*i.e.*, 6, 12 and 8 for the T-, O-, and R-phase, respectively), which confirms the dielectric result. The PPT and MPB region enhance ferroelectric and

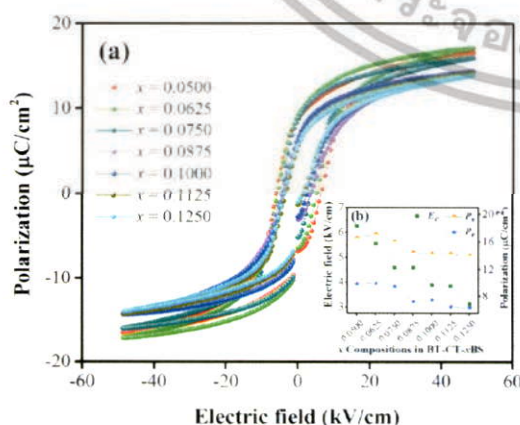


Fig. 11 (a) Composition-dependent P - E hysteresis loops of BT-CT-xBS ceramics at room temperature, (b) P_r , P_s and E_c , with composition dependence.

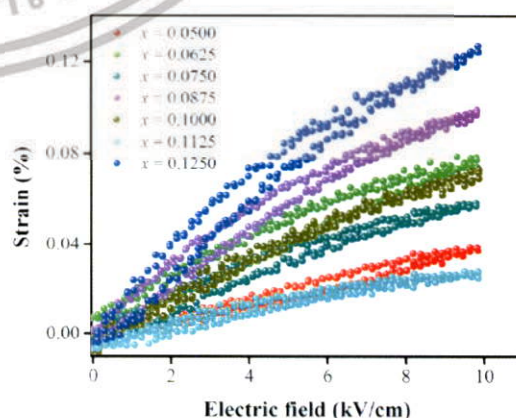


Fig. 12 Unipolar strain with electric-field of BT-CT-xBS ceramics at room temperature.



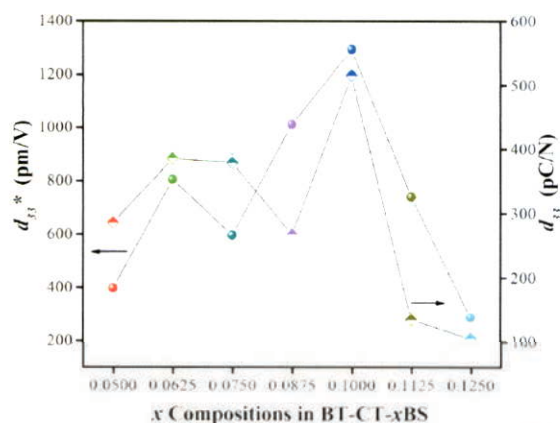


Fig. 13 Dependence of d_{33} and d_{33}^* values and x compositions in BT-CT-xBS ceramics.

piezoelectric properties, due to the intrinsic (compositions, polarized rotation, and polarized elongation/compression) and extrinsic domain wall effect.^{54,55} Flattened free energy is caused by being near the Curie temperature, which affects the intrinsic effect.⁵⁵ The compositional design based on chemical modifications creates a low T_c at the composition, $x = 0.1000$, which leads to an easy path for polarized rotation and extension at the multiphase boundary that acts on a unit cell scale. This contributes to intrinsic structural instabilities and improved piezoelectricity. Furthermore, the phase boundary makes it easier for domain wall motions^{56,57} because of structural instability near the Curie temperature. In particular, the non-180° domain wall motion of O- and R-phase⁵⁴ induces piezoelectric properties that show a particularly high strain. As discussed previously in the dielectric result, the composition, $x = 0.1000$, exhibits T_{R-O} and T_{O-T} phase transition near room temperature. Hence, the electric field has an enormous impact on phase transitions more in this composition than in others. It was reported that polarized rotation from a [111] to [001] direction, induced by an external electric field, can drive the phase transition from R- to T-phase in the perovskite ferroelectrics, BaTiO₃.^{58,59} Polarized rotation with flat free energy can motivate lattice-deformation, leading to a better piezoelectric response. Thus, large piezoelectric coefficients at the composition, $x = 0.1000$, are believed to ease polarization of the rotation by enough electric field during strain measurement, due to the nearest R-O-T multiphase transition.

The maximum values of d_{33} and d_{33}^* at the composition, $x = 0.1000$, in this study were compared to other lead-free piezoelectrics^{13,29,60-63} and commercially available soft PZT ceramics, as shown in Fig. 14. The values of d_{33} and d_{33}^* are comparable to some BT-based ceramics. However, the best d_{33} and d_{33}^* values are higher than those reported for commercially available soft PZT ($d_{33} = 410$ pC N⁻¹ and $d_{33}^* = 600$ pm V⁻¹).⁴ This Ba_{0.925}-Ca_{0.075}Ti_{0.9}Sn_{0.1}O₃ piezoelectric material is devoid of Pb, which is attractive, non-toxic for the environment and follows current legislation. Its use is possible for replacing commercial lead-based piezoelectric ceramics in actuator applications.

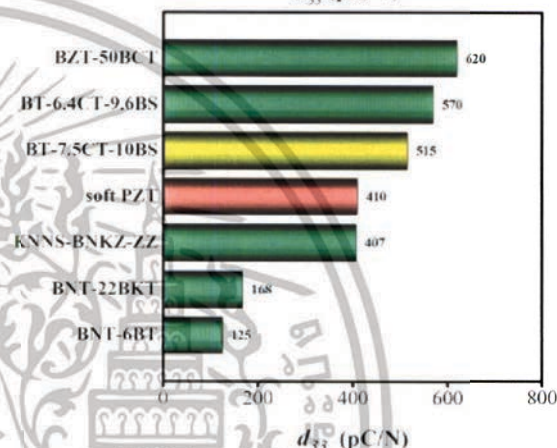
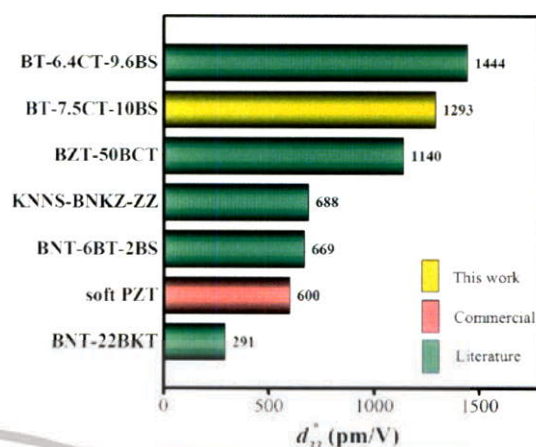


Fig. 14 Comparison of d_{33}^* (top) and d_{33} (bottom) coefficient values of Pb and Pb-free piezoelectric ceramics.

Conclusions

The lead-free Ba_{0.825+x}Ca_{0.175-x}Ti_{1-x}Sn_xO₃ piezoceramic system was prepared *via* the conventional solid state reaction method. This study found that the substitution of Ti with Sn by structural modification of the perovskite phases improved the dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties. The multi-ferroelectric phase transition (R-O, O-T and T-C) near room temperature was found to improve the piezoelectric response of the ceramics significantly. The composition, $x = 0.1000$, shows the highest $d_{33} = 515$ pC N⁻¹ and $d_{33}^* = 1293$ pm V⁻¹ values based on the results of this study. Also, this study reported anomalous dielectric relaxation at below T_{R-O} phase transition, with activation energy of $E_a \approx 20-70$ meV and freezing temperature of $T_{VF} \approx 65-85$ K.

Acknowledgements

This work was supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) under Grant No. A118-0360-007. The work of T. K. was supported by Grant-in-Aid for Scientific Research 26400323 from JSPS.

References

- 1 B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London, 1971.
- 2 J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E. M. Anton, T. Granzow and D. Damjanovic, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**, 1153–1177.
- 3 W. Jo, R. Dittmer, M. Acosta, J. Zang, C. Groh, E. Sapper, K. Wang and J. Rödel, *J. Electroceram.*, 2012, **29**, 71–93.
- 4 J. Rödel, K. G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura and D. Damjanovic, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, **35**, 1659–1681.
- 5 D. Damjanovic, N. Klein, J. Li and V. Porokhonsky, *Funct. Mater. Lett.*, 2010, **3**, 5–13.
- 6 S. Zhang, A. B. Kouniga, E. Aulbach, T. Granzow, W. Jo, H. Kleebe and J. Rödel, *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**, 034107.
- 7 A. Maqbool, A. Hussain, J. U. Rahman, T. KwonSong, W. J. Kim, J. Lee and M. H. Kim, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 11905–11914.
- 8 X. Liu and X. Tan, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 574–578.
- 9 X. Cheng, J. Wu, X. Lou, X. Wang, X. Wang, D. Xiao and J. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 750–756.
- 10 H. Tao, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, X. Wang and X. Lou, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 20358–20364.
- 11 M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta and S. Hirano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**, 6136–6142.
- 12 M. Matsubara, K. Kikuta and S. Hirano, *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**, 114105.
- 13 W. Liu and X. Ren, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**, 257602.
- 14 C. Zhou, W. Liu, D. Xue, X. Ren, H. Bao, J. Gao and L. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**, 222910.
- 15 Y. Yao, C. Zhou, D. Lv, D. Wang, H. Wu, Y. Yang and X. Ren, *EPL*, 2012, **98**, 27008.
- 16 C. Lei, A. A. Bokov and Z. G. Ye, *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**, 084105.
- 17 W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu and G. Zang, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94**, 4131–4133.
- 18 W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu and G. Zang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, **32**, 517–520.
- 19 L. F. Zhu, B. P. Zhang, X. K. Zhao, L. Zhao, P. F. Zhou and J. F. Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, **96**, 241–245.
- 20 D. Xue, Y. Zhou, H. Bao, J. Gao, C. Zhou and X. Ren, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**, 122901.
- 21 L. F. Zhu, B. P. Zhang, X. K. Zhao, L. Zhao, F. Z. Yao, X. Han, P. F. Zhou and J. F. Li, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **103**, 072905.
- 22 D. Lin, K. W. Kwok and H. L. W. Chan, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 6841–6846.
- 23 K. C. Singh, A. K. Nath, R. Laishram and O. P. Thakur, *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**, 2597–2601.
- 24 P. S. Dobal, A. Dixit, R. S. Katiyar, D. Garcia, R. Guo and A. S. Bhalla, *J. Raman Spectrosc.*, 2001, **32**, 147–149.
- 25 P. S. Dobal and R. S. Katiyar, *J. Raman Spectrosc.*, 2002, **33**, 405–423.
- 26 M. Sutapun, W. Vittayakorn, R. Muanghlua and N. Vittayakorn, *Mater. Des.*, 2015, **86**, 564–574.
- 27 L. Zhang, O. P. Thakur, A. Feteira, G. M. Keith, A. G. Mould, D. C. Sinclair and A. R. West, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 142914.
- 28 J. Pokorný, U. M. Pasha, L. Ben, O. P. Thakur, D. C. Sinclair and I. M. Reaney, *J. Appl. Phys.*, 2011, **109**, 114110.
- 29 L.-F. Zhu, B.-P. Zhang, L. Zhao and J.-F. Li, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 4764–4771.
- 30 R. Farhi, M. El Marssi, A. Simon and J. Ravez, *Eur. Phys. J. B*, 1999, **9**, 599–604.
- 31 C. H. Perry and D. B. Hall, *Phys. Rev. Lett.*, 1965, **15**, 700.
- 32 G. Singh, V. Sathe and V. S. Tiwari, *J. Appl. Phys.*, 2014, **115**, 044103.
- 33 S. Gupta, R. S. Katiyar, R. Guo and A. S. Bhalla, *J. Raman Spectrosc.*, 2000, **31**, 921–924.
- 34 A. Bootchanont, S. Rujirawat, R. Yimnirun, R. Guo and A. Bhalla, *Ceram. Int.*, 2016, **42**, 8151–8154.
- 35 T. Shi, L. Xie, L. Gu and J. Zhu, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 8606.
- 36 F. D. Morrison, D. C. Sinclair and A. R. West, *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**, 6355–6366.
- 37 E. Nakamura and K. Kuramoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1988, **57**, 2182–2189.
- 38 K. B. Lyons, P. A. Fleury and D. Rytz, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **57**, 2207–2210.
- 39 O. Bidault, M. Maglione, M. Actis, M. Kchikech and B. Salce, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1995, **52**, 4191–4197.
- 40 Y. N. Huang, X. Li, Y. Ding, Y. N. Wang, H. M. Shen, Z. F. Zhang, C. S. Fang, S. H. Zhuo and P. C. W. Fung, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1997, **55**, 16159–16167.
- 41 F. Borsa, U. T. Höchli, J. J. van der Klink and D. Rytz, *Phys. Rev. Lett.*, 1980, **45**, 1884–1887.
- 42 A. Tkach, P. M. Vilarinho, A. L. Kholkin, A. Pashkin, S. Veljko and J. Petzelt, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2016, **73**, 104113.
- 43 T. Kolodiazhnyi, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, **34**, 1741–1753.
- 44 Y. Leyet, F. Guerrero and J. Pérez de la Cruz, *Mater. Sci. Eng., B*, 2010, **171**, 127–132.
- 45 C. C. Wang, C. M. Lei, G. J. Wang, X. H. Sun, T. Li, S. G. Huang, H. Wang and Y. D. Li, *J. Appl. Phys.*, 2013, **113**, 094103.
- 46 I. J. Par and Y. H. Han, *J. Korean Phys. Soc.*, 2015, **66**, 1416–1421.
- 47 S. Steinsvik, R. Bugge, J. Gjonnes, J. Taftø and T. Norby, *J. Phys. Chem. Solids*, 1997, **58**, 969–976.
- 48 A. Peláiz-Barranco and J. D. S. Guerra, *Mater. Res. Bull.*, 2010, **45**, 1311–1313.
- 49 W. L. Warren, K. Vanheusden, D. Dimos, G. E. Pike and B. A. Tuttle, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**, 536–538.
- 50 H. Y. Wang, L. Chen, H. Meng, X. M. Xiong and J. X. Zhang, *Phys. Status Solidi B*, 2009, **246**, 2392–2395.
- 51 B. Zhang, J. Wu, X. Cheng, X. Wang, D. Xiao, J. Zhu, X. Wang and X. Lou, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 7718–7725.
- 52 X. Wang, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, X. Cheng, T. Zheng, B. Zhang, X. Lou and X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 2905–2910.
- 53 Y. Tian, X. Chao, L. Wei, P. Liang and Z. Yang, *J. Appl. Phys.*, 2013, **113**, 184107.
- 54 G. Liu, S. Zhang, W. Jiang and W. Cao, *Mater. Sci. Eng., R*, 2015, **89**, 1–48.



- 55 D. Damjanovic, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 062906.
- 56 D. Xue, Y. Zhou, H. Bao, C. Zhou, J. Gao and X. Ren, *J. Appl. Phys.*, 2011, **109**, 054110.
- 57 F. Li, S. Zhang, Z. Xu, X. Wei, J. Luo and T. R. ShROUT, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**, 192903.
- 58 H. Fu and R. E. Cohen, *Nature*, 2000, **403**, 281–283.
- 59 S. E. Park and T. R. ShROUT, *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**, 1804–1811.
- 60 H. Tao, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, X. Wang and X. Lou, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 20358–20364.
- 61 T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**, 2236–2239.
- 62 Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**, 124106.
- 63 J. Janbua, S. Niemchareon, R. Muanghlua and N. Vittayakorn, *Ferroelectrics*, 2016, **490**(1), 13–22.





High piezoelectric response in lead free $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{BaSnO}_3$ solid solution

Jitkaset Mayamae^a, Wanwilai Vittayakorn^{a,b}, Usa Sukkha^b, Theerachai Bongkarn^{c,d}, Rangson Muanghlua^e, Naratip Vittayakorn^{a,f,g,h}

^a Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^b Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), 111 University Avenue, Muang District, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

^c Department of Physics, Research Center for Academic Excellence in Applied Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

^d Research Center for Academic Excellence in Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

^e Department of Electronics Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^f Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^g Advanced Materials Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^h Nano-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Keywords:

Lead-free piezoceramic
Barium titanate-based
Multiphase boundary

Lead free piezoelectric in the ternary system of $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{BaSnO}_3$ [BCT-*x*BS], where $x = 0.00-0.075$, was fabricated via a conventional solid state reaction. The effect of substituting BCT with BS on the crystal structure as well as dielectric, ferroelectric and strain behavior was investigated systematically in order to search for outstanding actuating performances in lead free piezoelectric ceramics. A ferroelectric phase diagram of BT-CT-BS was established in this work, and a multi-ferroelectric phase composition was designed near ambient temperature, based on an established phase diagram. The BS substitute depressed the ferroelectric-paraelectric phase temperature slightly, and raised the transition temperatures of O-T phase transformations, thus, the orthorhombic phase could be stabilized above the ambient temperature with $x > 0.05$. As a result, the polymorphic phase composition showed outstanding piezoelectric values of $k_p = 41.7\%$, $d_{33} = 469$ pC/N and $d_{33} = 1335$ pm/V@10 kV/cm, which are suitable for lead free piezoelectric actuator applications.

1. Introduction

The development of lead-free piezoelectric materials has received much attention in past decades, due to their nontoxic nature and several current environmental regulations from many countries [1–4]. Lead-free piezoelectric candidate materials can be categorized as bismuth layer, tungsten bronze and perovskite structure [4]. Among them, perovskite-type ferroelectric is attentive as a replacement for lead-based piezoelectric materials, since comparatively high piezoelectric response and high relative permittivity were found in this crystal structure [2,4]. Lead free candidate material based on perovskite structure, such as the alkali niobate family, Bi-based family and BaTiO_3 -based (BT-based) family, has been investigated extensively in pure and modified form [1–4]. As compared to alkali niobate and the Bi-based family, BT-based candidates have drawn great attention since Lin and Ren [1] reported the outstanding piezoelectric coefficient of $d_{33} = 620$ pC/N in $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-50(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$. A ferroelectric phase diagram has been proposed, which displays regions of tetra-

gonal, rhombohedral and cubic phases with a morphotropic phase boundary (MPB) [1]. It is known that the MPB plays an important role in enhancing piezoelectric properties of the perovskite-type ferroelectric family [5]. Further studies have searched the vicinity of two converging triple points with multi-ferroelectric phase coexistence in either the binary or ternary system of BT. BT generally exhibits 3 ferroelectric phase transitions; the cubic paraelectric phase to tetragonal ferroelectric phase (T_c) that occurs at 130 °C, tetragonal to orthorhombic phase (T_{T-O}), which is close to 0 °C and below -80 °C (T_{O-R}), and orthorhombic to rhombohedral phase with the polar axial placed diagonally along the body [5,6]. Doping the system is a common way to engineer the ferroelectric phase transition temperature in BaTiO_3 [6]. T_{T-O} and T_{O-R} can be tunable, close to room temperature, by substituting Ti^{4+} with Sn^{4+} at the B-site in the perovskite structure of $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ [7]. Furthermore, the relative permittivity of the ceramics increases approximately three times greater than that of pure BT. Unfortunately, Sn-substitution dramatically decreases T_c of the ceramics [6], which can be suppressed by substituting Ba^{2+} with Ca^{2+}

* Corresponding author at: Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand.
E-mail addresses: naratip.vi@kmitl.ac.th, naratipemu@yahoo.com (N. Vittayakorn).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.252>

Available online 26 May 2017

0272-8842/ © 2017 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

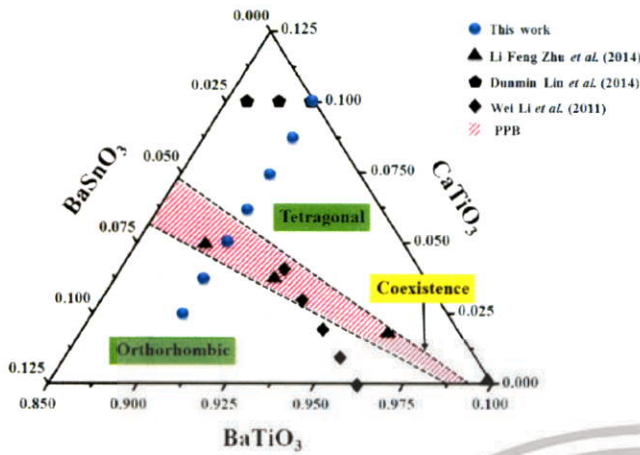


Fig. 1. Ternary diagram of BaTiO₃-CaTiO₃-BaSnO₃ ceramics.

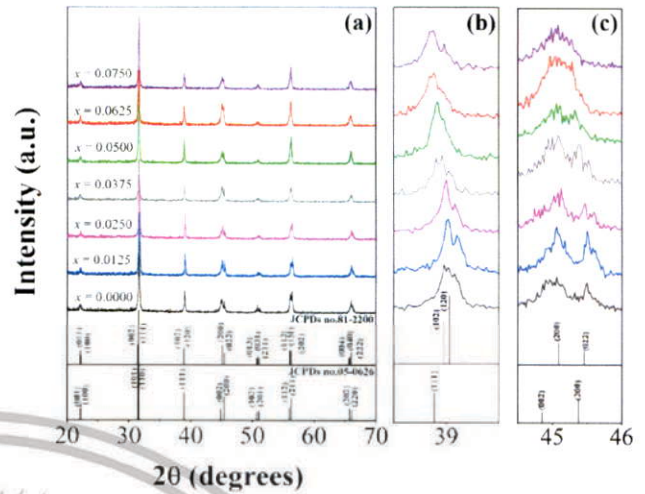


Fig. 3. (a) XRD patterns of BCT-xBS ceramics with the compositions, $x = 0.000-0.0750$, and the expanded peak at 2θ of around (b) $38-40^\circ$ (c) $44.5-46^\circ$.

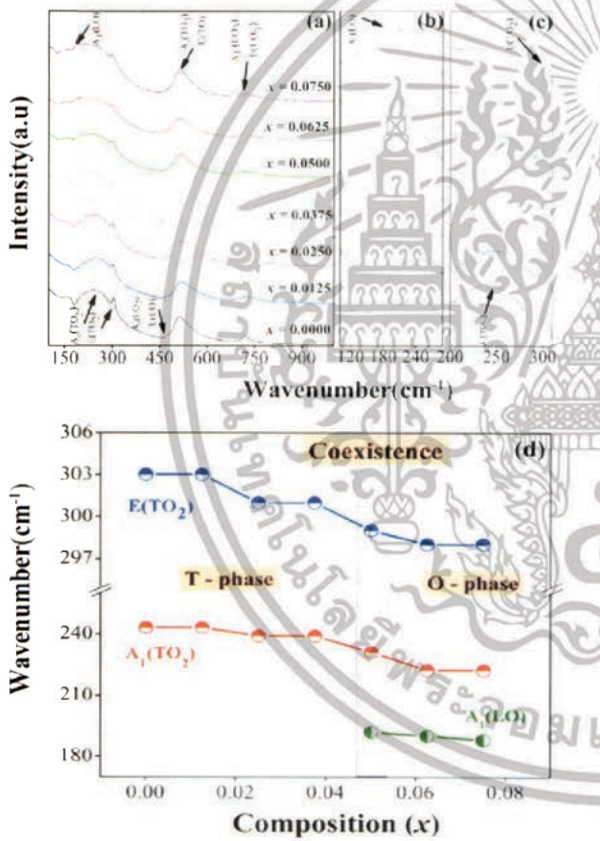


Fig. 2. (a) Raman spectra of BCT-xBS ceramics with the compositions, $x = 0.000-0.0750$, and (b) and (c) the expanded peak at around $100-300$ and $200-320$ cm^{-1} (d) $E(\text{TO}_2)$, $A_1(\text{TO}_2)$ and $A_1(\text{LO})$ as a function of composition.

in the A-site of the perovskite structure [6]. Recently, High piezoelectric of d_{33} of 440 pC/N and planar electromechanical coupling factor of $k_p = 45\%$ were achieved near the T-O boundary of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$; $0.01 \leq x \leq 0.04$ ceramic [8]. A high piezoelectric coefficient d_{33} of over 500 pC/N was stabilized in a wide compositional range of $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$; $0.07 \leq x \leq 0.11$ [9]. More recently, Zhu et al. [10] reported an outstanding converse piezoelectric coefficient $d_{33}^* = 1444 \text{ pm V}^{-1}$ in the BaTiO_3 - CaTiO_3 - BaSnO_3 ternary system. Thus, it is widely believed that Ca^{2+} and Sn^{2+} ion substitutions should play a significant role in the multiphase coexistence formation, and generate outstanding piezoelectric properties of BT ceramics. Based on

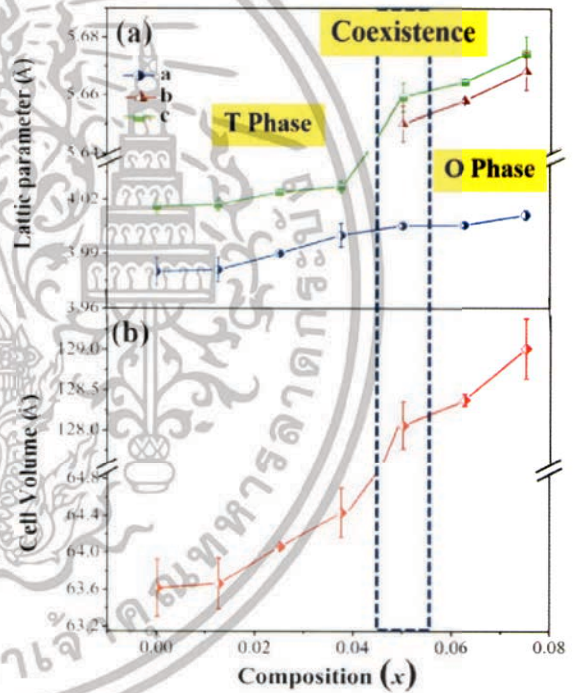


Fig. 4. (a) Lattice parameter and (b) unit cell volume of BCT-xBS ceramics.

recently published work [8–11], the ferroelectric phase diagram of BaTiO_3 - BaSnO_3 - CaTiO_3 was established, as shown in Fig. 1. The “white composition region” in the phase diagram is expected to exhibit two/three-ferroelectric phase coexistences, based on the authors’ knowledge; as these compositions have not been explored before. Besides, the multiphase coexistence boundary line needs to be investigated in order to achieve high performance lead-free piezoelectric ceramics in the BaTiO_3 - BaSnO_3 - CaTiO_3 ternary system. This study examined the composition groups indicated by a “circular dot” to complete the multiphase coexistence boundary line in BaTiO_3 - BaSnO_3 - CaTiO_3 ternary systems, through increasing the BaSnO_3 content and focusing on a search for the multiphase coexistence composition of the system, in order to obtain outstanding piezoelectric properties. The research results will be beneficial for the design of the polymorphic phase boundary (PPB) line, with high performance in BaTiO_3 - BaSnO_3 - CaTiO_3 ternary systems.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่นอญตาดให้เข้าไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
S122
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 1
Crystal structure information and physical properties of the BCT-*x*BS ceramics.

<i>x</i>	Lattice parameter (Å)			<i>V</i> (Å ³)	Density (%)	Grain-size (μm)
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
0.0000	3.9800 ± 0.0075	3.9800 ± 0.0075	4.0160 ± 0.0044	63.6150 ± 0.3102	96.1 ± 1.3	25.1 ± 3.7
0.0125	3.9810 ± 0.0068	3.9810 ± 0.0068	4.0170 ± 0.0037	63.6629 ± 0.2764	95.9 ± 1.4	24.7 ± 3.7
0.0250	3.9900 ± 0.0004	3.9900 ± 0.0004	4.0240 ± 0.1641	64.0625 ± 0.0061	94.4 ± 0.9	23.3 ± 4.2
0.0375	4.0000 ± 0.0066	4.0000 ± 0.0066	4.0270 ± 0.0034	64.4320 ± 0.2675	95.2 ± 2.1	24.3 ± 3.1
0.0500	4.0052 ± 0.0014	5.6500 ± 0.0062	5.6590 ± 0.0049	128.0597 ± 0.2960	94.9 ± 2.4	22.8 ± 6.2
0.0625	4.0054 ± 0.0012	5.6580 ± 0.0005	5.6644 ± 0.0011	128.3698 ± 0.0767	94.7 ± 1.1	20.4 ± 4.4
0.0750	4.0109 ± 0.0026	5.6683 ± 0.0067	5.6743 ± 0.0059	129.0051 ± 0.3726	94.1 ± 2.8	18.4 ± 3.2

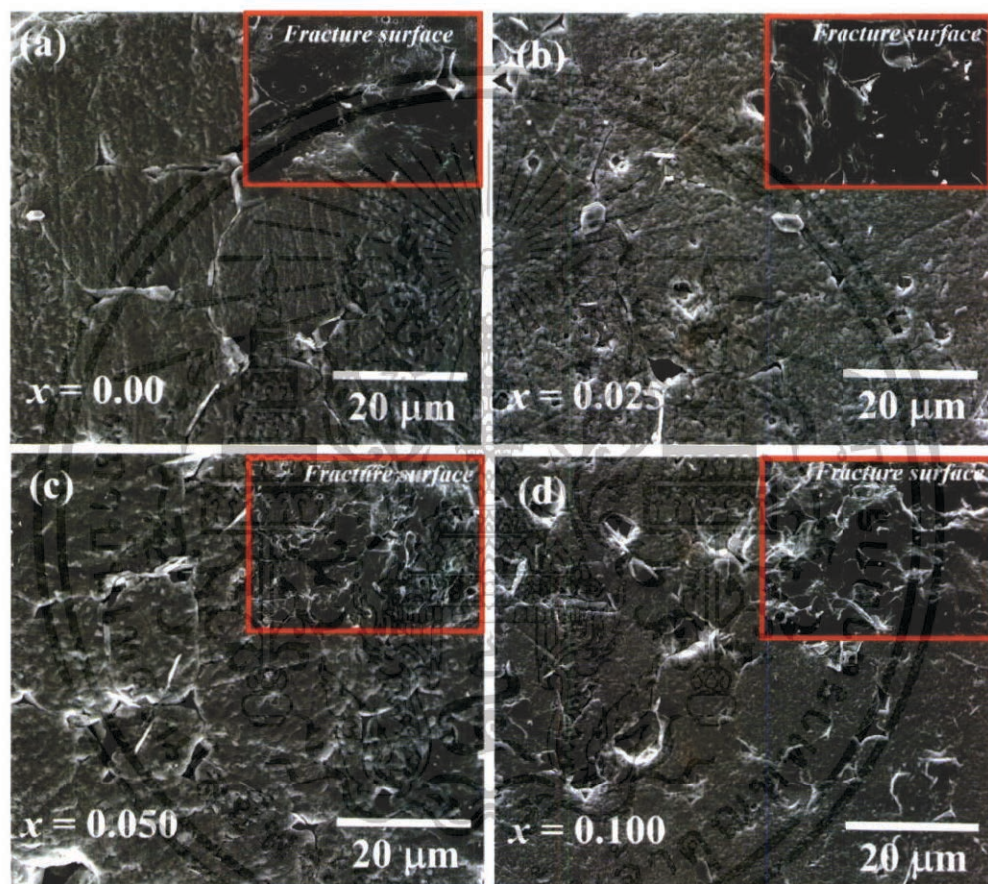


Fig. 5. SEM micrographs of BCT-*x*BS ceramics increasing BS content: (a) *x* = 0.000, (b) *x* = 0.0250, (c) *x* = 0.050, and (d) *x* = 0.0750.

2. Material and methods

The perovskite type oxide of $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{BaSnO}_3$ [BCT-*x*BS], where *x* = 0.00–0.075 powder, was synthesized via solid state reaction methods. Thus, the Equimolar ratio of BaCO_3 (Sigma-Aldrich, > 99.0%), TiO_2 (Sigma-Aldrich, > 99.0%), CaCO_3 (Sigma-Aldrich, > 99.0%), and SnO_2 (Sigma-Aldrich, > 99.0%) was vibratory milled in ethanol (Fulka, > 99.5%) for 4 h. The precursor was dried and calcined in an alumina crucible at a temperature between 1200 and 1350 °C for 4 h. The calcined powder was vibratory milled again for 2 h before being sieved and mixed with 5 wt% polyvinyl alcohol (PVA) solution, and uniaxial pressed into green disk pellets of 10 mm diameter. The pellets were sintered at a temperature between 1400 and 1500 °C for 4 h in a covered alumina crucible. The X-ray diffractometer (Bruker D8 Discover AXS, Karlsruhe, Germany) with CuKα radiation was used to identify the crystal structure of the sintered

pellets. Raman spectra were measured using the 532 nm exciting line (Dispersive Raman microscope, SENTERRA, Bruker) in order to support the crystal structure identification of the pellets. The surface morphology and fracture surface of the ceramic samples were examined by a scanning electron microscope; SEM (QUANTA 450, FEI). Silver paste (Heraeus, C1000) was coated on both surface sides and fired at 650 °C for 30 min for electrical measurement. Relative permittivity was carried out as a function of temperature at different frequencies using an LCR analyzer (HP4284A, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA), which was connected to a programmable high temperature chamber furnace. The ferroelectric polarization-electric field (P-E) hysteresis loop of the pellets was measured at 4 Hz at room temperature using the standard ferroelectric tester system (RT66B; Radiant Technologies, Inc., Albuquerque, NM). The bipolar and unipolar functions of the electric field were achieved by using an optical displacement sensor (MTI-2100 fotonic sensor). The pellets for piezo-

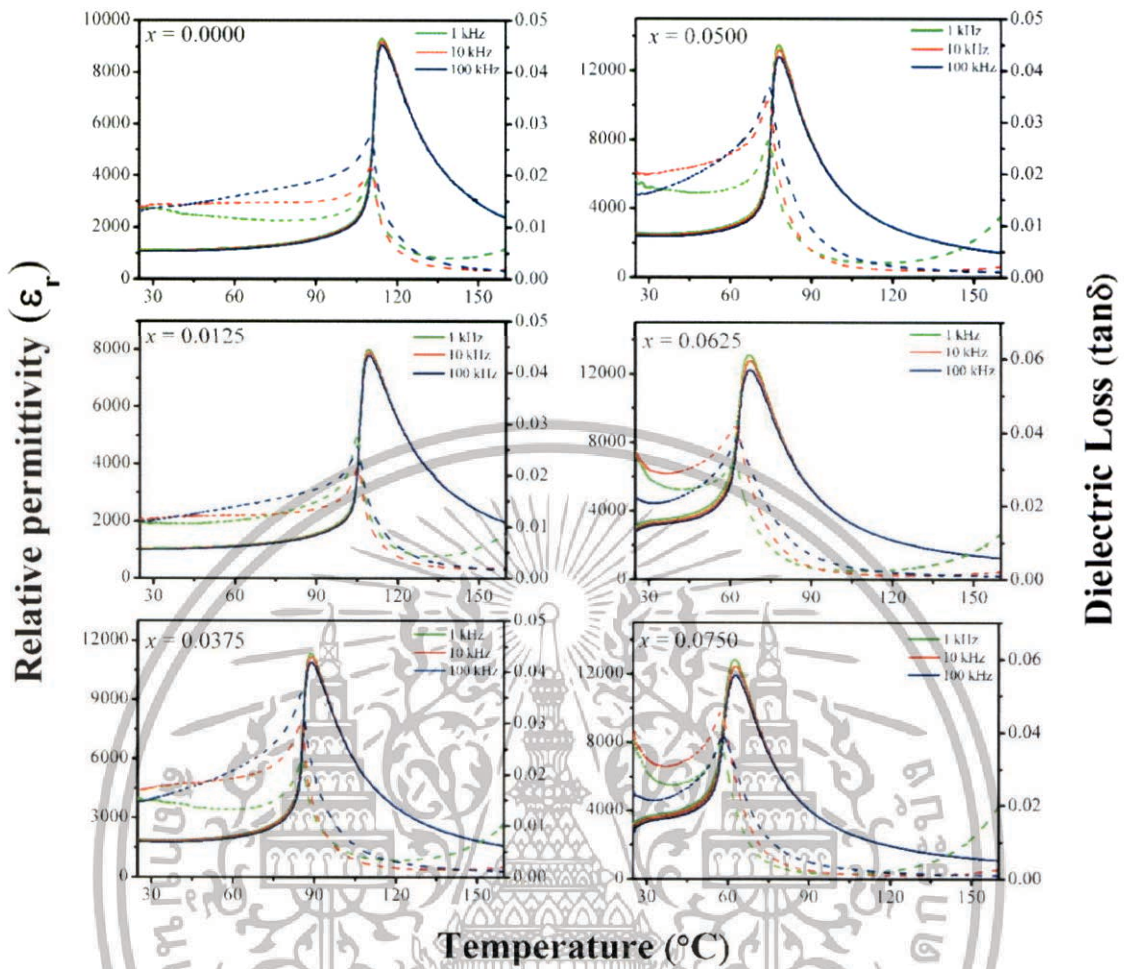


Fig. 6. Relative permittivity (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) versus temperature curves of BCT-xBS ceramics.

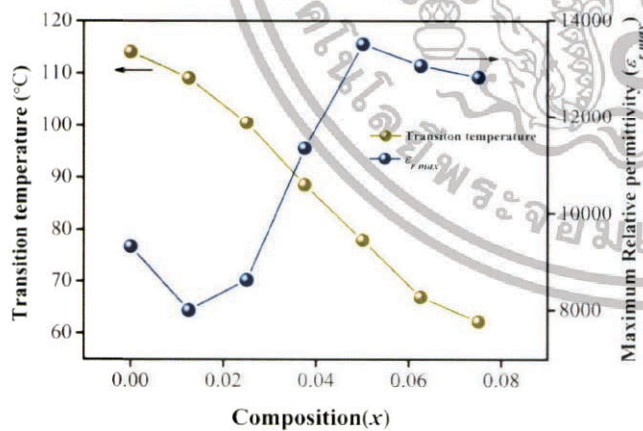


Fig. 7. Transition temperature and maximum relative permittivity as a function of composition x .

electric measurements were poled first in silicone oil at room temperature under 35–40 kV/cm for 30 min using a direct-current (DC) power supply. The piezoelectric constant (d_{33}) was collected using a quasistatic d_{33} meter (YE2730A, APC International Ltd.). A resonance-antiresonance method was employed to determine planar electromechanical coupling factor k_p using precision LCR meter (E4980A Agilent, USA) following IEEE standards.

3. Results and discussion

3.1. Composition dependent on phase structural transformation

Fig. 2(a–c) display the room temperature of Raman spectra of BCT-xBS ceramics for $x = 0.00–0.075$. All compositions exhibited typical ferroelectric Raman-active mode, which agreed well with the Raman spectra pattern of the ferroelectric BT-based phase. The Raman band of BCT-xBS ceramics for $x = 0.00–0.075$ indicated that all compositions exhibited ferroelectric behavior. Based on group theory analysis, tetragonal BT has $3A_1(TO) + 3A_1(LO) + 3E(TO) + 3E(LO) + 1E(LO + TO) + 1B_1$ Raman active modes [12]. On the other hand, all phonons of cubic BT belong to $3F_{1u} + F_{2u}$, which does not include a normal Raman active mode. Fig. 2(a) shows six characteristic signature patterns of the ferroelectric tetragonal structure in the compositions, $0.00 \leq x \leq 0.0375$; i.e. the interference dips at 178 cm^{-1} , asymmetric bands of $A_1(TO_2)$ mode broaden at 243 cm^{-1} , $E(TO_2)$ mode sharpens at 303 cm^{-1} , swelling $A_1(LO_2)/E(LO)$ weakens at 465 cm^{-1} , and $E(TO)/A_1(TO_3)$ and $A_1(LO_3)/E(LO_3)$ broaden at 514 and 718 cm^{-1} , respectively. An additional Raman peak was not observed with BS substitution, which proves that there is no change in the structure that agrees well with XRD results. The Raman spectrum of the ceramics presented evidence of crystal structural change in BCT upon BS substitution. By increasing BS content, the Raman active mode, especially in the low-frequency region ($100–300 \text{ cm}^{-1}$), connects to vibrations of the polar BO_6 octahedra, which changes significantly. With increasing BS content, evidence of a smooth transition from tetragonal to orthorhombic

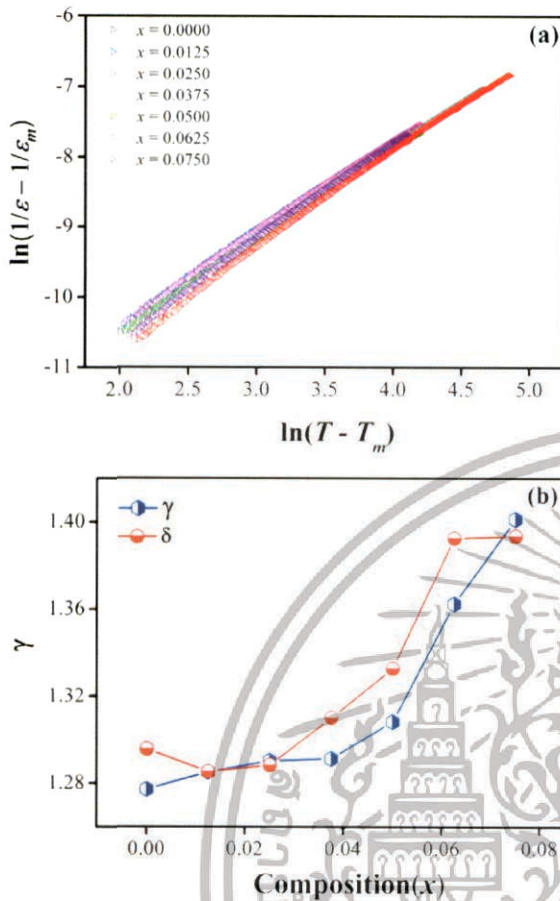


Fig. 8. (a) The $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ versus $\ln(T - T_m)$ at 100 kHz and (b) γ and δ value for BCT-xBS ceramics.

phase was observed; the low frequency shift of the $A_1(\text{TO}_2)$ mode and appearance of the $A_1(\text{LO})$ mode were at 192 cm^{-1} . It is a well-established fact that the $A_1(\text{TO}_2)$ mode for the tetragonal phase has a vibration frequency of around 243 cm^{-1} and shifts to 222 cm^{-1} for the orthorhombic phase [13]. Besides, the $A_1(\text{LO})$ mode is more prominent in the orthorhombic phase, but vanishes in the tetragonal phase [12]. Fig. 2(d) displays the $E(\text{TO}_2)$, $A_1(\text{TO}_2)$ and $A_1(\text{LO})$ mode as a function of composition x . Appearance of the $A_1(\text{LO})$ peaks shows that the tetragonal to orthorhombic phase transition occurred at a composition boundary of $x = 0.05$. Furthermore, the peak intensity of the $A_1(\text{LO})$ mode increased monotonously with increasing BS content [Fig. 2(b)], with which the $E(\text{TO}_2)$ mode shifted significantly towards a lower wavenumber at 301 cm^{-1} . This means that the B-O stretching force constant has decreased. It is well known that an increase in the mean equilibrium B-O bond distance decreases the bond stretching force constant. The increasing bond length correlates well with expectations, due to an increase in volume of the unit cell caused by substitution of the larger Ba^{2+} ion (1.64 \AA) for Ca^{2+} ion (1.34 \AA) on the A-site, and that of the larger Sn^{4+} ion (0.69 \AA) for Ti^{4+} ion (0.605 \AA) on the B-site. Furthermore, the low frequency shift of the $A_1(\text{TO}_3)/E(\text{TO})$ and $A_1(\text{LO}_3)/E(\text{LO}_3)$ mode at 510 cm^{-1} and 714 cm^{-1} , respectively, also was evidenced, which attributed to decreasing Ca_{Bn} defect formation. These results are in agreement with a previous report on Ca doping BT by Chul et al. [14].

X-ray diffraction spectra of the sintered BCT-xBS ceramics are exhibited with different compositions in Fig. 3(a–c). Each pattern represents a typical crystalline perovskite structure without trace of impurity or second-phase formation, suggesting that Ba^{2+} and Sn^{4+} are diffused completely into the BCT lattice to form a solid solution in the

structured composition range. Furthermore, the diffraction peak positions of these ceramics shifted to a lower angle with increased BS content (Fig. 3(b)), due to substituting smaller radii of Ca^{2+} (1.34 \AA) and Ti^{4+} (0.605 \AA) with larger radii of Ba^{2+} (1.64 \AA) and Sn^{4+} (0.69 \AA) and thus expanding the BCT lattice.

Fig. 3(c) shows a close examination of the doublet around $2\theta = 45^\circ$, which suggests that the BCT ceramic ($x = 0.00$) has a tetragonal symmetry at room temperature, and is characterized by splitting of the (200) and (002) peaks. The tetragonal is distorted gradually with increasing BS content, as presented in Fig. 3(c). With increasing BS content, the interval between (200) and (002) reflections becomes smaller, indicating the transformation of tetragonal to orthorhombic phase, which occurred at a phase boundary of $0.0375 \leq x \leq 0.0625$ at room temperature. The lattice parameters and unit cell volumes of members of the sintered BCT-xBS ceramics are plotted Fig. 4(a) and (b). Density and average grain size are also given in Table 1. There is a systematic increase in unit cell volume with increasing BS content, as expected. In the tetragonal region ($0.00 \leq x \leq 0.0375$), both c - and a -axis parameters increase with increasing BS content. Nevertheless the increasing rate in a -axis is slightly higher than c -axis resulting an increasing in unit cell volume. In orthorhombic perovskite region ($0.05 \leq x \leq 0.075$), only a -axis parameters slightly increase, but the b - and c -axis parameter lengthens with increasing BS content. This result may cause by octahedral tilting/rotation along with the b - and c -axis. The trend of the lattice distortion, by substituting BS content, is consistent with previous studies [9,11] and corresponded very well with the Raman results. Fig. 5(a–d) show the thermally etched surfaces morphology and fracture surfaces of the BCT-xBS ceramics for $x = 0.00, 0.0275, 0.050$ and 0.075 respectively. All ceramic compositions show grain boundary with dense packed microstructure, indicating a high ceramic densification in our study. The average grain size (G_{AV} ; $18.4\text{--}25.1\text{ }\mu\text{m}$) of the ceramics was estimated using the linear intercept method. Furthermore, the G_{AV} of the BCT ceramics modified by BS obviously decreased with increasing BS content, 25.1 for $x = 0.00\text{--}18.4$ for $x = 0.075$, which indicates that the addition of BS serves as a grain-growth inhibitor.

3.2. Composition dependent on dielectric behavior

Sintered ceramics with more than 94% theoretical density were used for dielectric, ferroelectric and piezoelectric measurement studies. Fig. 6 shows the temperature dependence of relative permittivity (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) for BCT-xBS ceramics at various frequencies. The ϵ_r and $\tan\delta$ versus temperature peaks were broadened slightly. Ceramics with $0.00 \leq x \leq 0.05$ exhibited one dielectric peak maximum, and a temperature at maximum value of ϵ_r at T_m shifted to lower temperatures with increasing composition x . The temperature corresponding to $\tan\delta$ maximum also decreased with increasing composition x . Regarding the composition, $x \geq 0.0625$, two polymorphic phase transition peaks were clearly evident, which corresponds to the phase transitions of orthorhombic–tetragonal ($T_{\text{O-T}}$) and tetragonal–cubic (T_m) phases. The $T_{\text{O-T}}$ transition shows an increasing trend with increasing x and appears when the concentration, x , reaches 0.0625. The $T_{\text{O-T}}$ temperatures are about $26.00\text{ }^\circ\text{C}$ and $27.37\text{ }^\circ\text{C}$ for the ceramic compositions, $x = 0.0625$ and 0.075 , respectively. The T_m decreases almost linearly with a substitution of BS content, as displayed in Fig. 7. The relationship between T_m and concentration was given by $T_m(^\circ\text{C}) = 116.4 - 748.6x$ $^\circ\text{C/mol}$. The ϵ_{max} increased with increasing composition x and reached a maximum value of 13,500 at the composition, $x = 0.05$.

It is interesting to note that by increasing the composition, x , especially in high BS concentration, ϵ_r displays a frequency-dependent response near the T_m attributed to the characteristic of diffuse phase transition behavior, which is represented by frequency dependence of the permittivity versus temperature curve in the ferroelectric phase. In order to understand the effect of BS on the diffuseness of relative permittivity, peak broadening may be quantified by the diffuseness

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

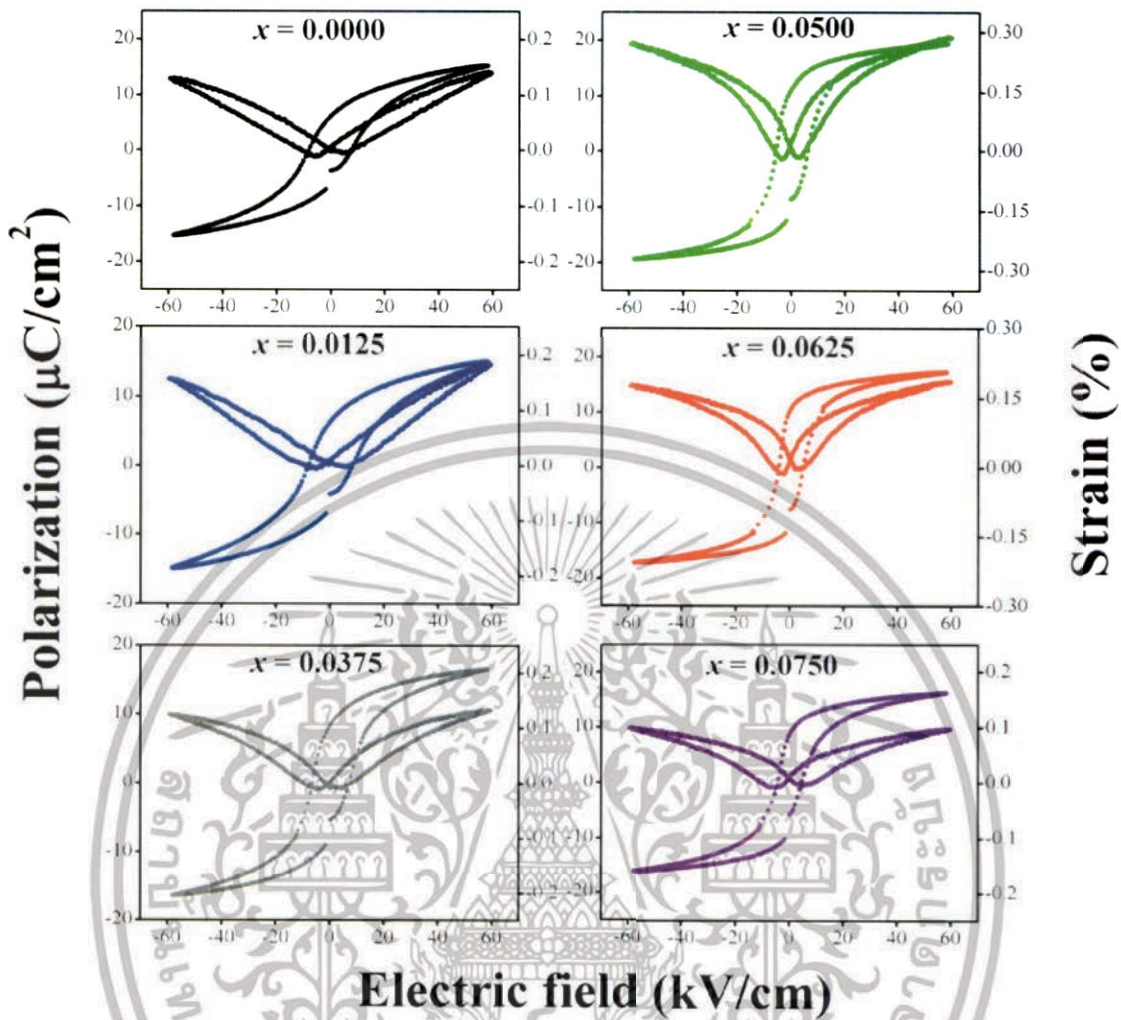


Fig. 9. Compositions-dependent P-E hysteresis and S-E butterfly loops of BCT-xBS ceramics at ambient temperature.

degree (δ), which is related to dielectric constant and temperature, as follows [15,16]:

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

where ϵ_m is the maximum value of relative permittivity, T_m is the temperature when ϵ_r reaches maximum, δ is the degree of transition diffuseness and γ is the degree of dielectric relaxation, which is equal to 1 for materials with this type of phase transition that belong to a normal ferroelectric; i.e. $1 < \gamma < 2$, for materials belonging to relaxor ferroelectrics and $\gamma = 2$ for materials belonging to ideal relaxor ferroelectrics. Fig. 8(a) displays a plot of $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ as a function of $\ln(T - T_m)$ using ϵ_r versus T data at 100 kHz. The results indicate that a linear relationship was observed in the curves of all compositions. The parameter γ and δ were determined from Fig. 8(a) by linear fitting. Also, the value of γ and δ are displayed as a function of BS in Fig. 8(b). The δ values were clearly 12.96 for the composition, $x = 0.0$, and they increased to 13.38 for $x = 0.075$. A similar trend was found for the γ value, in that it increased from 1.28 to 1.40 for $x = 0.00$ – 0.075 . Increasing γ and δ values as a function of BS content is attributed to the formation of non-polar nano regions of BS in the BCT matrix. Shi et al. [7] reported on the Sn dope BT system, in which continuous dipole-dipole interaction between Ti and oxygen in the BT structure was destroyed by Sn substitution, due to the orbital hybridization between Sn and oxygen atoms being much weaker than that between Ti and

oxygen atoms. The long range Coulomb potential cannot be built up in the matrix, resulting in the normal ferroelectric domain being unable to form, and this behavior is similar to the formation of PNRs in the lead-based relaxor ferroelectric system such as $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [17–21].

3.3. Composition dependent on ferroelectric and piezoelectric behavior

Fig. 9 shows the electrical polarization (P) versus electric field (E) hysteresis loops, and bipolar field-induced strains for BCT-xBS ceramics sintered at optimum temperatures. Saturated and fully developed hysteresis loops are achieved for all x compositions, meaning that the external electric field has high enough energy to switch and rotate the ferroelectric domains. All P-E hysteresis and S-E butterfly loops are rather symmetric, indicating no apparent existence of the pinning down phenomenon. Fig. 10 displays unipolar field-induced strain curves at 10 kV/mm and 60 kV/mm for BCT-xBS ceramics at room temperature. The unipolar strains increased proportionally with an increasing external electric field for all samples. In addition, the unipolar strains increased significantly with increasing composition x , and reached a maximum value at $x = 0.05$, when they finally started to decrease with increasing BS content. An excellent electrostrain of 0.30% was achieved at 60 kV/mm for the composition, $x = 0.05$, which exhibits the T-O coexisted phase. A detailed response of ferroelectrics, such as remanent polarization (P_r), coercive field (E_c) and ($P_{\text{sat}} - P_r$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

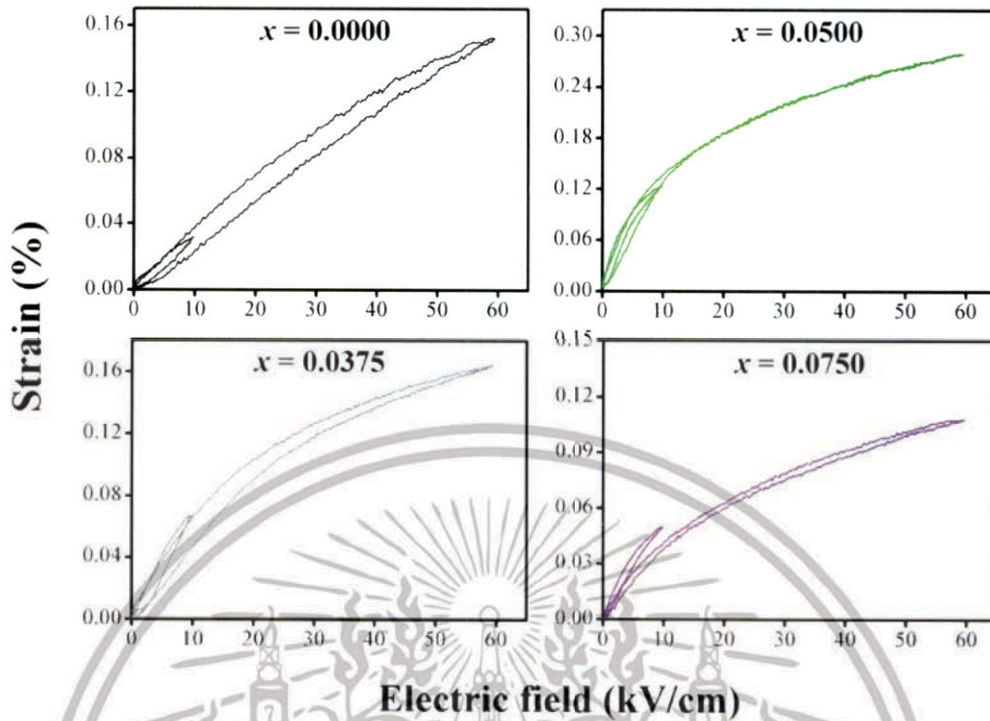


Fig. 10. Unipolar strain with electric-field of BCT-xBS ceramics at ambient temperature.

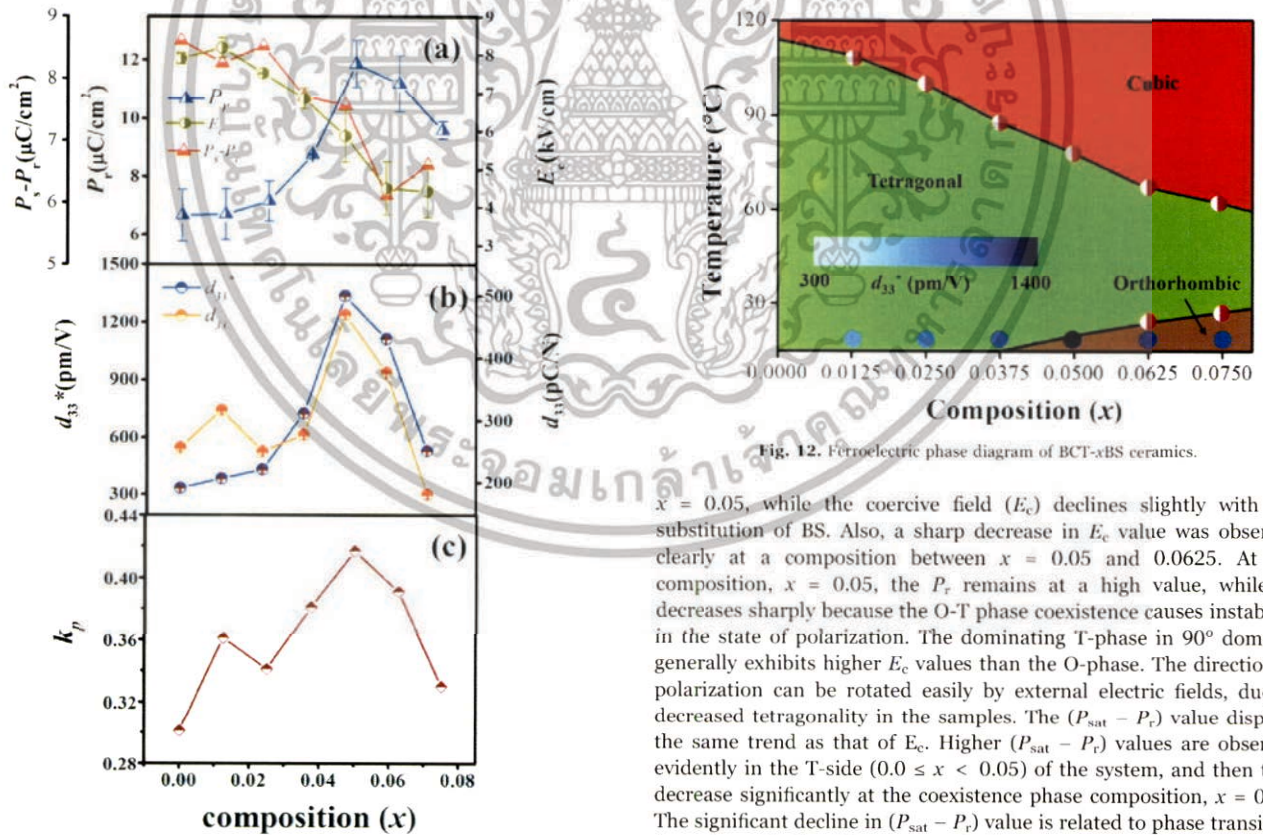


Fig. 11. Ferroelectric and piezoelectric response data of BCT-xBS ceramics.

value as a function of composition, is provided in Fig. 11(a). It can be seen that remanent polarization (P_r) increases slightly with BS content and reaches the maximum value of 11.86 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ for the composition,

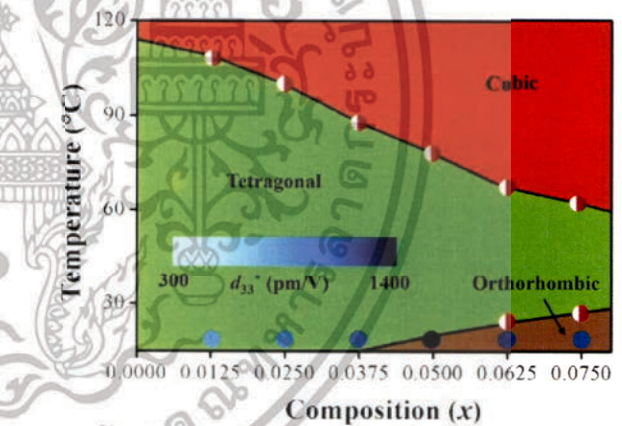


Fig. 12. Ferroelectric phase diagram of BCT-xBS ceramics.

$x = 0.05$, while the coercive field (E_c) declines slightly with the substitution of BS. Also, a sharp decrease in E_c value was observed clearly at a composition between $x = 0.05$ and 0.0625 . At the composition, $x = 0.05$, the P_r remains at a high value, while E_c decreases sharply because the O-T phase coexistence causes instability in the state of polarization. The dominating T-phase in 90° domains generally exhibits higher E_c values than the O-phase. The direction of polarization can be rotated easily by external electric fields, due to decreased tetragonality in the samples. The $(P_{\text{sat}} - P_r)$ value displays the same trend as that of E_c . Higher $(P_{\text{sat}} - P_r)$ values are observed evidently in the T-side ($0.0 \leq x < 0.05$) of the system, and then they decrease significantly at the coexistence phase composition, $x = 0.05$. The significant decline in $(P_{\text{sat}} - P_r)$ value is related to phase transition from the orthorhombic–tetragonal phase near room temperature.

Similar tendencies also are seen clearly in both d_{33} and d_{33}^* values. The converse piezoelectric coefficient (d_{33}^*) is obtained from the relationship of $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ in units of pm/V [22,23], together with a direct piezoelectric coefficient (d_{33}) measured by a d_{33} meter. The plot of d_{33} and d_{33}^* values is presented as a function of BS content in

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

Fig. 11(b). The d_{33} and d_{33}^* exhibit a similar tendency for ferroelectrics and reach the maximum values of 469 pC/N and 1335 pm/V@10 kV/cm, respectively, as x increases to 0.05. Fig. 11(c) displays the planar electromechanical coupling factor k_p of the BCT- x BS ceramics as a function of BS content. The apparent improvement on k_p value can be observed in the composition range $0 < x \leq 0.05$. The k_p curves reached peak value of 41.7% at $x = 0.05$, and decreases with higher BS content ($0.0625 < x < 0.0750$). The significant enhancement in the piezoelectric response of BCT- x BS ceramics can be attributed to the O-T coexistent phase near ambient temperature, vanishing anisotropic polarization near the O-T phase transition and greater mobility of domain walls that make the ceramic extraordinarily “soft”. This also makes it possible to obtain fairly high piezoelectric responses at an external electric field as low as 10 kV/cm at ambient temperature.

3.4. Ferroelectric phase diagram

The composition–temperature ferroelectric phase diagram of BT–CT–BS ceramics was established, based on Raman, XRD and Dielectric data, as shown in Fig. 12. Three distinct crystallographic phases: cubic paraelectric, tetragonal and orthorhombic/ferroelectric, were comprised in this system. The decrease with increased BS content of the tetragonal to cubic transition temperature is approximately linear from $T_m = 114^\circ\text{C}$ for $x = 0.0$ – 62°C for $x = 0.075$. The orthorhombic/ferroelectric to tetragonal/ferroelectric phase transition shifts close to ambient temperature with increasing BS content. The tetragonal and orthorhombic coexistent phase is located at $x = 0.05$. In addition, the polymorphic phase composition exhibits high piezoelectric properties.

4. Conclusions

High piezoelectric response was found at ambient temperature in a new polymorphic phase composition of the ternary BT–CT–BS system. This new polymorphic phase composition and a ferroelectric phase diagram were established in this work. The BS substitution depressed the ferroelectric/paraelectric phase temperature slightly and raised the transition temperatures of O-T phase transformations; and the orthorhombic phase was able to stabilize above ambient temperature with $x > 0.05$. As a result, the polymorphic phase composition shows outstanding piezoelectric values of $k_p = 41.7\%$, $d_{33} = 469$ pC/N and $d_{33}^* = 1335$ pm/V@10 kV/cm, which are higher than those found in commercially available PZT.

Conflict of interest

We declare that we do not have any commercial or associative interest that represents a conflict of interest in connection with the work submitted.

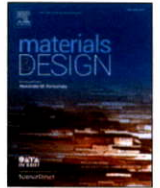
Acknowledgements

This work was supported by King Mongkut's Institute of

Technology Ladkrabang (KMITL) under Grant no. A118-0360-007, the work of R. Muanghlua was supported by KMITL under Grant no. KREF045604, and the work of W. Vittayakorn was supported by KMITL under grant no KREF045801.

References

- [1] W. Liu, X. Ren, Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009).
- [2] J. Rödel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E.M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, Perspective on the development of lead-free piezoceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1153–1177.
- [3] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, Lead-free piezoceramics, *Nature* 432 (2004) 84–87.
- [4] T. Takenaka, H. Nagata, Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2693–2700.
- [5] D. Damjanovic, Hysteresis in piezoelectric and ferroelectric materials, in: *The Science of Hysteresis*, 3 ed., 2006, pp. 337–465.
- [6] V.J. Amulson, J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, John Wiley and Sons Ltd., United States, 2003.
- [7] T. Shi, L. Xie, L. Gu, J. Zhu, Why Sn doping significantly enhances the dielectric properties of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$, *Sci. Rep.* 5 (2015).
- [8] W. Li, Z. Xu, R. Chen, P. Fu, G. Zang, Enhanced ferroelectric properties in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O})(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3)$ lead-free ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 51–57.
- [9] L.-L. Zhu, B.-P. Zhang, X.-K. Zhao, J. Zhao, F.-Z. Yao, X. Han, P.-F. Zhou, J.-F. Li, Phase transition and high piezoelectricity in $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ lead-free ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 072905.
- [10] L.-L. Zhu, B.-P. Zhang, J. Zhao, J.-F. Li, High piezoelectricity of $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-BaSnO}_3$ lead-free ceramics, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 4764–4771.
- [11] W. Li, Z. Xu, R. Chen, P. Fu, G. Zang, Large piezoelectric coefficient in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ lead-free ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 4131–4133.
- [12] M. DiBenedetto, S.H. Wemple, S.P.S. Porto, R.P. Bauman, Raman spectrum of single domains PbTiO_3 , *Phys. Rev.* 174 (1968) 522–530.
- [13] C.H. Perry, D.B. Holt, Temperature dependence of the Raman spectrum of BaTiO_3 , *Phys. Rev.* 174 (1968) 701–702.
- [14] M. Chang, S.-J. Yi, Raman study for $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ and $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}$, crystalline ceramics, *J. Appl. Phys.* 99 (2000) 1323–1325.
- [15] S. Vittayakorn, S. Rungsriang, X. Tan, M.A. Marquardt, D.P. Cann, The morphological phase boundary and dielectric properties of the $\text{xPb}(\text{Zr}_{1-2}\text{Ti}_{1-2})\text{O}_3\text{-(1-x)}\text{PbTi}_3\text{Sn}_3$ perovskite solid solution, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 5103–5109.
- [16] C. Ma, X. Tan, Morphological phase boundary and electrical properties of lead-free $(\text{La}(\text{BaTiO}_3)\text{xBTiO}_3\text{-(1-x)}\text{PbTiO}_3)$ ceramics, *J. Appl. Phys.* 107 (2010).
- [17] S.A. Brikov, Z.G. Liu, Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 31–52.
- [18] C. Wulphard, W. Riefmann, M.D. Glensk, Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the relaxor ferroelectric $\text{PbMg}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_3$, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 857–860.
- [19] S. Serron, J.E. Cross, Role of b-site cation disorder in diffuse phase transition behavior of perovskite ferroelectrics, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 4356–4360.
- [20] S. Vittayakorn, N. Vittayakorn, Structural transformation in antiferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ -relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ solid solution system, *J. Appl. Phys.* 104 (2008).
- [21] S. Vittayakorn, P. Charoensak, P. Kasimsin, S. Wirunchit, B. Boonchom, Dielectric properties and phase transition behaviors in $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-xPb}(\text{Mg}_{1-2}\text{W}_{1-2})\text{O}_3$ ceramics, *J. Appl. Phys.* 106 (2009).
- [22] N. Chaiyo, O.V. Vany, N. Vittayakorn, Phase transitions, ferroelectric, and piezoelectric properties of lead-free piezoelectric $(\text{BaZrO}_3\text{-(0.25-x)}\text{CaTiO}_3\text{-0.75BaTiO}_3)$ ceramics, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 6171–6179.
- [23] M. Sulaim, W. Vittayakorn, R. Muanghlua, N. Vittayakorn, High piezoelectric response in the new coexistent phase boundary of $0.87\text{BaTiO}_3\text{-(0.13-x)}\text{BaZrO}_3\text{-xCaTiO}_3$, *Mater. Des.* 86 (2015) 564–574.



Lead-free (Ba,Ca)(Ti,Zr)O₃ ceramics within the polymorphic phase region exhibiting large, fatigue-free piezoelectric strains



Nopsiri Chaiyo^{a,b}, David P. Cann^b, Naratip Vittayakorn^{c,d,e,*}

^a Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^b Materials Science, School of Mechanical, Industrial, and Manufacturing Engineering, Oregon State University, Corvallis, OR 97331, USA

^c Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^d Advanced Materials Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^e Nano-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

HIGHLIGHTS

- Large d_{33} value greater than 2000 pm/V was observed in BaZrO₃-CaTiO₃-BaTiO₃ system.
- Intrinsic fatigue resistance to bipolar electric cycling was also observed in the PPRs composition
- A two-phase mixture model is proposed to explain the large piezoelectric response.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 May 2017

Received in revised form 26 July 2017

Accepted 27 July 2017

Available online 28 July 2017

Keywords:

Polymorphic phase region

Fatigue resistance

Piezoelectric materials

ABSTRACT

Lead-free $x\text{BaZrO}_3-(0.85-x)\text{BaTiO}_3-0.15\text{CaTiO}_3$; $x = 0.00-0.20$ (xBZ) ceramics were prepared successfully using the conventional solid-state reaction method. Unipolar electric-field-induced strains of the composition $x = 0.125$ in the polymorphic phase region (PPR) composition show an extraordinarily high normalized piezoelectric coefficient (d_{33}) of 2244 pm/V with relatively low hysteresis at a low electric field of 5 kV/cm, which is higher than that of most reported lead-free ceramics. The PPR composition also exhibits excellent fatigue resistance to bipolar electric cycling with negligible loss of electric-field-induced strain after 10^6 cycles. A two-phase mixture model featuring short-range ordering, which is dispersed in the long-range ferroelectric phase, is proposed to explain the outstanding piezoelectric properties. The reversible electric-field-induced phase transition between the two states is responsible for the large normalized piezoelectric coefficient and fatigue resistance. Under repeated electric cycling, the domains become more dynamic, and the change in domain configuration becomes easier due to decreased energy requirement upon polarization reversal. Furthermore, the ceramic shows single crystal-like behavior characterized by a nearly vertical slope in the polarization hysteresis data, which correlates to the electric field induced transformation from a multi-domain state to a single-domain state. This environmentally benign lead-free ceramic, with outstanding properties, has great potential use for highly responsive and reliable actuators.

© 2017 Published by Elsevier Ltd.

* Correspondence author at: Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand.
E-mail address: naratip.vi@kmitl.ac.th (N. Vittayakorn).

1. Introduction

Over the past few decades, a large market has been established utilizing lead-based piezoelectric ceramics, i.e. $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT), due to their wide effective temperature range, excellent properties and cost-effective production [1–6]. However, the toxicity of PbO is of particular concern because of high vapor pressure and its release during high temperatures, which causes environmental problems [6]. Furthermore, PZT ceramics were reported to be unstable in either an aqueous environment [7] or simulated retinal fluid [8]. Therefore, Pb-based materials may not be appropriate for many long term applications [8]. As a consequence, emerging legislation has restricted the use of lead and lead-containing materials. Concern about the toxicity of lead-containing ceramics includes a wide scope of comprehensive rules such as REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemical Substance) [9], RoHS (Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment) [10,11] and ELV (End-of-Life Vehicle) [11]. Therefore, lead-free piezoelectric ceramics have received much more attention recently, due to the aforementioned environmental awareness and legislative concerns [1,3,12–14].

Barium titanate (BaTiO_3 ; BT) is among lead-free polycrystalline ceramics, and was the first piezoelectric transducer ceramic, discovered in the 1940s [15]. It is still a typical lead-free system based on a perovskite structure that has been investigated intensively. The morphotropic phase boundary (MPB) is characterized by a composition-induced ferroelectric-ferroelectric transition, and was observed to promote a high piezoelectric response in the PZT system [16]. In order to achieve high-performance ceramics, the properties of BT have been modified either by replacing the A-site and/or B-site using several ion species such as Sr, Ca, K, La, Sn, Mn and Zr [17–21], or making a ferroelectric solid solution based on designing a composition which incorporates an MPB or polymorphic phase region (PPR), with a temperature-induced phase transition [22]. The lead-free system $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BCZT), with its superior piezoelectric properties of $d_{33}^* \sim 560\text{--}620$ pC/N and $d_{33}^* \sim 1140$ pV/cm was reported recently by Liu and Ren [23], and it demonstrates promising piezoelectric properties that are comparable to lead-based piezoelectrics. Excellent properties originate from the PPR composition of 50BCZT, with multiphase coexistence of rhombohedral (*R*) and tetragonal (*T*) ferroelectric phases near room temperature, where a negligible energy barrier can ease polarization rotation, thus allowing optimum domain reorientation during the poling process. While focusing on piezoelectric ceramics for actuator applications, a large strain output at the lowest electric field with minimized hysteresis ceramics is desirable. The normalized piezoelectric coefficient (d_{33}^*) is the converse piezoelectric coefficient measured by strain-field method. Here a unipolar triangular-shaped electric field is applied to the sample, and the displacement is recorded at the same time. The d_{33}^* is defined as $d_{33}^* = S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ where E_{max} and S_{max} are the maximum applied electric field and corresponding unipolar strain output, respectively. The d_{33}^* is one of the most important piezoelectric properties relevant to the use of these materials as actuators [2]. High d_{33}^* values were reported in lead-free $\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3$ -based [24] and $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based ceramics such as BNT-BT-LN ($d_{33}^* \sim 600\text{--}800$ pm/V) [25] and BNT-2.5Nb ($d_{33}^* \sim 1400$ pm/V) [26].

When compared to BT-based ceramics, BNT-based ceramics require large electric field levels generally higher than 50 kV/cm [25,26], thus, BT-based ceramics are more suitable for practical applications, due to their lower coercive field, which does not limit their use. Furthermore, BT-based ceramics exhibit a lower degree of hysteresis than BNT-based ceramics, which makes BT-based materials more promising for current applications that utilize PZT-based ceramics. Excellent piezoelectric properties of BCZT-based ceramics have been observed and attributed to the miniaturized domain structure [22] and change of domain structure between multidomain states and single-domain state under [27] an applied electric field via an intermediate

nanodomain state [27,28]. Results from in situ transmission electron microscopy have shed light on whether or not the orthorhombic phase single-domain state that forms during application of an electric field is a result of structural transition from coexistent rhombohedral and tetragonal phases [29]. This miniaturized domain structure coincides with the high piezoelectric response in lead-based piezoelectric systems [30]. Besides comparable piezoelectric properties, the desired properties for alternative lead-free piezoelectric materials should include reliable performance during long-term applications. Fatigue is one of two major degradation phenomena that is considered necessarily for the life expectancy of a device, as AC fields have an influence on electrical properties [31–34]. The fatigue behavior strongly depends on testing parameters such as the electric field amplitude, shape of the pulse, number of cycles, temperature, frequency and also electrodes and material modifications [32]. Bipolar loading was found to have a more profound impact on fatigue behavior and results in the most severe fatigue degradation. In the study of PZT, a reduction in strain and switchable polarization was found to initiate in the range of 10^5 cycles at electric field levels equal to twice the coercive field [34,35]. However, BCTZ ceramics were found to show excellent fatigue resistance [31]. However, studies about fatigue in BCTZ ceramics are still few. In the present work, a high performance lead-free piezoelectric ceramic has been designed based on the polymorphic phase mixture model in the ferroelectric ternary phase diagram of $\text{BaZrO}_3\text{--CaTiO}_3\text{--BaTiO}_3$. The $x\text{BaZrO}_3\text{--}(0.85-x)\text{BaTiO}_3\text{--}0.15\text{CaTiO}_3$ (xBZ), $x = 0.00\text{--}0.20$, system was selected in order to search the polymorphic phase region (PPRs), with excellent piezoelectric properties. Changes in the phase transition behavior in accordance with increased BaZrO_3 content were revealed, with dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties being determined. A ferroelectric phase diagram with the PPRs was established in this work. An examination of the polarization and strain as well as the bipolar fatigue behavior at 10^6 cycles was performed. An model for the fatigue-free behavior in $\text{BaZrO}_3\text{--CaTiO}_3\text{--BaTiO}_3$ system was also elaborated in this work. The results of this study will be of great benefit for the design of high performance lead-free piezoelectric materials with excellent fatigue resistance for reliable and long lasting actuators applications.

2. Experimental procedure

The $x\text{BaZrO}_3\text{--}(0.85-x)\text{BaTiO}_3\text{--}0.15\text{CaTiO}_3$; $x = 0.00\text{--}0.20$ (xBZ) ceramics were prepared by the conventional solid-state reaction method using BaCO_3 ($\geq 98.5\%$, Sigma-Aldrich), ZrO_2 (99.0%, Riedel-deHaën), CaCO_3 (99.5%, BDH Chemicals) and TiO_2 (99.0–100.5%, Riedel-deHaën) as starting materials. Each starting material was weighed according to the stoichiometric formula and ball-milled for 18 h in a polyethylene bottle with yttria-stabilized zirconia balls, using ethyl alcohol as medium. The mixture was then dried on a hot plate, stirred regularly and placed in an oven overnight. After drying, the precursor was calcined in an alumina crucible at 1200°C for 4 h. The calcined powder was ground using a mortar and pestle and ball-milled again. After sieving, the powder was mixed with 5 wt% polyvinyl alcohol (PVA) solution and uniaxial pressed into 10 mm diameter green disks. The pellets were sintered at 1400°C for 4 h in a covered alumina crucible.

The density of the sintered ceramic disks was determined by Archimedes' principle. Ceramics with $>92\%$ theoretical density were used in this work for characterizing and investigating properties. A laboratory-scale X-ray diffractometer (XRD, Bruker AXS D8 Discover, Madison, WI, USA) was used to determine phase purity and the overall structure of crushed sintered disks by collecting data at room temperature and using 2θ over the range of $20^\circ\text{--}80^\circ$, with a *step size* of $0.02^\circ/\text{step}$ and a counting time of 1 s/step. Raman scattering data was collected by using a 532 nm excitation line of a He-Ne laser with a Raman microscope (Thermo Scientific™ DXR™ Raman microscope). Raman spectra were recorded from unpoled samples over the range of $100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ at room temperature. Surface morphology of the samples

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

was investigated using a Zeiss EVO MA10 scanning electron microscope after gold sputtering. In order to prepare electrodes for electrical property measurements, the samples were polished and silver paste was applied on both parallel surfaces before firing at 700 °C for 30 min. The temperature-dependent dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) were measured over a temperature range of -150 °C to 200 °C and over a frequency range from 100 Hz to 0.1 MHz using a custom sample holder placed in a Delta Design 9023 Environmental Test Chamber (Delta design, INC., Poway, CA, USA) coupled with an LCR meter (Agilent 4284A, Santa Clara, CA, USA). Ferroelectric hysteresis loops were measured at room temperature and 1 Hz using a Radiant Technology ferroelectric test system (Precision Premier II, Albuquerque, New Mexico) utilizing Vision software. Strain hysteresis measurements were acquired at room temperature using this system coupled with an interferometric sensor (MTI Instruments 2100 Fotonic Sensor, Albany, New York). The samples were poled in a silicone oil bath placed inside a Delta Design 9023 Environmental Test Chamber (Delta design, INC., Poway, CA, USA) by applying a DC electric field of 20 kV/cm for 25 min at 110 °C. The electric field was held while cooling down to room temperature. The low-field piezoelectric coefficient (d_{33}) was determined at room temperature in poled samples with a YE2730A d_{33} test meter (SINOCERA, Yangzhou, China). The planar electromechanical coupling factor (k_p) and quality factor (Q_m) were determined in poled samples by a resonance-antiresonance method with an impedance analyzer (Solartron SI1260A equipped with Solartron 1296A dielectric interface, Farnborough, UK) in the frequency range of 100–600 kHz, using the SMaRT impedance measurement software program. The study of fatigue was performed with an unpoled sample by applying a 10 Hz bipolar triangular waveform at 20 kV/cm for 10^6 cycles. Polarization and strain hysteresis for the fatigue study samples were performed using the aforementioned systems.

3. Results and discussion

Study of the phase evolution and overall structure of BCTZ ceramics was performed as a function of composition. The X-ray diffraction patterns of the crushed sintered ceramics are shown in Fig. 1. In order to determine the phase evolution further, Fig. 2(a), (b), (c) and (d) illustrate enlarged reflections for the (111)_c, (200)_c, (211)_c and (220)_c peaks, respectively. It can be seen clearly that all specimens possess a monophasic perovskite phase with no appearance of a secondary phase within the limits of the XRD technique. This reveals that xBZ ceramics had a well-developed solid solution. In order to determine the composition-dependent phase structure, the diffraction peaks were indexed according to the BaTiO₃ parent phases with cubic (C) symmetry (PDF#31-0174), orthorhombic (O) symmetry (PDF#81-2200), rhombohedral (R) symmetry (PDF#85-0368) and tetragonal (T) symmetry (PDF#05-0626). Regarding the compositions, $x = 0.000$ –0.100, characteristic peak splittings associated with T-symmetry were clearly observed, including a doublet (200) and (220) peak and no evidence of (111) splitting (Figs. 2(b), (b) and 1(a)). The diffraction peaks of the composition, $x = 0.000$, correspond closely with the tetragonal standard pattern in which the intensity of (200)_T and (202)_T is higher than (002)_T and (220)_T, respectively. As the BZ content increased, all peaks gradually shifted to lower angles, and the (200)_T peak splitting diminished and finally disappeared at $x > 0.100$. The doublet diffraction peaks of (112)_T/(222)_T and (202)_T/(220)_T at around 56° and 66° (Fig. 2(C) and (d)) transitioned into a broad singlet peak. Regarding the compositions with $x > 0.100$, broad diffraction peaks with no splitting was observed. However, it is difficult to differentiate crystal structures within the limit of the XRD technique. These changes show that ceramics undergo a transformation from the T phase to a more symmetric phase termed here as a pseudo-cubic (PC) phase. This indicates that increasing BZ fraction leads to reduced lattice distortion and also a change in the equilibrium phase.

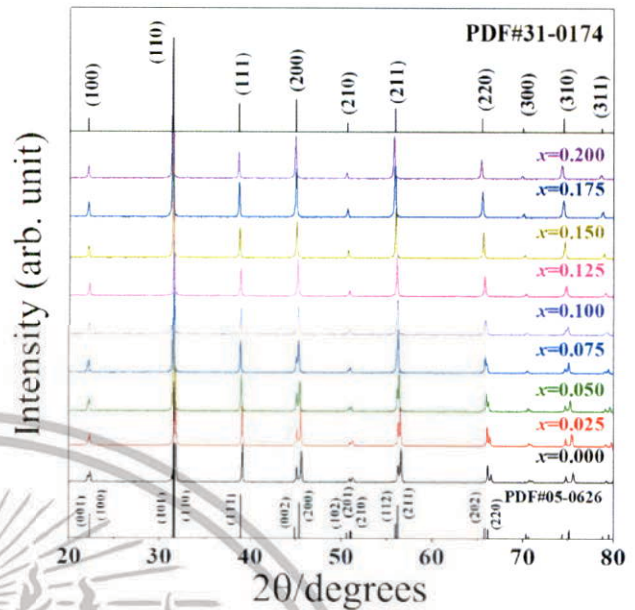


Fig. 1. X-ray diffraction patterns at room temperature of (a) crushed sintered $x\text{BaZr}_{0.85-x}\text{BaTi}_{0.15}\text{CaTiO}_3$; $x = 0$ –0.20 ceramics from 20° to 80°.

In addition, as the BZ content increased, diffraction peaks were found to shift significantly to a lower angle that correlated well with the increase in average cation radii and increased volume of the unit cell. The substitution of Ca^{2+} ($r = 1.34$ Å, CN = 12) [35] by a relatively large Ba^{2+} ($r = 1.64$ Å, CN = 12) [36] at the A-site, and replacement of Ti^{4+} ($r = 0.605$ Å, CN = 6) [35] by a larger Zr^{4+} ($r = 0.72$ Å, CN = 6) [36] at the B-site lead to lattice expansion, which causes a shift in the diffraction peaks to a lower angle. The corresponding lattice parameters, tetragonality (c/a) values, and unit cell volumes are shown in Table 1. As the BZ mole content increased, the lattice parameters increased and, thus larger unit cell volumes were observed. The tetragonality tended to decrease with BZ content, which correlated well with decreased lattice distortion, as mentioned before. Furthermore, the structural evolution observed is consistent with results from the literature, in that the composition at room temperature approaches the mixed phase region, or composition-dependent phase transition region from the T phase side with decreasing c/a values [37]. However, it is worth noting that identifying the crystal structure of the compositions with $x > 0.100$ is difficult in ceramics using X-ray diffraction data, due to the broad peaks. Therefore, more information should be added to define the phase structure of these samples.

Further study of phase evolutions and phase transitions was conducted using Raman scattering spectroscopy. The crystal structures and lattice vibrational modes of BaTiO₃ were considered using BaTiO₃ as the host phase. BaTiO₃ exhibits three phase transitions from rhombohedral (-100 °C) \rightarrow orthorhombic (0 °C) \rightarrow tetragonal (120 °C) \rightarrow cubic phase with increasing temperature [38]. According to traditional group theory, the ideal paraelectric cubic BaTiO₃ with $Pm\bar{3}m$ (O_h) symmetry should be completely Raman-inactive. According to five atoms and fifteen degrees of freedom for one unit cell, these are divisible into the representations, $4F_{1u} + 1F_{2u}$. Only $3F_{1u} + 1F_{2u}$ belong to optical branches [39]. Both F_{1u} and F_{2u} symmetry modes are Raman-inactive. Each F_{1u} mode splits into A_1 and E modes in the ferroelectric tetragonal phase, with $P4mm$ (C_{4v}^1) crystal symmetry below Curie temperature, whereas the F_{2u} mode splits into the modes of symmetry B_1 (silent) and E modes. However, vibrational modes can transform further to transverse optic (TO) and longitudinal optic (LO) phonons. Then, the Raman-active optical lattice vibrations are represented by $3[A_1(\text{TO}) + A_1(\text{LO})] + B_1 + 4[E(\text{TO}) + E(\text{LO})]$ [39], which are phonons with a distinct

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

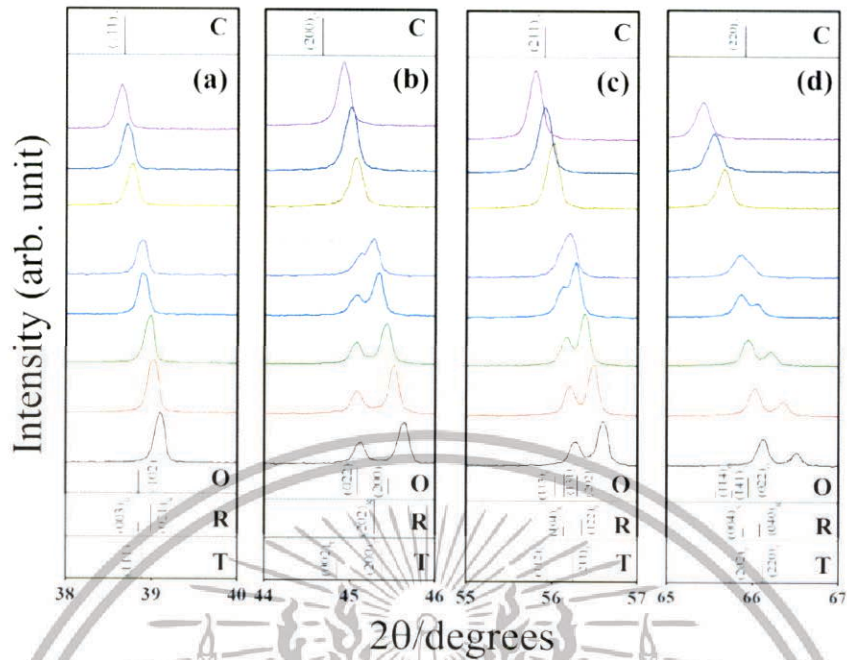


Fig. 2. Enlarged (a) $(111)_c$, (b) $(200)_c$, (c) $(211)_c$ and (d) $(220)_c$ reflections. The standard diffraction peaks cited from BaTiO_3 parent phases with (C) PDF#31-0174, orthorhombic (O) PDF#81-2200, rhombohedral (R) PDF#85-0368 and tetragonal (T) PDF#05-0626 symmetry are denoted.

characteristic assigned by a single crystal. Relatively broad scattering peaks are observed in randomly oriented polycrystalline ceramics, due to phonon wave vectors being distributed randomly [40]. Changes in spectral characteristics should be observed in this work for a complex perovskite structure with replacement of Ti^{4+} by Zr^{4+} at the B-site, especially in the $100\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ spectral regions, which are attributed to vibrations related to octahedral polar BO_6 [41,42].

Fig. 3(a) shows the Raman spectra of xBZ ceramics over a range of $100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ at room temperature, with phonon modes numbered from 1 to 9, respectively, and Fig. 3(b) shows the semi-contour plot of intensity for all Raman modes. Phonon modes of 2, and 4–8 for the $x = 0.000$ ceramic are assigned to the T phase, with detailed phonon assignments; including an interference dip at 180 cm^{-1} , a broad peak at 255 cm^{-1} ($A_1(\text{TO})$), a sharp peak at 301 cm^{-1} ($E(\text{TO} + \text{LO}) + B_1$) and 471 cm^{-1} ($E(\text{LO}) + A_1(\text{LO}) + E(\text{TO})$), and a broad peak at 520 cm^{-1} ($E(\text{TO}) + A_1(\text{TO})$) and 728 cm^{-1} ($E(\text{LO}) + (A_1(\text{LO}))$) [43]; being detected. A clear spectral dip at 180 cm^{-1} (mode 2) is known to result from the interference of three $A_1(\text{TO})$ an-harmonic coupling modes [43]. Mode 5 at 301 cm^{-1} is assigned to be characteristic of the T phase. Fig. 3(a) and (b) show that when BZ amounts increase to $x = 0.125$, the interference dip of 180 cm^{-1} becomes more shallow [green changes to orange in Fig. 3(b)], which can be induced by phonon damping according to coexistence of the orthorhombic (O) phase [44]. Mode 4 at $\sim 260\text{ cm}^{-1}$ becomes wider with higher intensity, as the orange area

gets wider and turns to red and their centers shift significantly to lower frequencies, indicating an $A_1(\text{TO})$ shift. Alternatively, a new mode was labeled as mode 3– 195 cm^{-1} and reported to be another sub-band assigned to the $A_1(\text{LO})$ mode [45,46]. This band is reported to be more prominent in rhombohedral (R) and O phase and it disappears in the T phase [45–47]. Thus, the appearance of mode 3 $A_1(\text{LO})$ and a shift of mode 4 $A_1(\text{TO})$ couples with the decoupling of three $A_1(\text{TO})$ modes, suggesting the existence of an O phase. However, mode 5 ($E(\text{TO} + \text{LO}) + B_1$) is a characteristic peak of the T phase and still seen, which infers that this $x = 0.125$ ceramic has multiphase coexistence with T and O phases at room temperature, as its coexistence in BaTiO_3 is well known [19,29,46]. This evolution of the O phase can be observed by monitoring the relative intensity of Raman mode 3 and 4 (I_{195}/I_{255}), as shown in Fig. 3(c), and the peak fitting of mode 3 (red color) and 4 (green color) of the composition $x = 0.125$ as shown in Fig. 3(d). Values of I_{195}/I_{255} increase from 0.6 to 1.05 for $x = 0.000$ and $x = 0.125$ ceramics, then drop to stable for ceramics of $x \geq 0.15$. This shows the increment of $A_1(\text{LO})$, indicating an increasing fraction ratio of the O phase, which correlates well with the fitting peak of mode 3 and 4 and shows mixed phases of $x = 0.125$. Coexistence was found in ceramics of $0.05 < x < 0.125$, with an increase in O phase fraction ratios. The vibration modes for $x > 0.125$ ceramics seem to change, thus implying composition-induced phase transition. The disappearance of the sharp mode 4– 300 cm^{-1} was observed. However, the Raman-active bands including peak dips at 129 cm^{-1} , 187 cm^{-1} , 289 cm^{-1} , 435 cm^{-1} , 523 cm^{-1} , 729 cm^{-1} and 795 cm^{-1} were revealed. This pattern is similar to the characteristic wave bands found in $\text{BaZr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$ (BZT), which suggests a predominantly cubic-type structure and shows no upward phase transition in temperature [48].

The presence of bands shows the existence of local distortion, due to the mismatched size of B-site ions, even at temperatures above Curie temperature (T_c) [48]. This proves similar results to the detection of non-centrosymmetric local structures in apparently pseudo-cubic nanopowders [49] and nonpolar regions in incipient ferroelectrics [50]. The changes in the Raman-active characteristic patterns, with increasing ratio of variable BZ ceramics, showed the composition-induced phase transitions of the T phase to T + O and PC phase. In addition, the mode 9 peak was observed at around 800 cm^{-1} in $x > 0.075$

Table 1

Lattice parameters, tetragonality (c/a) and unit cell volumes.

x	Lattice parameters		c/a	Unit cell volume (\AA^3)
	a (\AA)	c (\AA)		
0.000	3.9463	3.9888	1.0108	62.1216
0.025	3.9524	3.9882	1.0090	62.3017
0.050	3.9632	3.9922	1.0073	62.7061
0.075	3.9704	3.9915	1.0053	62.9237
0.100	3.9717	3.9826	1.0028	62.8239
0.125	4.0109	–	–	64.5263
0.150	4.0178	–	–	64.8572
0.175	4.0252	–	–	64.2163
0.200	4.0340	–	–	65.6431

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

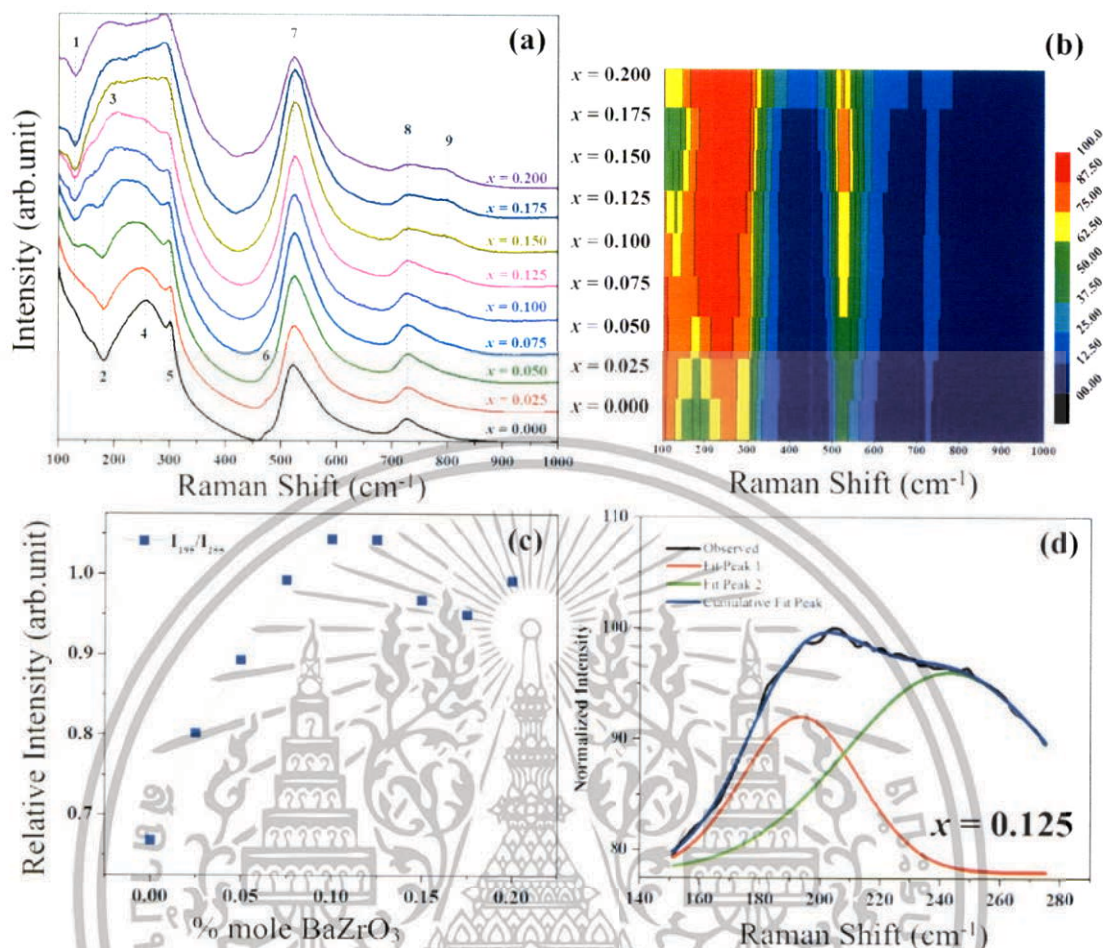


Fig. 3. The Raman spectra of sintered $x\text{BaZrO}_3-(0.85-x)\text{BaTiO}_3-0.15\text{CaTiO}_3$, $x = 0-0.20$ ceramics (a) over a range of 100–1000 cm^{-1} at room temperature using the 532 nm excitation line of He-Ne laser indexing peaks as modes 1 to 9. (b) semi-contour plot of normalized intensity of all Raman modes. (c) I_{333}/I_{333} (mode 3/mode 4) intensity ratio dependent on compositions and (d) peak fitting of mode 3 (red color) and mode 4 (green color) of the composition, $x = 0.125$. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

ceramics. This Raman peak is associated with the A_{1g} octahedral breathing mode, which is Raman-inactive for an ideal perovskite [17,19]. However, this A_{1g} mode can be observed for complex perovskites and solid solutions with two or more B-site species, since different ions in the center of the octahedral result in asymmetric breathing mode, and it becomes Raman-active [17,49]. The intensity of this peak becomes more pronounced with increasing BZ ratio. This is in accordance with an increase in the asymmetric rather than symmetric octahedral breathing mode, which correlates well with broadening main peaks that indicate a relaxed Raman selection rule ascribed to the B-site disorder in the samples [17,19].

The ferroelectric state of the materials can be indicated by the relative intensity of mode 8 and 9. A decrease in values of the I_{726}/I_{797} intensity ratio, as the BZ amount increases, indicates that the ceramics exhibit a reduction in the long-range-ordered ferroelectric phase. However, the prominent dip mode 1–129 cm^{-1} , which is associated with a normal mode involving Zr atoms (Zr-related phonon mode), was found in ceramics with higher BZ content, thus implying a nanometer-sized Zr-rich phase [48,51]. This feature had never been observed in BT before, but has been observed in $\text{BaZr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$ [51] and BaZrO_3 [41]. Modes 1 and 9 suggest the possibility of a relaxor-like state, which can be observed in the dielectric dynamics revealed in the dielectric properties. The coexistence of phases correlates well with the literature reports for BCZT ceramics that approach the mixed phase region [46]. This is due to Raman scattering being extremely sensitive to the crystal

structure and transitions involving oxygen displacements [24], which leads to Raman spectroscopy being a particularly useful tool for investigating phase transitions, e.g. in nanocrystalline ceramics, that are barely detectable by other methods. Fig. 4(a–d) show SEM images of a surface morphology of $x\text{BZ}$: $x = 0.025, 0.075, 0.125$ and 0.200 for ceramics sintered at 1400°C . A large average grain size of $15 \pm 4.56 \mu\text{m}$ was observed in the composition $x = 0.025$, which decreased significantly to $9.46 \pm 2.15 \mu\text{m}$ as x increased to 0.200 as shown in Fig. 4(d). Typically, BZ-based ceramics achieve densification at sintering temperatures above 1650°C which is significantly higher than 1400°C for BT ceramics [41,42]. The substitution of Zr^{4+} onto the Ti^{4+} -site in $x\text{BaZrO}_3-(0.85-x)\text{BaTiO}_3-0.15\text{CaTiO}_3$ increases the sintering temperature, causing a refinement in the average grain size with increasing BZ content when a constant sintering temperature is utilized such as 1400°C . In order to study the phase transition behavior on temperature, the temperature-dependent dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) were investigated on cooling over a temperature range of -150°C to 200°C . Since the phase transition temperature can be located by anomalies in the dielectric data, the ϵ_r and $\tan\delta$ values measured at 1 kHz as a function of temperature for unpoled $x\text{BZ}$ -BT-CT samples are shown in Fig. 5(a–d). Three dielectric peaks were observed for the $x = 0.025$ composition in both ϵ_r and $\tan\delta$ data at $\sim 100^\circ\text{C}$, $\sim 75^\circ\text{C}$ and $\sim 140^\circ\text{C}$ which are correlated to three phase transitions. The peak at $\sim 100^\circ\text{C}$ is the temperature of maximum dielectric constant, which corresponds to the transition from the paraelectric cubic phase

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

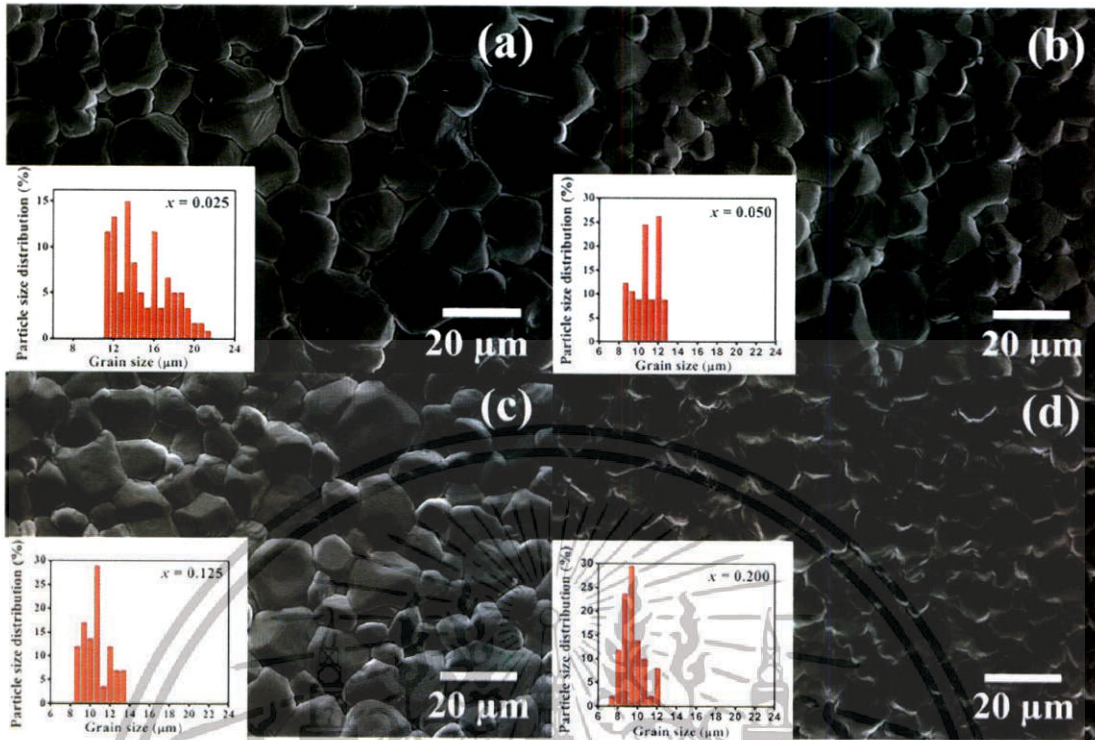


Fig. 4. SEM images of the surface for $x\text{BaZrO}_3-(0.85-x)\text{BaTiO}_3-0.15\text{CaTiO}_3$: (a) $x = 0.025$, (b) $x = 0.075$, (c) $x = 0.125$, and (d) $x = 0.200$ ceramics.

to the ferroelectric tetragonal phase that occurs on cooling, known as the Curie temperature (T_C). This is consistent with the literature and XRD data at room temperature, in that $x = 0.025$ exhibited a tetragonal crystal structure with a well-defined (200) splitting. The low temperature phase transition is thought to correspond to the phase transition from the tetragonal ferroelectric phase to another ferroelectric phase. Three anomaly peaks for $0.025 \leq x \leq 0.125$ ceramics were observed with more clarity in the $\tan\delta$ curves, which show more sensitive characteristics. The temperature of maximum dielectric constant correlated with T_C on cooling. According to reports on the intermediate O phase between T and R phases in the host BT and BCZT phases [46], and results of the phase analysis in this study, the low temperature peak is thought to correspond to a transition from a tetragonal ferroelectric to an orthorhombic phase (T_{T-O}). The third peak is considered to correlate with the transition from an orthorhombic ferroelectric to a rhombohedral ferroelectric phase (T_{O-R}).

It is interesting to note that this evidence reveals the existence of the intermediate phase between T and R , which was thought to be the O phase, and correlates with the calculated diagram that features a stable region in the homogeneous O phase in BCZT ceramics [52]. The O phase was reported to assist as a structural bridge, where polarization rotation occurs among polarization states of R and T phases in the BT-based solid solution [52,53]. This narrow region of intermediate phase is strongly temperature- and composition-dependent. The O phase is difficult to detect by using XRD in mixed-phase compositions around the convergence region, but it was observed by Raman spectroscopy as mentioned previously. The dielectric data coupled with Raman study supports the existence of the O phase in these ceramics. It is also interesting that significant changes were observed in the temperature-dependent dielectric data on composition with BZ doping.

Fig. 6 illustrates a pseudo-binary ferroelectric phase diagram for the BZ-BT-CT system, where values for T_{O-R} , T_{T-O} and T_C were derived from the temperature-dependent $\tan\delta$ data. The T_C values shifted toward lower temperatures linearly with increasing BZ content. Meanwhile,

the T_{T-O} and T_{O-R} polymorphic phase transitions were found to shift to higher temperatures with a narrowing temperature window, which made it more difficult to observe peaks clearly. These three phase transitions seemed to be closer and pinched together near room temperature, thus providing a convergence region where those phase regions intercept. Only one broad ϵ_r peak for $x = 0.125$ ceramic was seen to correspond with T_C . This could confirm that the substitution of isovalent elements on the B-site in BaTiO_3 can either increase both T_{T-O} and T_{O-R} or decrease T_C [48], which is consistent with findings in the literature in that Zr^{4+} can increase T_{T-O} and T_{O-R} in BCZT ceramics [37,49]. The phase transitions near room temperature result in improved piezoelectric properties [1,13,17,22], which suggests that $x = 0.125$ ceramic is a PPR. As a consequence, the polarization rotation and extension, coupled with the ferroelectric domains, can switch easily under an electric field providing a large piezoelectric response, due to a flattening free energy profile in compositions near the PPR [2,23]. In addition, this type of phase diagram was found in lead-free and lead-based ceramics, e.g. BNT-BKT [14], BNT-BT [54], BNT-PT [22] as well as PZT and PLZT [38, 55], which are known to have strong piezoelectricity.

Fig. 7 shows ϵ_r and $\tan\delta$ curves for (a) $x = 0.000$, (b) $x = 0.125$ and (c) $x = 0.200$ ceramics measured from 100 Hz to 1 MHz, and an abrupt change for $x = 0.000$ ceramics in ϵ_r and a sharp peak with frequency-independence were observed. Meanwhile, it can be seen clearly that the compositions $x = 0.125$ and $x = 0.200$ exhibit a broadening of the dielectric peaks and more apparent frequency-dependent behavior as x increases (especially at temperatures lower than the transition temperature). This phenomenon is more pronounced in the $\tan\delta$ data. The broadening of the phase transition peak is seen as the full width of half maximum (FWHM) extended to about 100 °C, suggesting the presence of a diffuse phase transition (DPT).

In general, normal ferroelectrics such as BaTiO_3 exhibit a first order phase transition and the temperature dependence of ϵ_r above T_C in the paraelectric phase follows the Curie-Weiss law [55]. However, a deviation from the Curie-Weiss law occurs in materials with a diffuse phase

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

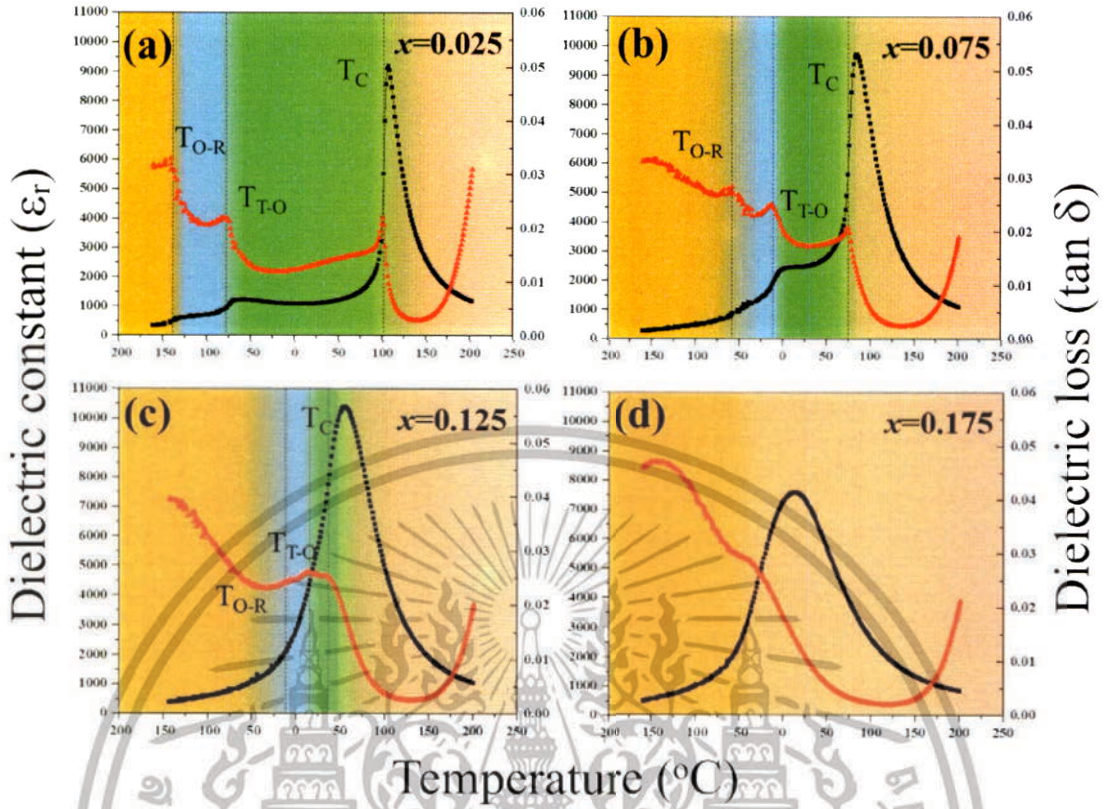


Fig. 5. Temperature-dependent dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan \delta$) of sintered ceramics over a temperature range of -150 °C to 200 °C on cooling measured at 1 kHz of $x\text{BaZrO}_3\text{-(}0.85-x\text{)BaTiO}_3\text{-}0.15\text{CaTiO}_3$, $x = 0\text{--}0.20$ ceramic pellets. Broken lines suggest phase transition temperature, i.e. Curie temperature (T_C), tetragonal to orthorhombic phase transition (T_{T-O}) and orthorhombic to rhombohedral phase transition (T_{O-R}).

transition such as these xBZ-BT-CT ceramics, and a modified Curie-Weiss law was proposed to describe the diffuseness of this transition. The relevant parameters can be analyzed using a modified Curie-Weiss law as follows [56]:

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (1)$$

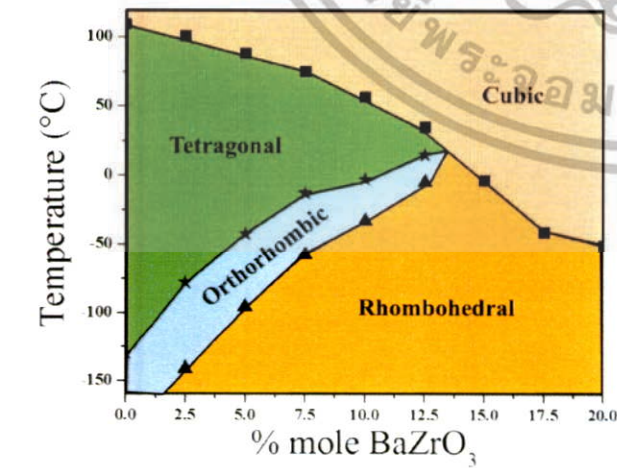


Fig. 6. Phase diagram of $x\text{BaZrO}_3\text{-(}0.85-x\text{)BaTiO}_3\text{-}0.15\text{CaTiO}_3$, $x = 0\text{--}0.20$ ceramics using temperature-dependent dielectric loss, where squares mark the Curie temperature (T_C), stars mark the tetragonal to orthorhombic phase transition (T_{T-O}) and triangles mark the orthorhombic to rhombohedral phase transition (T_{O-R}). Unbroken lines are provided as a guideline only.

where T is the absolute temperature, T_m is the temperature at maximum dielectric constant, ϵ_r is the dielectric constant, ϵ_m is the maximum dielectric constant at T_m , γ is the degree of diffuseness and C is the Curie-Weiss constant. The phase transition characteristic can be gained from the diffuseness parameter, which lies between 1 and 2. The value of $\gamma = 1$ represents the classic first-order phase transition behavior that obeys the normal Curie-Weiss law. The value of $\gamma = 2$ describes a complete diffuse phase transition [56]. The plots of $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ versus $\ln(T - T_m)$ and their slope (γ) were determined using the linear least-square method for $x = 0.00\text{--}0.20$ ceramics, and the data are illustrated in Fig. 7(d). Data taken at 10 kHz were used for calculation in order to avoid any space charge contributions from the low frequency range. The γ values between 1 and 2 correspond to incomplete diffuse phase transitions.

Fig. 7(d) shows a modest increase in γ for compositions from $x = 0.000$ ($\gamma = 1.22$) to $x = 0.050$ ($\gamma = 1.42$), and then a significant increase for compositions from $x = 0.075$ ($\gamma = 1.78$) to $x = 0.200$ ($\gamma = 1.94$), which suggests that increasing local disorder (which was detected by Raman spectroscopy) can drive the diffuse phase transition behavior in compositions with higher BZ mole fractions. This is consistent with results reported previously, in which B-site cation disorder governs the diffuse phase transition in BZ-BT-CT compositions [57], and as BZ increases, the higher substitution ratios of Ti^{4+} by Zr^{4+} increases the degree of disorder on the B-site. The mismatch in size between the Ca^{2+} (1.34 Å) and Ba^{2+} (1.64 Å) ions on the A-site, and Ti^{4+} (0.605 Å) and Zr^{4+} (0.72 Å) ions on the B-site causes substitutional distortion of oxygen octahedra, which leads to local electric and strain fields [21,48]. Fig. 8 presents the electric-field-induced polarization (P-E) and bipolar strain (S-E) hysteresis loops of ceramics at the applied electric field of 60 kV/cm at 0.1 Hz. The high electric field strength is at least 7 times higher than the coercive field (E_c) and was used in order to ensure full

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

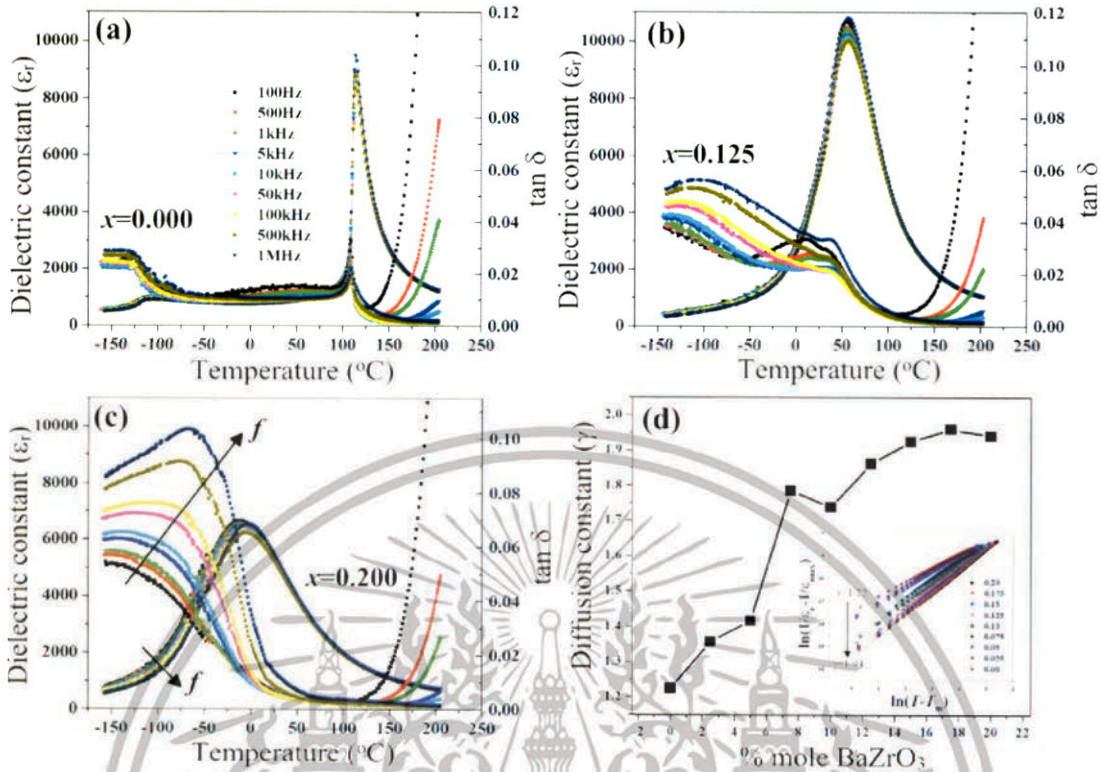


Fig. 7. Temperature-dependent dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan \delta$) of (a) $x = 0.000$, (b) $x = 0.125$ and (c) $x = 0.200$ sintered ceramics over a temperature range of -150 °C to 200 °C on cooling measured at 1, 10 and 100 kHz, and (d) the degree of constant diffusion (γ), determined by using the linear least-square method as a function of x , with the inset showing the plots of $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_r)$ versus $\ln(T - T_m)$ with the fitting lines.

saturation of the hysteresis loops. Substitution of BZ causes a change in both P-E and S-E hysteresis data. Well saturated hysteresis loops with large P_r ($> 14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) were achieved in compositions, $x = 0.00-0.10$. The asymmetric S-E loop can be seen for the compositions, $x = 0.00-0.10$, due to the internal bias field (E_{bias}) in the ceramics, which could stabilize the domain wall motion and greatly reduce extrinsic contributions [58]. Ceramics with a low concentration of $x\text{BZ}$, $x = 0.00$ and 0.025 , show a strongly asymmetric S-E and P-E loop. Similar behaviors have been reported for ferroelectrics that contain oriented polarized defects. Asymmetric S-E and P-E loops may be caused by the un-switched defect polarization associated with a non-centric distribution of defect dipoles [59,60].

As the mole fraction of BZ increased, the P-E loops evolved to a quasi-parabolic shape, and the butterfly-shaped S-E loops transitioned into a sprout shape with negligible negative strain and a hysteretic feature. A dramatic increase in strain under a small electric field levels was observed with almost no hysteresis at high electric fields. This implies that the polarization and strain response is strongly correlated to the composition-dependent phase transition in this ceramic system. The small hysteretic feature of the S-E loop indicated that the extrinsic contribution was less pronounced.

The extracted values of maximum polarization (P_{max}), remnant polarization (P_r), and coercive field (E_c) values of $x\text{BZ}$ ceramics are listed in Table 2 and also Fig. 9(a). The increase in BZ content seems to influence P_{max} and P_r values slightly. The P_{max} values increased slightly with increasing BZ content and exhibited a maximum value at the composition $x = 0.10$ while P_r values changed slightly and clearly started decreasing beyond $x = 0.125$, as the ceramics transitioned into cubic symmetry. The E_c values decreased dramatically with BZ content, indicating that the ceramics had become soft enabling easy polarization switching at low applied electric fields. The value of E_c of $2.6 \text{ kV}/\text{cm}$ for the composition $x = 0.125$ is relatively low when compared to other lead-free piezoceramics [13,25,26]. With regard to the

compositions with $x \geq 0.15$, the ceramic transitioned into a cubic phase as T_c shifted to below room temperature. However, a small hysteresis in the P-E and S-E data were still observed with drastically reduced P_r (Fig. 8). This can be seen in the BZ-BT-CT system, where the correlation between high-field piezoelectric behavior and the phase transition is rather weak. The small hysteretic polarization loops, rather than linear outputs, are likely to accord with either the polar nano-regions in the ceramics or oxygen octahedral tilts observed by Raman spectroscopy. However, residual piezoelectricity decays in compositions far away from phase transition with higher BZ content.

In order to investigate the piezoelectric properties further, the low-field longitudinal piezoelectric coefficient (d_{33}), planar electromechanical coupling factor (k_p) and quality factor (Q_m) determined on poled samples were considered and are shown in Fig. 9(b). All of the correlated values are revealed in Table 2. As the BZ content increased, d_{33} values increased from $128 \text{ pC}/\text{N}$ ($x = 0.00$) to $305 \text{ pC}/\text{N}$ ($x = 0.125$); and k_p values tended to increase slightly from 26% ($x = 0.00$) to 32% ($x = 0.125$). The increase in the piezoelectric response with the increase of BZ coincides with the near room temperature phase transition. The composition $x = 0.125$ showed the highest d_{33} value with moderate k_p . This is consistent with the maximum low-field piezoelectric response of the BZT-BCT system, which occurs slightly above the O-T phase boundary [61]. The Q_m values decreased dramatically until $x = 0.075$ and were steady at $0.075 < x < 0.125$ before decreasing again. The compositions with $x \geq 0.15$ seemed to experience a degradation in piezoelectric properties as T_c shifted below room temperature, from temperature-dependent dielectric data. The ceramics in this region cannot be poled because they are related to the cubic phase. In addition, it is noted clearly that ceramics with PPR composition show enhanced piezoelectric properties. The unipolar electric-field-induced strain was performed for $x\text{BZ}$ compositions at $10 \text{ kV}/\text{cm}$ at room temperature; where $x = 0.00-0.125$, as illustrated in Fig. 9(c). The d_{33}^* values for the materials in this study are listed in Table 2. The $x = 0.00$ ceramic exhibited a small

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

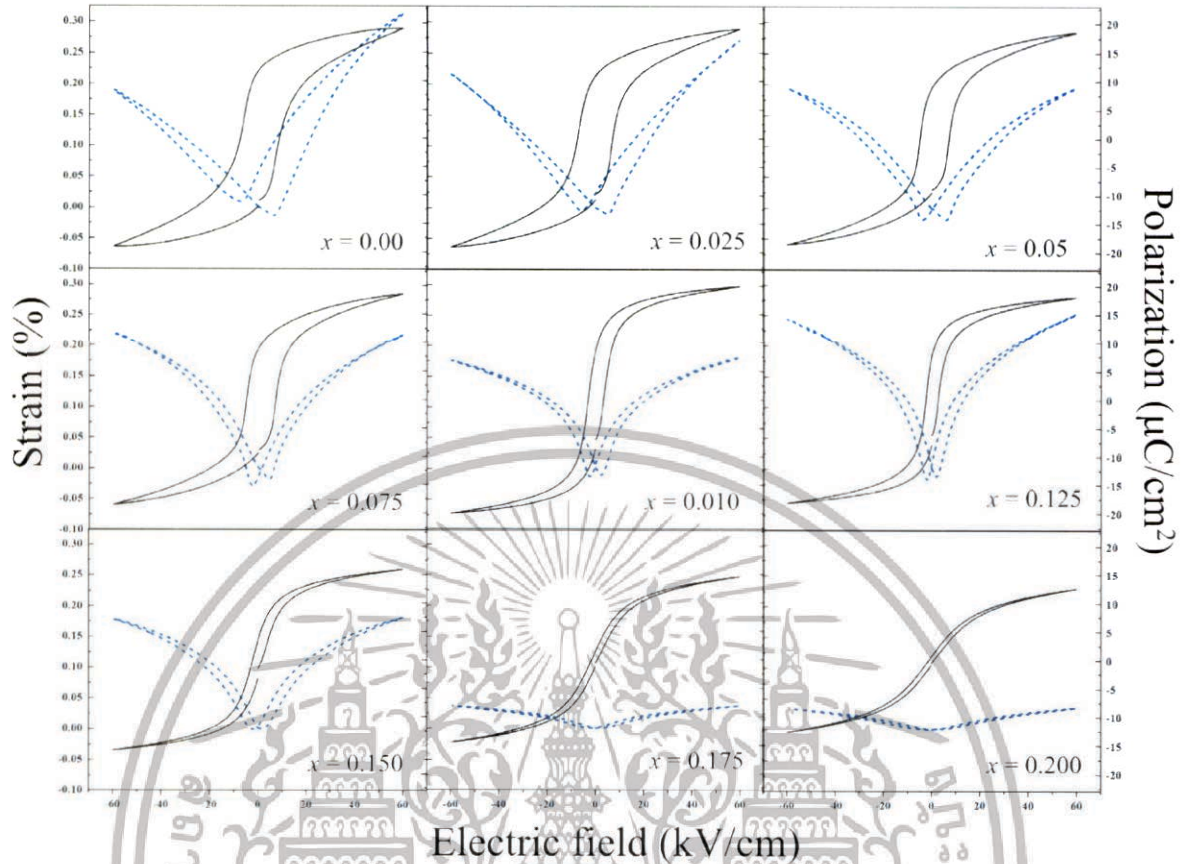


Fig. 8. Electric-field-induced polarization (P-E) (indicated by an unbroken black line) and bipolar strain (S-E) (indicated by a broken blue line) hysteresis loops of ceramics measured using the applied electric field of 60 kV/cm at 0.1 Hz. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

degree of hysteresis in the strain loop with a maximum strain of about 0.32%, and a d_{33} value of 320 pm/V. The slope of the S-E data increased, as well as d_{33} , as the amount of BZ increased. As the composition at $x = 0.125$ is considered a PPR composition with mixed $T + Q$ phases, the unipolar electrical strain is about 0.174% and the d_{33} value equaled 1740 pm/V, which is around six times higher than that of the pure T phase compositions. Furthermore, due to the change in slope in the S-E data this $x = 0.125$ ceramic exhibited a very large d_{33} value of about 2244 pm/V at a very low electric field of 5 kV/cm, as shown by the broken orange line in Fig. 9(c).

Fig. 10 shows (a) P-E hysteresis data, (b) S-E data and (c) changes in switchable polarization ($2P_r$), coercive field (E_c) and the P-E loop area of $x = 0.125$ ceramic before and after 10^6 bipolar triangular waveform cycles at 20 kV/cm at 10 Hz. After 10^6 cycles, a significant change in the

polarization loop was observed. The P-E hysteresis loops retained a shape similar to that of the virgin cycle, but became slightly slimmer with an increasing slope in the P-E loop occurred as almost a vertical line. The continuously decreasing area in the P-E loop shown as a function of the number of cycles in Fig. 10(c) was used to confirm the narrowing of the P-E shape after 10^6 electric cycles. Furthermore, after fatigue, S_{max} was seen to increase by 14% and 12% under negative and positive electric fields, respectively (Fig. 10b). Sixteen hours later, the S_{max} for negative and positive electric fields were seen to decrease from the initial stage by 0.6% and 3%, respectively. This is in contrast to typical PZT behavior, where polarization was found to decrease drastically after 10^5 cycles of applied fields, and a large asymmetric strain degradation of up to ~58% and ~90% was observed, leading to a gradual change in curvature of the hysteresis loops [62].

In order to quantify the degree and evolution of fatigue, variation of the $2P_r$, E_c and P-E loop area values are shown as a function of applied cycle number extracted from the hysteresis loops in Fig. 10(c). The quantity $2P_r$ is the difference between positive and negative remnant polarization. Non-linear behavior was found under bipolar cycling. The $2P_r$ remained relatively constant up to 10^3 cycles, before increasing drastically by ~10% after 10^6 cycles. The E_c values were seen to decrease asymmetrically by 10% and 24% for negative and positive fields, respectively. The horizontal shift of the hysteresis P-E loop could be seen, due to the internal biased field that built up in the sample. The average E_c values were found to decrease linearly by 9% in the first 100 cycles, then stabilize and decrease again after 10^4 cycles. The reduction in hysteresis loop area implies that the ceramic requires less energy to reverse polarization. It should be noted that the composition with $x = 0.125$ exhibited a relatively high fatigue resistance when compared to other materials in Fig. 10(d). Table 3 shows a comparison of the piezoelectric

Table 2

Maximum polarization (P_{max}), remnant polarization (P_r), coercive field (E_c), low-field longitudinal piezoelectric coefficient (d_{33}), planar electromechanical coupling factor (k_p), quality factor (Q_m) and normalized piezoelectric coefficient (d_{33}^*).

x	P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	d_{33} (pC/N)	k_p	Q_m	d_{33}^* (pm/V)@10 kV/mm
0.000	18.2	10.8	8.2	128	0.26	478.8	320
0.025	17.8	9.5	7.5	150	0.29	348.8	364
0.050	18.4	9.0	6.6	178	0.30	328.2	544
0.075	18.6	8.6	5.4	229	0.34	101.0	775
0.100	20.0	8.6	3.3	260	0.36	90.2	1140
0.125	18.0	7.7	2.6	305	0.32	104.9	1741
0.150	15.8	4.3	2.5	-	-	-	-
0.175	14.5	1.4	1.4	-	-	-	-
0.200	12.6	0.8	1.0	-	-	-	-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

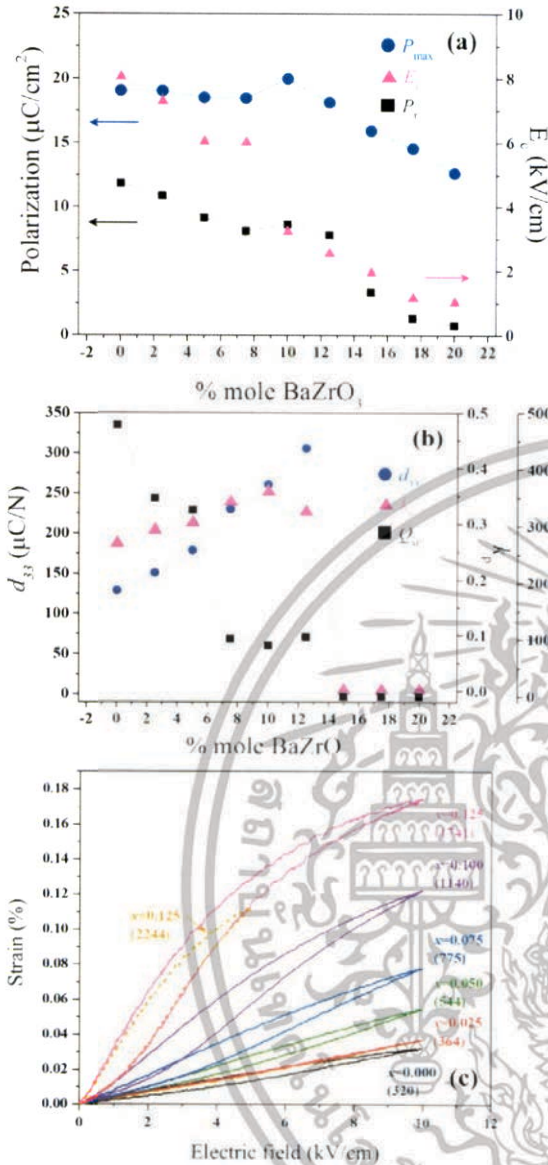


Fig. 9. Extracted values of maximum polarization (P_{\max}), remnant polarization (P_r), and coercive field (E_c) (a), and low-field longitudinal piezoelectric coefficient (d_{33}), planar electromechanical coupling factor (k_{31}) and quality factor (Q_m); determined by poled samples. Some error bars are smaller than the symbol size and not shown (b). Unipolar electric-field-induced strain performed by using the applied electric field of 10 kV/cm at 1 Hz and 5 kV/cm (broken orange line). The calculated high-field longitudinal piezoelectric coefficient (d_{33}^*) values are reported in parentheses (c). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

properties of xBZ ceramics in this present work with the recently reported modified BT piezoceramics [69–83]. In this study, xBZ ceramics showed a maximum value of $d_{33} \sim 320$ pC/N and a very large converse piezoelectric coefficient $d_{33}^* \sim 2244$ pm/V at the composition $x = 0.125$. This anomalously large converse piezoelectric response coincided at the PPR composition ($x = 0.125$) and can be correlated to the intrinsic contribution caused by the coexistence of the T + O phases and the extrinsic contribution caused by a low E_c which facilitates the domain switching process. Low energy barriers between the two phases in the ceramics provide a favorable condition for the easier dynamic motion of domains and contribute to the high piezoelectric response. Compositions with comparable converse piezoelectric coefficients

shown in Table 3 utilize similar mechanisms to achieve d_{33}^* values over 1000 pm/V [17,23,60,75,80]. Overall, the PPR composition at $x = 0.125$, in $x\text{BaZrO}_3\text{-(}0.85\text{-}x\text{)BaTiO}_3\text{-}0.15\text{CaTiO}_3$ shows outstanding piezoelectric properties with promising fatigue resistant behavior.

When referring to the evolution phase results of xBZ ceramics, composition-induced phase transitions exist with increasing BZ content. The predominant pseudo-cubic (within the XRD detection limit) $x = 0.125$ ceramic had T + O multiphase coexistence confirmed by Raman spectroscopy. Electrical property measurements revealed an almost square-shaped P-E loop and butterfly-shaped S-E loop, indicating a ferroelectric phase. The dielectric data showed diffuse phase transition and frequency dispersion that indicate relaxor-like behavior. As BaZrO₃ is cubic at all temperatures, it induces a diffuse phase transition and relaxor behavior when in solid solution with BaTiO₃ [51,63]. The non-polar Zr-rich phase was confirmed for this BZ-BT-CT system by the prominent dip of mode 1 at 129 cm⁻¹ in Raman spectra. Therefore, a possible hypothesis was proposed using a relaxor model that assumed a two-phase mixture comprising nano-regions of a non-polar [ZrO₆] cluster phase dispersed in a long-range ferroelectric tetragonal matrix phase. This resulted in an order-disorder state as it was reported that the substitution of Zr⁴⁺ interferes with off-centering and ordering behaviors of Ti ions and the dynamics of polar nano-regions [20,64]. The size mismatch between Zr⁴⁺ and Ti⁴⁺ leads to different B–O bond length and inequality of the average tilt angle between ZrO₆ and TiO₆ [64]. The random distribution of ZrO₆/TiO₆ induces the structural and lattice distortion resulting in disordering of the Ti displacement. This order-disorder type ordering of local polarizations couple with the strain results in the large piezoelectric response in PPR compositions of many lead-free containing ferroelectrics [12] due to easy polarization rotation. Moreover, as reported, BZT-50BCT showed an electric field induced reversible transformation from multi- to single-domain state, with the appearance of an intermediate nano-domain state [27,28]. The single-domain state was believed to have orthorhombic symmetry [27,28,55]. Hence, coexistence of the O phase suggested that the nano-domains were likely present already in the initial state of this study, as observed in PZT [30], and it could accelerate the reversible transformation between different multi-domain states. It has been suggested that this is the origin of the ultrahigh piezoelectric response together with enhanced intrinsic and extrinsic contributors in the PPR regime. In addition, this nano-region phase also is extremely stable against fatigue, due to the absence of domain structure [66].

The origin of outstanding bipolar fatigue resistance of the composition, $x = 0.125$, also was proposed in this work. The degree of ergodicity in BNT-based relaxors can have impact on high fatigue resistance behavior. Regarding the composition $x = 0.125$, as a two-phase mixture, a schematic of the proposed fatigue mechanism model for this study is summarized in Fig. 11. The blue hexagon represents the polar nano-region surrounded by the non-polar Zr⁴⁺-rich region that exhibits local polarizations that impedes the long-range dipole ordering within ferroelectric domains. The measured properties (P_r and E_c in Fig. 9 and Fig. 10) indicate that the fatigue mechanism of the composition $x = 0.125$, consists of three regimes when subjected to repeated electrical cycling. Within the first stage, stage I, from $1\text{--}10^2$ cycles, the P_r stays relatively constant, and E_c decreases almost linearly. This stage corresponds to the poling stage where long-range dipole order is established within matrix as the polar nano-regions exhibit a reversible reorientation in alignment with the changing electric field (represented in light blue color). The aligned ferroelectric domains, which do not revert back to the initial state, exhibit a remnant strain (S_{rem}). After 10^3 cycles into the second stage, the P_r increases gradually and E_c decreases continuously. The remnant polarization P_r increased 10% and the maximum strain increased 13% after 10^6 cycles. This could be attributed to easing of the electric-field-induced transformation of the nano-regions, possibly due to removal of pre-stresses and favorable alignment of defects, which enables facile switching into the ferroelectric phase. A decreased E_c enables the external field to align the domains

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

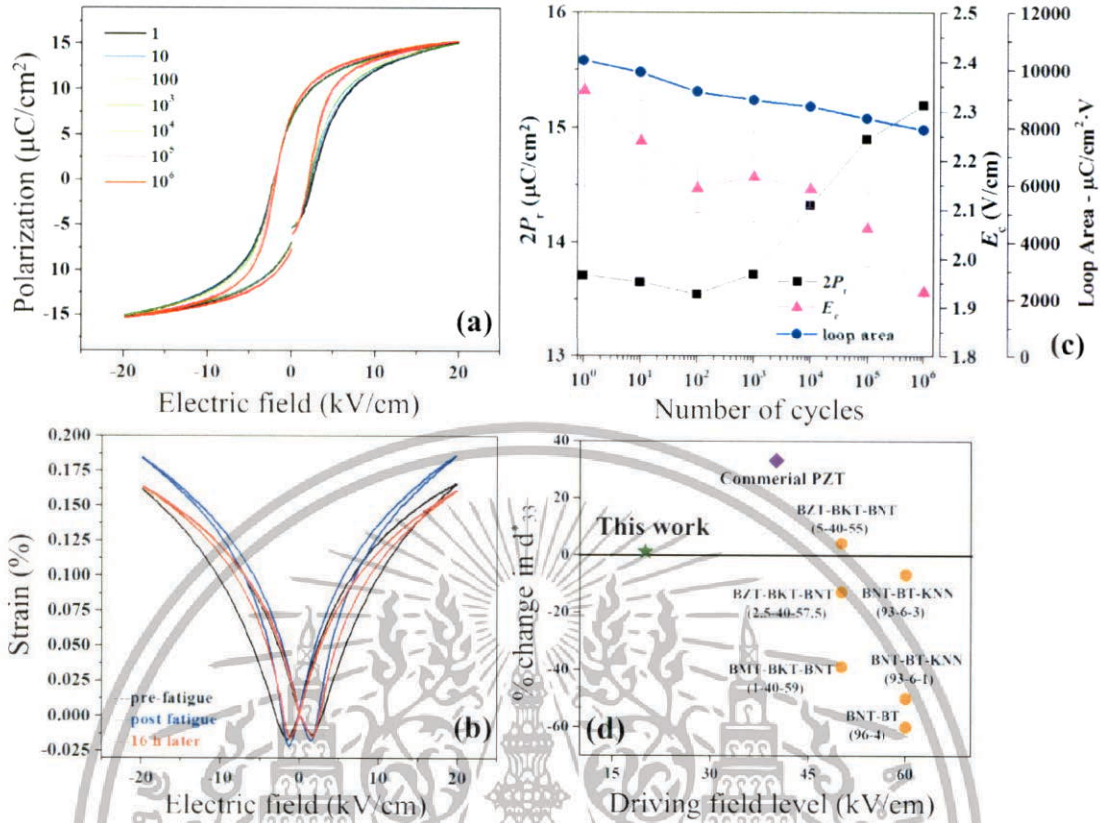


Fig. 10. P-E hysteresis loop (a), S-E loop (b), changes in switchable polarization ($2P_r$), coercive field (E_c) and P-E loop area of the $x = 0.125$ ceramic before bipolar fatigue and after 10^6 cycles of bipolar triangular waveform of 20 kV/cm ($\approx 8.5E_s$) at 10 Hz (c), and changes in d_{33} values after 10^6 cycles compared with other piezoelectric materials (d).

easier, as the number of cycles increased. This is evidence that the domains become more dynamic in this stage, and reconfiguration of the domain structure becomes easier [32]. The area of the P-E loop decreased continuously, confirming a decreased energy requirement for

the reversal of the polarization, which could lead to higher polarizations and strain response [32].

In addition, the increasing slope in the P-E loop, with higher levels of electric cycling, implies that the ceramic shows behavior approaches that of a single crystal with single-domain state, which normally exhibits an almost vertical line according to the reversal of the spontaneous polarization [3]. This correlates to the electric field cycle induced domain reorientation that can accelerate the transformation of the multi-domain to single-domain state in BCZT ceramics causing larger strain, as previously reported [28,65]. Some aligned polar nano-regions might remain in the poling stage (light blue color) after removal of the electric field resulting in a higher S_{rem} . In the third stage, 16 h after fatigue, the ceramics showed almost no degradation. The S_{max} and S_{rem} decreased and appeared to return to levels close to the initial state. This suggests a degradation in the dynamic behavior of the domains as compared to the second stage, and it transformed back to another multi-domain state similar to that in the first stage. This is likely due to migration of defects that inhibit domain motion [32]. A similar increase in polarization has also been observed in many lead-free BNT-based ceramics [31]. This is in contrast to other low fatigue resistance ceramics, where a reduction in polarization is observed after cycling due to a number of mechanisms, including domain wall pinning effects due to defects (in particular oxygen vacancies) [32]. It is known that PZT-based ceramics possess point defects, i.e. oxygen and Pb vacancies, which can induce fatigue behavior [35]. In normal ferroelectrics such as PZT and BT, the improvement of fatigue resistance was reportedly attributed to a reduction in oxygen-vacancy concentration and coercive field [32,34]. The BCZT ceramics seems to exhibit a weak domain wall pinning effect, due to a lower defect concentration and the unpinning process [31]. The low spontaneous polarization of the BCZT ceramic results in shallow

Table 3

Comparison of k_p , d_{33} and d_{33}^* values of ceramic in this work with recently reported modified BT-based systems.

Coexistence phase composition in BT-based system	k_p (%)	d_{33} (pC/N)	d_{33}^* (pm/V)	Applied electric field (kV/cm)	Ref.
This work	32	305	2244	5	
$(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.10}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$	57	572	-	-	[67]
$(\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08})(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$	48.5	365	-	-	[68]
$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3\text{-}50(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$	-	620	1140	5	[23]
$0.87\text{BaTiO}_3\text{-}0.07\text{CaTiO}_3\text{-}0.06\text{BaSnO}_3$	-	439	1280	10	[17]
$(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90})\text{O}_3$	51.2	423	-	-	[69]
$(\text{Ba}_{0.99}\text{Ca}_{0.01})(\text{Zr}_{0.02}\text{Ti}_{0.98})\text{O}_3$	44.1	375	-	-	[70]
$(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Zr}_{0.04}\text{Ti}_{0.96})\text{O}_3$	35	338	-	-	[71]
$(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90})\text{O}_3$	48	470	950	40	[72]
$(\text{Ba}_{0.98}\text{Ca}_{0.02})(\text{Ti}_{0.96}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$	48	510	-	-	[73]
$(\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03})(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$	45	440	-	-	[74]
$(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3$	47.7	568	1013	5	[75]
$\text{Ba}(\text{Sn}_{0.12}\text{Ti}_{0.88})\text{O}_3\text{-}30(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$	-	530	820	5	[76]
$(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Sn}_{0.11}\text{Ti}_{0.89})\text{O}_3$	52	670	1214	5	[60]
$(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Sn}_{0.10}\text{Ti}_{0.90})\text{O}_3$	45.5	521	-	-	[77]
$\text{BaTiO}_3\text{-}11\text{BaSnO}_3$	-	697	-	-	[78]
$(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Sn}_{0.06}\text{Ti}_{0.94})\text{O}_3$	43.2	405	-	-	[79]
$\text{BaTiO}_3\text{-}6.4\text{CaTiO}_3\text{-}9.6\text{BaSnO}_3$	52	570	1444	5	[80]
$\text{Ba}(\text{Hf}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3\text{-}50(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$	-	550	-	-	[81]
$(\text{Ba}_{0.89}\text{Sr}_{0.11})(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$	38	380	-	-	[82]
$(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$	-	300	-	-	[83]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

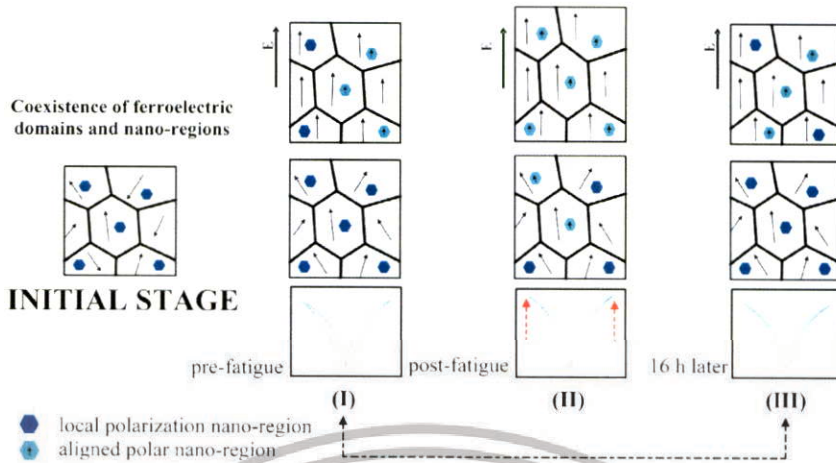


Fig. 11. Schematic of 0.125BZ ceramic evolution under the fatigue process.

trapping wells at the domain boundary, which leads to unpinning [31]. A new domain configuration is created during each electrical cycle due to the reversible field-induced phase transformation, and thus defects cannot pin the domain walls as effectively [31], which results in the observed fatigue resistance.

4. Conclusion

Large d_{33}^* values of up to 2244 pm/V were observed with intrinsic fatigue resistance in the lead-free piezoceramic $x\text{BaZrO}_3-(0.85-x)\text{BaTiO}_3-0.15\text{CaTiO}_3$ at the PPR composition $x = 0.125$. A two-phase mixture model which features short-range ordering dispersed within a long-range ferroelectric phase is proposed in this work to explain the observed ferroelectric properties. The reversible electric-field-induced phase transformation is responsible for the excellent piezoelectric properties and high fatigue resistance. This environmentally benign lead-free ceramic with outstanding properties has potential use for designing reliable and long lasting actuators.

Acknowledgments

This work was supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang under grant number A118-0360-007 and 2559-01-05-069. N. Chaiyo would like to thank The Royal Golden Jubilee (RGJ-Ph.D program) Scholarship program for its financial support.

References

- [1] C.-H. Hong, H.-P. Kim, B.-Y. Choi, H.-S. Han, J.S. Son, C.W. Ahn, W. Jo, Lead-free piezoceramics – where to move on? *J. Mater.* 2 (1) (2016) 1–24.
- [2] F. Li, L. Wang, L. Jin, D. Lin, J. Li, Z. Li, Z. Xu, S. Zhang, Piezoelectric activity in perovskite ferroelectric crystals, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 62 (1) (2015) 18–32.
- [3] F.R. Fan, W. Tang, Z.L. Wang, Flexible nanogenerators for energy harvesting and self-powered electronics, *Adv. Mater.* 28 (22) (2016) 4283–4305.
- [4] S. Zhang, F. Li, X. Jiang, J. Kim, J. Luo, X. Geng, Advantages and challenges of relaxor-PbTiO₃ ferroelectric crystals for electroacoustic transducers – a review, *Prog. Mater. Sci.* 68 (2015) 1–66.
- [5] T. Zheng, H. Wu, Y. Yuan, X. Lv, Q. Li, T. Men, C. Zhao, D. Xiao, J. Wu, K. Wang, J.-F. Li, Y. Gu, J. Zhu, S.J. Pennycook, The structural origin of enhanced piezoelectric performance and stability in lead free ceramics, *Energy Environ. Sci.* 10 (2) (2017) 528–537.
- [6] J. Rödel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, Perspective on the development of lead-free piezoceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (6) (2009) 1153–1177.
- [7] M. Kosec, Effect of a chemically aggressive environment on the electromechanical behavior of modified lead titanate ceramics, *J. Kor. Phys. Soc.* 32 (1998) 1163–1166.
- [8] W.J. Foster, J.K. Meen, D.A. Fox, The effect of physiologic aqueous solutions on the perovskite material lead-lanthanum-zirconium titanate (PLZT): potential retinotoxicity, *Cutan. Ocul. Toxicol.* 32 (1) (2013) 18–22.
- [9] O.J.E. Union (Ed.), Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 Concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), Establishing a European Chemicals Agency, Amending Directive 1999/45/EC and Repealing Council Regulation (EC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC, 2006.
- [10] O.J.E. Union (Ed.), EU Directive 2011/65/EC: Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS) 2011, p. 54.
- [11] EU Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of-life vehicles, *Off. J. Eur. Union* L269 (2000) 34–42.
- [12] J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: past, present, and future of phase boundaries, *Chem. Rev.* 115 (7) (2015) 2550–2595.
- [13] T. Zheng, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, X. Wang, X. Lou, Potassium-sodium niobate lead-free ceramics: modified strain as well as piezoelectricity, *J. Mater. Chem. A* 3 (5) (2015) 1868–1874.
- [14] T. Takenaka, Lead-free piezoelectric ceramics, *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties*, Second Edition 2013, pp. 429–446.
- [15] R. Bechmann, Elastic, piezoelectric, and dielectric constants of polarized barium titanate ceramics and some applications of the piezoelectric equations, *J. Acoust. Soc. Am.* 28 (3) (1956) 347–350.
- [16] N. Zhang, H. Yokota, A.M. Glazer, Z. Ren, D.A. Keen, D.S. Keeble, P.A. Thomas, Z.G. Ye, The missing boundary in the phase diagram of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, *Nat. Commun.* 5 (2014) 5231.
- [17] M. Sutapun, W. Vittayakorn, R. Muanghlua, N. Vittayakorn, High piezoelectric response in the new coexistent phase boundary of $0.87\text{BaTiO}_3-(0.13-x)\text{BaZrO}_3-x\text{CaTiO}_3$, *Mater. Des.* 86 (2015) 564–574.
- [18] S. Mayamae, W. Vittayakorn, R. Muanghlua, S. Woramongkolchai, N. Vittayakorn, Effect of Sn content on the dielectric and piezoelectric properties of the ternary system $0.975-y\text{BaTiO}_3-0.025\text{SrTiO}_3-y\text{BaSnO}_3$, *J. Mater. Sci.* 52 (12) (2017) 6928–6936.
- [19] W. Janbua, T. Jongkam, T. Kolodiazhnyi, N. Vittayakorn, High piezoelectric response and polymorphic phase region in the lead-free piezoelectric $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-BaSnO}_3$ ternary system, *RSC Adv.* 7 (48) (2017) 30166–30176.
- [20] P. Jaiban, A. Watcharaporn, R. Yimrirtun, R. Guo, A.S. Bhalla, Effects of donor and acceptor doping on dielectric and ferroelectric properties of $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics, *J. Alloys Compd.* 695 (2017) 1329–1335.
- [21] M.M. El-Desoky, A.E. Harby, A.E. Hannora, M.S. Al-Assiri, Relaxor ferroelectric-like behavior in barium titanate-doped glass via formation of polar clusters, *J. Clust. Sci.* 28 (4) (2017) 2147–2156.
- [22] K. Yan, S. Ren, M. Fang, X. Ren, Crucial role of octahedral untwisting R3m/P4mm morphotropic phase boundary in highly piezoelectric perovskite oxide, *Acta Mater.* 134 (2017) 195–202.
- [23] W. Liu, X. Ren, Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics, *Phys. Rev. Lett.* 103 (25) (2009) 257602.
- [24] C. Long, T. Li, H. Fan, Y. Wu, L. Zhou, Y. Li, L. Xiao, Y. Li, Li-substituted $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ -based piezoelectric ceramics: crystal structures and the effect of atmosphere on electrical properties, *J. Alloys Compd.* 658 (2016) 839–847.
- [25] J. Chen, Y. Wang, Y. Zhang, Y. Yang, R. Jin, Giant electric field-induced strain at room temperature in LiNbO_3 -doped $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (6) (2017) 2365–2371.
- [26] X. Liu, X. Tan, Giant strains in non-textured $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free ceramics, *Adv. Mater.* 28 (3) (2016) 574–578.
- [27] H. Guo, C. Zhou, X. Ren, X. Tan, Unique single-domain state in a polycrystalline ferroelectric ceramic, *Phys. Rev. B* 89 (10) (2014) 100104.
- [28] M. Zakhzheva, L.A. Schmitt, M. Acosta, H. Guo, W. Jo, R. Schierholz, H.J. Kleebe, X. Tan, Wide compositional range in situ electric field investigations on lead-free $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})_{0.1-x}(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ piezoceramic, *Phys. Rev. Appl.* 3 (6) (2015) 064018.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [29] M. Zakhazheva, L.A. Schmitt, M. Acosta, W. Jo, J. Rödel, H.-J. Kleebe, In situ electric field induced domain evolution in $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_{3-0.3}(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ferroelectrics, *Appl. Phys. Lett.* 105 (11) (2014) 112904.
- [30] R. Theissmann, L.A. Schmitt, J. Kling, R. Schierholz, K.A. Schönau, H. Fuess, M. Knapp, H. Kungl, M.J. Hoffmann, Nanodomains in morphotropic lead zirconate titanate ceramics: on the origin of the strong piezoelectric effect, *J. Appl. Phys.* 102 (2) (2007), 024111.
- [31] Y. Zhang, J. Glaum, M.C. Ehmke, J.E. Blendell, K.J. Bowman, M.J. Hoffman, High bipolar fatigue resistance of BCTZ lead-free piezoelectric ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (1) (2016) 174–182.
- [32] Y.A. Genenko, J. Glaum, M.J. Hoffmann, K. Albe, Mechanisms of aging and fatigue in ferroelectrics, *Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Mater. Adv. Technol.* 192 (C) (2015) 52–82.
- [33] J. Hannu, J. Peräntie, S.M. Stratulat, H. Jantunen, M. Tyunina, Aging in epitaxial ferroelectric PbTiO_3 films, *J. Adv. Dielectr.* 6 (4) (2016).
- [34] D.C. Lupascu, *Fatigue in Ferroelectric Ceramics and Related Issues*, Springer, Berlin, 2004.
- [35] J. Nuffer, D.C. Lupascu, J. Rödel, Damage evolution in ferroelectric PZT induced by bipolar electric cycling, *Acta Mater.* 48 (14) (2000) 3783–3794.
- [36] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (5) (1976) 751–767.
- [37] D. Xue, J. Gao, Y. Zhou, X. Ding, J. Sun, T. Lookman, X. Ren, Phase transitions and phase diagram of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_{3-x}(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ Pb-free system by anelastic measurement, *J. Appl. Phys.* 117 (12) (2015) 124107.
- [38] R. Ramadurai, V. Kannan, *Piezoelectrics and Multifunctional Composites, Perovskites and Related Mixed Oxides: Concepts and Applications*, 2015, 211–232.
- [39] M. DiDomenico, S.H. Wemple, S.P.S. Porto, R.P. Bauman, Raman spectrum of single-domain BaTiO_3 , *Phys. Rev.* 174 (2) (1968) 522–530.
- [40] N. Baskaran, A. Ghule, C. Bhongale, R. Murrugan, H. Chang, Phase transformation studies of ceramic BaTiO_3 using thermo-Raman and dielectric constant measurements, *J. Appl. Phys.* 91 (12) (2002) 10038–10043.
- [41] T. Charoonsuk, N. Vittayakorn, Soft-mechanochemical synthesis of monodispersed BaZrO_3 sub-microspheres: phase formation and growth mechanism, *Mater. Des.* 118 (2017) 44–52.
- [42] T. Charoonsuk, N. Vittayakorn, A facile one-step conversion of the sub-micrometer to uniform nanopowder in tetragonal BaTiO_3 via a surface active etching salt, *Mater. Des.* 110 (2016) 233–244.
- [43] P.A. Fleury, P.D. Lazay, Acoustic-soft-optic-phonon interactions in ferroelectric BaTiO_3 , *Phys. Rev. Lett.* 26 (21) (1971) 1331–1334.
- [44] I.B. Ouni, D. Chapron, H. Aroui, M.D. Fontana, Ca doping in BaTiO_3 crystal: effect on the Raman spectra and vibrational modes, *J. Appl. Phys.* 121 (11) (2017).
- [45] C.J. Xiao, Z.H. Chi, W.W. Zhang, F.Y. Li, S.M. Feng, S.Q. Jin, X.H. Wang, X.Y. Deng, L.J. Li, The phase transitions and ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO_3 ceramics fabricated by pressure assisted sintering, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2) (2007) 311–314.
- [46] G. Singh, V. Sathe, V.S. Tiwari, Investigation of orthorhombic-to-tetragonal structural phase transition in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics using micro-Raman scattering, *J. Appl. Phys.* 115 (4) (2014) 044103.
- [47] S. Liu, L. Zhang, J. Wang, X. Shi, Y. Zhao, D. Zhang, Rapid Stability of Ferroelectric Polarization in the Ca, Ce Hybrid Doped BaTiO_3 Ceramics, Vol. 6, 2016, 38394.
- [48] S. Miao, J. Pokorny, U.M. Pasha, O.J. Thakur, D.C. Sinclair, I.M. Reaney, Polar order and diffuse scatter in $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics, *J. Appl. Phys.* 106 (11) (2009) 114111.
- [49] B. Vincenzo, T. Saurabh, P. Valeri, D. Momicca, D. Marco, G. Andreja, R. Yang, Average and local atomic-scale structure in $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0.10, 0.20, 0.40$) ceramics by high-energy x-ray diffraction and Raman spectroscopy, *J. Phys.: Condens. Matter* 26 (6) (2014) 065901.
- [50] Q. Wu, J. Cen, K.R. Goodman, M.G. White, G. Ramakrishnan, A. Orlov, Understanding the interactions of CO_2 with doped and undoped SrTiO_3 , *ChemSusChem* 9 (14) (2016) 1889–1897.
- [51] N.K. Karan, R.S. Katiyar, T. Maiti, R. Guo, A.S. Bhalla, Raman spectral studies of Zr^{4+} -rich $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0.5 < x < 1.00$) phase diagram, *J. Raman Spectrosc.* 30 (4) (2009) 370–375.
- [52] M. Acosta, N. Khakpash, I. Someya, N. Novak, W. Jo, H. Nagata, G.A. Rossetti, J. Rödel, Origin of the large piezoelectric activity in $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_{3-x}(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramics, *Phys. Rev. B* 91 (10) (2015) 104108.
- [53] Y. Tian, L. Wei, X. Zhao, Z. Liu, Z. Yang, Phase transition behavior and large piezoelectricity near the morphotropic phase boundary of lead-free $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2) (2013) 496–502.
- [54] T. Badapanda, S. Sahoo, P. Nayak, Dielectric, Ferroelectric and Piezoelectric Study of BNT-BT Solid Solutions around the MPB Region, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017.
- [55] C. Moure, O. Peña, Recent advances in perovskites: processing and properties, *Prog. Solid State Chem.* 43 (4) (2015) 123–148.
- [56] K. Uchino, S. Nomura, Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals, *Ferroelectrics* 44 (1) (1982) 55–61.
- [57] N.R. Alluri, S.K.S. Parashar, K. Parashar, P.S. Mukherjee, B.S. Murty, Investigation of structural and diffuse phase transition of new nano lead-free system xBAO – yBZT – (1 – x – y) BCI, *Metall. Mater. Trans. A* 44 (11) (2013) 5241–5250.
- [58] D.M. Marincel, H.R. Zhang, J. Britson, A. Belianinov, S. Jesse, S.V. Kalinin, L.Q. Chen, W.M. Rainforth, I.M. Reaney, C.A. Randall, S. Trolier-McKinstry, Domain pinning near a single-grain boundary in tetragonal and rhombohedral lead zirconate titanate films, *Phys. Rev. B* 91 (13) (2015) 134113.
- [59] S.M. Ke, H.T. Huang, H.Q. Fan, H.K. Lee, L.M. Zhou, Y.-W. Mai, Antiferroelectric-like properties and enhanced polarization of Cu-doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ piezoelectric ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 101 (8) (2012) 082901.
- [60] C. Long, H. Fan, M. Li, A ferroelectric polarization contribution from defect dipoles in acceptor Aurivillius oxide, $(\text{NaBi})_{0.47}(\text{Li,Ce})_{0.03}\text{Bi}_2\text{Ta}_{1.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_{8.97}$, *Appl. Phys. Lett.* 103 (19) (2013) 192908.
- [61] M. Acosta, N. Novak, W. Jo, J. Rödel, Relationship between electromechanical properties and phase diagram in the $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_{3-x}(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ lead-free piezoceramic, *Acta Mater.* 80 (2014) 48–55.
- [62] N. Balke, H. Kungl, T. Granzow, D.C. Lupascu, M.J. Hoffmann, J. Rödel, Bipolar fatigue caused by field screening in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (12) (2007) 3869–3874.
- [63] P. Sateesh, J. Omprakash, G.S. Kumar, G. Prasad, Studies of phase transition and impedance behavior of $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics, *J. Adv. Dielectr.* 05 (01) (2015) 1550002.
- [64] A. Bootchanont, J. Jutimosik, S. Chandarak, M. Unruan, P. Kidkhunthod, W. Klysubun, S. Rujirawat, R. Yimnirun, R. Guo, A. Bhalla, Synchrotron X-ray absorption spectroscopy study of local structure transformation behavior in perovskite $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ system, *J. Alloys Compd.* 616 (2014) 430–435.
- [65] H. Guo, B.K. Voas, S. Zhang, C. Zhou, X. Ren, S.P. Beckman, X. Tan, Polarization alignment, phase transition, and piezoelectricity development in polycrystalline $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_{3-0.5}(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$, *Phys. Rev. B* 90 (1) (2014) 014103.
- [66] Z. Luo, J. Glaum, T. Granzow, W. Jo, R. Dittmer, M. Hoffman, J. Rödel, Bipolar and unipolar fatigue of ferroelectric BNT-based lead-free piezoceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2) (2011) 529–535.
- [67] L.-F. Zhu, B.-P. Zhang, X.-K. Zhao, L. Zhao, F.-Z. Yao, X. Han, P.-F. Zhou, J.-F. Li, Phase transition and high piezoelectricity in $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ lead-free ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 103 (7) (2013) 072905.
- [68] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang, Piezoelectric and dielectric properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})\text{O}_3$ lead-free ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (10) (2010) 2942–2944.
- [69] J. Wu, D. Xiao, W. Wu, Q. Chen, J. Zhu, Z. Yang, J. Wang, Composition and poling condition induced electrical behavior of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (4) (2012) 891–898.
- [70] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang, High piezoelectric d33 coefficient in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})\text{O}_3$ lead-free ceramics with relative high Curie temperature, *Mater. Lett.* 64 (21) (2010) 2325–2327.
- [71] S.-W. Zhang, H. Zhang, B.-P. Zhang, S. Yang, Phase-transition behavior and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics, *J. Alloys Compd.* 506 (1–3) (2010) 131–135.
- [72] J. Hao, W. Bai, W. Li, J. Zhai, Correlation between the microstructure and electrical properties in high-performance $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (6) (2012) 1998–2006.
- [73] D. Xue, Y. Zhou, H. Bao, J. Gao, C. Zhou, X. Ren, Large piezoelectric effect in Pb-free $\text{Ba}(\text{Ti,Sn})\text{O}_3$ - BaCaTiO_3 ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 99 (12) (2011) 122901.
- [74] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang, Enhanced ferroelectric properties in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.1}\text{Sn}_{0.9})\text{O}_3$ lead-free ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (3) (2012) 517–520.
- [75] L.-F. Zhu, B.-P. Zhang, X.-K. Zhao, L. Zhao, P.-F. Zhou, J.-F. Li, Enhanced piezoelectric properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.1}\text{Sn}_{0.9})\text{O}_3$ lead-free ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (1) (2013) 241–245.
- [76] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang, Large piezoelectric coefficient in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$ lead-free ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (12) (2011) 4131–4133.
- [77] D. Lin, K.W. Kwok, H.L.W. Chan, Structure, dielectric and piezoelectric properties of $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ lead-free ceramics, *Ceram. Int.* 40 (5) (2014) 6841–6846.
- [78] Y. Yonggang, Z. Chao, L. Duchao, W. Dong, W. Haijun, Y. Yaodong, R. Xiaobing, Large piezoelectricity and dielectric permittivity in BaTiO_3 - xBaSnO_3 system: the role of phase coexisting, *EPL: Europhys. Lett.* 98 (2) (2012) 27008.
- [79] M. Chen, Z. Xu, R. Chu, Y. Liu, L. Shao, W. Li, S. Gong, G. Li, Polymorphic phase transition and enhanced piezoelectric properties in $(\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ lead-free ceramics, *Mater. Lett.* 97 (2013) 86–89.
- [80] L.-F. Zhu, B.-P. Zhang, L. Zhao, J.-F. Li, High piezoelectricity of BaTiO_3 - CaTiO_3 - BaSnO_3 lead-free ceramics, *J. Mater. Chem. C* 2 (24) (2014) 4764–4771.
- [81] C. Zhou, W. Liu, D. Xue, X. Ren, H. Bao, J. Gao, L. Zhang, Triple-point-type morphotropic phase boundary based large piezoelectric Pb-free material— $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Hf}_{0.2})\text{O}_3$ - $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$, *Appl. Phys. Lett.* 100 (22) (2012) 222910.
- [82] R. Koduri, L. Marta, Ferroelectric and piezoelectric properties of Ba modified lead zirconium titanate ceramics, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (20) (2006) 4466.
- [83] S.T.F. Lee, K.H. Lam, X.M. Zhang, H.L.W. Chan, High-frequency ultrasonic transducer based on lead-free BSZT piezoceramics, *Ultrasonics* 51 (7) (2011) 811–814.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ วัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วแบบเซรามิก-เซรามิก สำหรับประยุกต์ใช้งานด้านแอคทูเอเตอร์ที่อุณหภูมิสูง

แหล่งเงินทุน งบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2560

จะนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 600,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2559 ถึง 30 กันยายน 2560

หัวหน้าโครงการ รศ.ดร. นราธิป วิทยากร

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ดำเนินการเตรียมวัสดุประกอบไร้สารตะกั่วเซรามิก-เซรามิกสำหรับประยุกต์ใช้งานที่อุณหภูมิสูง โดย ได้ทำการเตรียมผง และ เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ BNT-BT BT BZT-BSn และ $Sr_2Nb_2O_7$ จากนั้นทำการเตรียมวัสดุประกอบไร้สารตะกั่วเซรามิก-เซรามิก ในระบบ BNT-BT/SN และ BT-SN ผสมผงผลึกที่เตรียมได้เข้าด้วยกันในอัตราส่วน 98/2 95/5 90/10 80/20 70/30 และ 60/40 ด้วยการบดย่อยและอัดขึ้นรูปเป็นเซรามิกโดยใช้แทนอัดแกนเดี่ยว โดยเซรามิกที่เตรียมได้ทำการตรวจสอบเฟส โครงสร้างผลึก สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก ลัญฐานวิทยา งานวิจัยพบว่า สำหรับการเตรียมเซรามิกไร้สารตะกั่ว สามารถเตรียมได้บริสุทธิ์ทุกองค์ประกอบที่ศึกษา เซรามิกในระบบ BZT-yBSn โครงสร้างผลึก เปลี่ยนจากโครงสร้างผลึกเทตระโกนอลไปเป็นโครงสร้างผลึกออโรธอมบิกและที่สัดส่วนองค์ประกอบ $y = 0.04$ พบว่ามีการอยู่ร่วมกันของโครงสร้างผลึกเทตระโกนอลและออโรธอมบิก ซึ่งส่งผลทำให้สมบัติไดอิเล็กทริก เพอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น เช่น $\epsilon_{r,max} \sim 11500$ $P_r \sim 13.14$ $\mu C/cm^2$ $d_{33}^* \sim 1280$ pm/V และ $d_{33} \sim 450$ pC/N ดังนั้นจะเห็นได้ว่าเซรามิกระบบไตรภาค BT - ST - yBS สามารถเป็นตัวเลือกหนึ่งในวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่สามารถใช้ทดแทนวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบได้ เซรามิกในระบบ BNT-BT แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับความถี่ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 200 $^{\circ}C$ และ แสดงการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิ 275 $^{\circ}C$ งานวิจัยพบว่า เมื่อปริมาณ SN ไม่ได้เข้าไปเกิดสารละลายของแข็งกับเซรามิก BNT-BT ลัญฐานวิทยาจาก SEM แสดงการกระจายตัวของ ทั้งสององค์ประกอบอย่างชัดเจน การเติม SN ส่งผลโดยตรงต่อสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุประกอบอย่างมีนัยสำคัญ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสลดลง เมื่อเจือ SN ปริมาณ 20 mol% และวัสดุประกอบสูญเสียสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกเมื่อปริมาณ SN เพิ่มสูงขึ้น

คำสำคัญ : สารประกอบออกไซด์, กระบวนการใช้คลื่นเสียง, โซโนเคมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารละลายของแข็งในระบบบิสมัทโซเดียมไททาเนตแบเรียมไททาเนต (BNT-BT) ได้ถูกพัฒนาขึ้น [6] ซึ่งพบว่าบริเวณรอยต่อเฟส (MPB) ระหว่างเฟสโรมโบฮีดรอลและเฟสเตตระโกนอนั้น เกิดขึ้นเมื่อสารละลายของแข็งมีส่วนประกอบประกอบ BaTiO_3 (BT) อยู่ระหว่าง 0.06-0.07 และสามารถปรับปรุงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกให้ดีขึ้นได้เซรามิกที่ประดิษฐ์ขึ้นมีค่าสัมประสิทธิ์คู่วางไฟฟ้าเชิงกล (k_f หรือ k_{33}) ที่สูง และความแข็งแรงเชิงกลที่สูง สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานกับช่วงคลื่นเสียงความถี่สูง หรือใช้เป็นแอคชูเอเตอร์เพียโซอิเล็กทริก แต่อย่างไรก็ตาม ปัญหาของการโพลียมิ่งยังมีอยู่ เนื่องจากค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (coersive field; E_c) ของ BNT-BT ยังคงมีค่าสูง ดังนั้น การพัฒนาและปรับปรุงสมบัติของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วจึงยังคงเป็นหัวข้อที่มีความน่าสนใจ

2.2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันประเทศต่าง ๆ ได้เล็งเห็นถึงความสำคัญในเรื่องของสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก โดยในปี ค.ศ. 2006 สหภาพยุโรปได้ออกระเบียบว่าด้วยการกำจัดเศษซากของผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (waste of electrical and electronic equipment: WEEE) และระเบียบว่าด้วยการกำจัดการใช้สารอันตรายบางชนิดในผลิตภัณฑ์เครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (restriction of the use of certain hazardous substance in electrical and electronic equipment : RoHS) จึงได้ทำการศึกษาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เพื่อมาทดแทนสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งตะกั่วเป็นโลหะหนักที่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้ามีการกำจัดเศษซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เหล่านี้ไม่ถูกวิธี สารที่ได้รับความสนใจและได้ทำการศึกษามาก คือ สารในระบบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ((K Na)NbO₃) แบเรียมไททาเนต (BaTiO₃) และบิสมัทโซเดียมไททาเนต (Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃) แสดงดังตารางที่ 2.1 เนื่องจากสารระบบดังกล่าวมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น เมื่อเปรียบเทียบกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกกลุ่มอื่น ๆ อย่างไรก็ตาม สมบัติของสารกลุ่มนี้ก็ยิ่งด้อยกว่าสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก จึงได้มีการศึกษาค้นคว้าและพัฒนาสารเพียโซอิเล็กทริกในกลุ่มนี้ เพื่อให้มีประสิทธิภาพทัดเทียมหรือมากกว่าสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก

วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว สามารถแบ่งประเภทตามโครงสร้างได้ 3 ประเภท คือ โครงสร้างแบบ ทังสเตนบรอนซ์ (tungsten bronze) ชั้นของบิสมัท (bismuth layer) และโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) โดยมีตัวอย่างการศึกษาวัดวัสดุเพียโซ อิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีโครงสร้างดังต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้