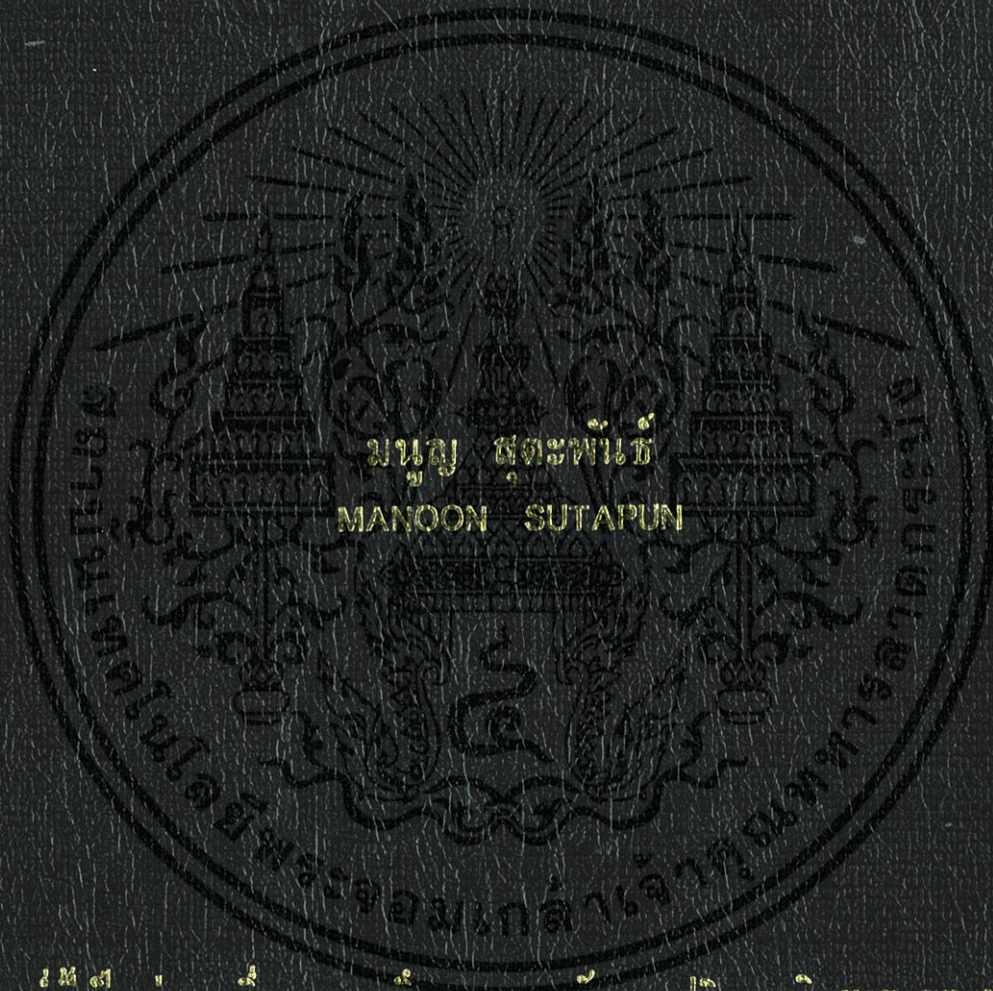


การประดิษฐ์และการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกส์เพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว  
ที่มีโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตเป็นองค์ประกอบหลัก

FABRICATION AND CHARACTERIZATION ON LEAD-FREE  
POTASSIUM SODIUM NIOBATE BASED PIEZOELECTRIC  
CERAMICS



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2552

KMITL-2009-SC-M-012-038

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การประดิษฐ์และการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกซ์เพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว  
ที่มีโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตเป็นองค์ประกอบหลัก

FABRICATION AND CHARACTERIZATION ON LEAD – FREE  
POTASSIUM SODIUM NIOBATE BASED PIEZOELECTRIC  
CERAMICS



T105128

มนูญ สุตะพันธ์  
MANOON SUTAPUN

ร.พ.

๒/๑๗๕๗

๒๕๕๒

เลขหมู่.....

เลขทะเบียน..... 105128

วัน,เดือน,ปี..... 16 พ.ย. 2552

.b. 121b5967  
.i.....

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2552

KMITL-2009-SC-M-012-038

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**FABRICATION AND CHARACTERIZATION ON LEAD – FREE  
POTASSIUM SODIUM NIOBATE BASED PIEZOELECTRIC  
CERAMICS**



**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF CHEMISTRY  
FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

**2009**

**KMITL-2009-SC-M-012-038**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**COPYRIGHT 2009**

**FACULTY OF SCIENCE**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การประดิษฐ์และการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกซ์เพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตเป็นองค์ประกอบหลัก  
Fabrication and Characterization on Lead-Free Potassium Sodium Niobate Based Piezoelectric Ceramics

นักศึกษา นายมณูญ สุตะพันธ์  
รหัสประจำตัว 47064352  
ปริญญา วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต  
สาขาวิชา เคมี (เคมีอนินทรีย์)  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
รศ.ดร.ศักดิ์ ไตรศักดิ์	
ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร	
ดร.สามารถ คงทวีเลิศ	
ผศ.ดร.วันดี อ่อนเรียบร้อย	

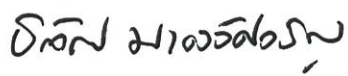
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ 25 พฤษภาคม 2552 เวลา 13.00 น. เป็นต้นไป

สถานที่สอบ ณ อาคารจุฬารามวลัยลักษณ์ 1 ห้องประชุมภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว



(รองศาสตราจารย์ ดร.ธีรวัฒน์ มงคลอัครวัฒน์)

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

วันที่... 26 ...เดือน... พฤษภาคม... พ.ศ... 2552...

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การประดิษฐ์และการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกซ์เพียโซอิเล็กทริก ไร้สารตะกั่วที่มีโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตเป็นองค์ประกอบหลัก
นักศึกษา	นายมณูญ สุตะพันธ์
รหัสนักศึกษา	47064352
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	เคมี (เคมีอนินทรีย์)
พ.ศ.	2552
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ.ดร. นราธิป วิทยาการ

### บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์นี้มีวัตถุประสงค์ เพื่อศึกษาสารละลายของแข็งของเซรามิกซ์ในระบบทวิภาค (Binary system) ของโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต - บิสมัทซิงค์ไนโอเบต ( $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - BiZn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ ) โดยทำการศึกษารูปแบบการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ การเปลี่ยนเฟส สันฐานวิทยา และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกซ์ที่เตรียมได้โดยทำการเตรียมผงผลึกของ  $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - xBiZn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  เมื่อ  $x = 0.0 - 0.3$  ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งและเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีการควบคุมบรรยากาศในการเผาซินเตอร์ (Sintering) การพัฒนาการของเฟสของผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ โครงสร้างผลึกและการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกซ์ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ ถูกทดสอบโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เครื่องทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนและเครื่องวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ทำการตรวจสอบสันฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สำหรับการเตรียมผงผลึกด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง สามารถเตรียมเฟสเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ได้เฉพาะสัดส่วน 10 โมล% ของ BZT เท่านั้นและเมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้น พบว่า มีเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น อย่างไรก็ตาม สามารถเตรียมเฟสเพอรอฟสไกต์ให้บริสุทธิ์ได้สูงถึง 20 โมล% ของ BZT ที่เจือเข้าไปโดยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน จากการศึกษากระบวนการเตรียมแสดงให้เห็นว่าการเตรียมด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน สามารถช่วยสร้างความเสถียรให้กับโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ได้ดีกว่าการเตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง สำหรับผลของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แสดงให้เห็นว่า สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ได้สูงสุดที่สัดส่วน  $x = 0.25$  สำหรับเซรามิกซ์ที่มีสัดส่วน  $x = 0.30$  สามารถตรวจพบเฟสไพโรคลอร์ไนปริมาณเล็กน้อยของ  $Bi_2Ti_2O_7$  ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก สำหรับเซรามิกซ์ที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์จะมีเฟสเป็นแบบออร์โธโรมบิก ในช่วงสัดส่วนของสารเป็น  $0.00 \leq x \leq 0.010$  และปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้น มี

การเปลี่ยนเฟสไปเป็นแบบรอมโบฮีดรอล ในช่วงสัดส่วนของสารเป็น  $0.015 \leq x \leq 0.030$  และเกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นแบบคิวบิกในที่สุด เมื่อ  $x > 0.030$  นอกจากนี้ผลของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ DSC แสดงให้เห็นถึง อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากออร์โธโรมบิกไปเป็นเทตระโกนอล ( $T_{O-T}$ ) และเฟสเทตระโกนอลไปเป็นคิวบิก ( $T_C$ ) มีค่าลดลงเมื่อเจือ BZT เข้าไปเพียงเล็กน้อยเท่านั้น สำหรับสัณฐานวิทยาของเซรามิกซ์ พบว่า เมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เซรามิกซ์มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นและมีการพัฒนาการของเกรนที่ดี จนในที่สุด ไม่ปรากฏรูพรุนในเนื้อเซรามิกซ์เลย

คำสำคัญ : เฟียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว โพลีเทสเซียมโซเดียมไนโอเบต บิสมัทซิงค์ไททานต  
โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ สมบัติไดอิเล็กทริก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และทำซ้ำหรืออ้างถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Thesis Title</b>	Fabrication and Characterization on Lead-free Potassium Sodium Niobate Based Piezoelectric Ceramics
<b>Student</b>	Mr. Manoon Sutapun
<b>Student ID.</b>	47064352
<b>Degree</b>	Master of science
<b>Programme</b>	Chemistry (Inorganic Chemistry)
<b>Year</b>	2009
<b>Thesis Advisor</b>	Asst. Prof. Dr. Naratip Vittayakorn

### Abstract

This aim of study is to investigate the solid solution in the binary system of potassium sodium niobate - bismuth zinc titanate ( $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ -  $BiZn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ ) in terms of perovskite phase formation, phase transition, morphology and electrical properties. The polycrystalline samples of  $(1-x) K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - xBiZn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  when  $x = 0.0 - 0.3$ , was prepared by the solid state reaction and two stage mixed oxide methods involving the use of high-purity starting oxides and controlled atmosphere sintering. Phase development of calcined powders, the crystal structure and phase transitions of sintered ceramics were analyzed by X-ray diffraction (XRD), thermal and dielectric measurements. The morphology analyses were undertaken by scanning electron microscopy (SEM). In the solid state reaction method, the pure perovskite phases were obtained for compositions containing only 10 mol % BZT. For compositions above this amount, a complex mixture of phases was observed. However, the complete solid solution of perovskite phase, prepared by two-stage mixed oxide, was retained up to 20 mole % BZT content. The experiments in this study suggest that the two-stage mixed oxide method helps to stabilize the perovskite phase better, when compared with the conventional method. XRD results showed that a single phase perovskite structure was formed in the ceramics with  $x \leq 0.25$ . For the ceramics with  $x = 0.30$ , a small amount of secondary phase  $Bi_2Ti_2O_7$  with a cubic structure was formed. The ceramics with a perovskite structure showed an orthorhombic phase at  $0.00 \leq x \leq 0.010$  and became rhombohedral at  $0.010 < x \leq 0.015$  before transforming to a cubic phase at  $0.015 < x \leq 0.25$ . In addition, Dielectric and DSC results showed that the phase transition temperature of orthorhombic-tetragonal ( $T_{O-T}$ ) and tetragonal-cubic ( $T_C$ ) decreased when a small amount of BZT

was added. As the amount of BZT concentration increased, the ceramic became denser and well developed grain morphology with almost no porosity was finally obtained.

**Keywords :** Lead-free piezoelectric,  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ,  $BiZn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ , perovskite structure, dielectric properties



# กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ก็เพราะความกรุณาจาก ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร ที่ให้โอกาสในการเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และเป็นผู้ให้ความรู้ สอนทักษะในการทำงานและความเอาใจใส่ต่อลูกศิษย์คนนี้เสมอมา จึงขอขอบพระคุณอย่างสูงมา ณ ที่นี้ด้วย

ขอขอบพระคุณอย่างสูงสำหรับ รศ.ดร.ศักดิ์ ไตรศักดิ์ ที่กรุณาที่ให้โอกาสในการศึกษาในสถาบันแห่งนี้ รวมไปถึงเป็นผู้ให้ความรู้และเป็นประธานกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์ และช่วยกรุณาแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณอย่างสูง ดร.สามารถ คงทวีเลิศ ที่กรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์ คำปรึกษา คำแนะนำ และความช่วยเหลือต่างๆ ต่อลูกศิษย์คนนี้เสมอมา

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. วันดี อ่อนเรียบร้อย ที่กรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์ และช่วยกรุณาแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณอาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ประสิทธิประสาทวิชาความรู้ และให้คำปรึกษา

ขอขอบพระคุณนักวิทยาศาสตร์ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมี และศูนย์เครื่องมือคณะวิทยาศาสตร์ ทุกๆ ท่านที่เอื้อเฟื้อความสะดวกในเรื่องอุปกรณ์และสารเคมี ตลอดจนเครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และขบใจน้องๆ ทุกท่าน สำหรับกำลังใจ ความห่วงใย ความปรารถนาดี และทุกๆ ความช่วยเหลือในขณะทำงานวิจัย ทำให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ขอขอบใจน้องจอยและน้องแดงสำหรับกำลังใจ ความรัก ความห่วงใยและความหวังดีที่มีให้เสมอมา

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ สำหรับทุกสิ่งทุกอย่างที่มอบให้ลูกคนนี้เสมอมา แม้ว่าท่านจะลำบากตรากตรำทำงานหนักขนาดไหนก็ตาม

สำหรับคุณงามความดีอันใดซึ่งเกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ผู้เขียนขอมอบให้ผู้ที่มิพระคุณ และผู้ที่มีความปรารถนาดีต่อผู้เขียนตลอดมา หากมีสิ่งใดขาดตกบกพร่อง ผู้เขียนต้องขออภัยเป็นอย่างสูง และหวังว่าวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้ที่สนใจในงานด้านนี้ต่อไป

มณูญ สุตะพันธ์

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	V
สารบัญ.....	VI
สารบัญตาราง.....	IX
สารบัญรูปภาพ.....	X
สัญลักษณ์และคำย่อ.....	XV
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>4</b>
2.1 วัสดุเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric material).....	4
2.2 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric material).....	5
2.2.1 การเกิดโพลาไรเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก.....	6
2.2.2 เฟอร์โรอิเล็กทริกโคเมนและวงฮิสเทอรีซิส.....	8
2.2.3 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส.....	10
2.3 ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure).....	11
2.4 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก (Lead – based piezoelectric material).....	14
2.5 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (Lead – free piezoelectric material).....	16
2.6 สารละลายของแข็ง (Solid solution).....	18
2.6.1 ผลของขนาดอะตอมและไอออนที่มีผลต่อการเกิดสารละลายของแข็ง.....	18
2.6.2 โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ( $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ หรือ KNN).....	19
2.6.3 บิสมัทซิงค์ไททาเนต ( $BiZn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ หรือ BZT).....	25
2.7 กระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction).....	28

# สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.7.1 กระบวนการบดย่อยผสมด้วยลูกบอล.....	29
2.7.2 ปฏิริยาสถานะของแข็ง.....	30
2.8 กระบวนการซินเตอร์.....	32
<b>บทที่ 3 วิธีการทดลอง.....</b>	<b>34</b>
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	34
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	35
3.3 กระบวนการเตรียมผงผลึก KNN – BZT.....	36
3.3.1 การเตรียมผงผลึกด้วยเทคนิคปฏิริยาสถานะของแข็ง.....	36
3.3.2 การเตรียมผงผลึกด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน.....	38
3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิกซ์.....	40
3.5 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน.....	41
3.5.1 วิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักโดยใช้ความร้อน (TGA).....	41
3.5.2 วิธีดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์โมลอลนาไลซิส (DTA).....	42
3.6 การตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	42
3.7 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ.....	43
3.7.1 การหาค่าความหนาแน่นและความหนาแน่นสัมพัทธ์.....	43
3.7.2 การหาค่าการหดตัวของเซรามิกซ์หลังการเผาซินเตอร์.....	44
3.8 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า.....	45
3.9 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของผงผลึกและเซรามิกซ์.....	46
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....</b>	<b>47</b>
4.1 ผลของการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ KNN – BZT ด้วยเทคนิคปฏิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction).....	47
4.1.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมของสารตั้งต้น.....	47
4.1.2 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD).....	49
4.2 ผลของการสังเคราะห์สารในระบบ KNN-BZT ด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน.....	53

# สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.2.1	ผลของการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ .....	53
4.2.2	ผลของการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมของสารตั้งต้น.....	54
4.2.3	ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD).....	55
4.3	การศึกษาเปรียบเทียบผลของกระบวนการประดิษฐ์เซรามิกซ์ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งและการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน.....	58
4.4	ผลการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกซ์ในระบบ KNN – BZT.....	64
4.4.1	สมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์.....	65
4.4.2	ผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของเซรามิกซ์.....	70
4.4.3	ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	76
4.4.4	ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกและการเปลี่ยน.....	80
4.4.5	ผลการตรวจสอบการเปลี่ยนเฟสด้วยเครื่องดีพีเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคัลอริมิเตอร์.....	84
บทที่ 5	สรุปผลและข้อเสนอแนะ.....	87
5.1	สรุปผล.....	87
5.1.1	การศึกษาเปรียบเทียบผลของกระบวนการประดิษฐ์เซรามิกซ์ด้วยเทคนิคและการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน.....	87
5.1.2	การหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกซ์ในระบบ KNN – BZT.....	88
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	89
	เอกสารอ้างอิง.....	90
	ภาคผนวก.....	94
	ประวัติผู้เขียน	

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	ลำดับเหตุการณ์ที่สำคัญในการศึกษา ค้นคว้าและพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริก.....15
2.2	สมบัติทางไฟฟ้าของสารเพียโซอิเล็กทริกไว้สารตะกั่วทั้งในอดีตและปัจจุบัน.....17
2.3	ค่าเลขทฤษฎีพารามิเตอร์ของ BZT ที่อุณหภูมิต่างๆ.....25
4.1	สมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์ KNN.....65
4.2	สมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์ 0.99KNN – 0.01BZT.....65
4.3	สมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์ 0.97KNN – 0.03BZT.....65
4.4	สมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์ 0.95KNN – 0.05BZT.....66
4.5	สมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์ 0.90KNN – 0.10BZT.....66
4.6	สมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์ 0.85KNN – 0.15BZT.....66
4.7	สมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์ 0.80KNN – 0.20BZT.....66
4.8	สมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์ 0.75KNN – 0.25BZT.....67
4.9	แสดงการรัศมีไอออนเฉลี่ยและค่าทอพอโลยีแฟคเตอร์ของเซรามิกซ์ KNN – BZT.....79

# สารบัญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
2.1	ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก.....5
2.2	ตัวอย่างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีวัสดุเพียโซอิเล็กทริกเป็นองค์ประกอบ.....5
2.3	การจัดแบ่งกลุ่มของผลึกโดยการใช้พื้นฐานสมมาตรของผลึก.....7
2.4	ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณการเกิดโพลาไรเซชันของผลึก BaTiO <sub>3</sub> .....8
2.5	โดเมนบนผิวผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก.....8
2.6	ลักษณะของวงวนฮีสเทอรีซิสในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก.....9
2.7	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) กับอุณหภูมิของผลึกโพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO <sub>3</sub> ).....10
2.8	โครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ในอุดมคติ.....11
2.9	ภาพตัดขวางของหน่วยเซลล์เพอร์อฟสไกต์ในอุดมคติ(ABO <sub>3</sub> )ในระนาบ(100) และ (200)..12
2.10	การเกิดโพลาไรเซชันในหน่วยเซลล์เนื่องจากการเลื่อนตำแหน่งของ ไอออน Ti <sup>+4</sup> ในผลึกเพอร์อฟสไกต์ของ BaTiO <sub>3</sub> .....13
2.11	ความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งไอออน Ti <sup>+4</sup> ในผลึกเพอร์อฟสไกต์ BiTiO <sub>3</sub> กับพลังงาน.....14
2.12	แผนผังวิภาคของสารในระบบ PbZrO <sub>3</sub> – PbTiO <sub>3</sub> .....16
2.13	แสดงภาพของสารละลายของแข็งชนิดแทนที่.....18
2.14	แสดงการละลายของแข็งชนิดแทรกตัว.....19
2.15	แผนผังวิภาคของสารในระบบ KNbO <sub>3</sub> – NaNbO <sub>3</sub> .....20
2.16	สมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ของสารในระบบ KNbO <sub>3</sub> – NaNbO <sub>3</sub> .....20
2.17	แสดงการเปรียบเทียบสมบัติเพียโซอิเล็กทริกระหว่างสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วกับสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก.....21
2.18	แสดงสมบัติทางไฟฟ้าของสารเพียโซอิเล็กทริก (1-x)KNN – xLN.....22
2.19	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกซ์ 0.948(K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> )NbO <sub>3</sub> – 0.052LiSbO <sub>3</sub> ..23
2.20	แลทธิขพารามิเตอร์ที่องค์ประกอบต่างๆ และสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่องค์ประกอบต่างๆ ของสารในระบบ (1-x)Na <sub>0.5</sub> K <sub>0.5</sub> NbO <sub>3</sub> – xBi <sub>0.5</sub> K <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub> .....24
2.21	โครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ของ BZT.....25

## สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.22	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ( $\tan \delta$ ) ของเซรามิกซ์ BZT.....26
2.23	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกซ์ $x\text{PbTiO}_3 - (1-x)\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ .....27
2.24	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) ของเซรามิกซ์ $x\text{PbTiO}_3 - (1-x)\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ .....27
2.25	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกซ์ $(1-x)(\text{BS-BZT}) - x\text{BZT}$ .....28
2.26	ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling).....30
2.27	แสดงการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction).....31
2.28	แสดงพัฒนาการของโครงสร้างทางจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์.....33
3.1	แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผงผลึก KNN – BZT โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....37
3.2	แผนผังแสดงการเผาแคลไซน์.....37
3.3	แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผงผลึก KNN – BZT โดยวิธีการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน.....39
3.4	แสดงการจัดเรียงชิ้นงานในถ้วยอลูมินาแบบสองชั้น (double crucibles).....40
3.5	แผนผังแสดงการเผาซินเตอร์.....41
4.1	การสลายตัวด้วยความร้อน (TG – DTA) ของผงผสมของ 0.8KNN-0.2BZT ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....48
4.2	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก 0.9KNN – 0.1BZT ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....49
4.3	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก 0.8KNN – 0.2BZT ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....50
4.4	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก 0.7KNN – 0.3BZT ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....51
4.5	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์กับอุณหภูมิที่ทำการเผาแคลไซน์ผงผลึก $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง .....52
4.6	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ .....53
4.7	การละลายตัวด้วยความร้อน (TG-DTA) ของผงผสม 0.8KNN – 0.2BZT ที่เตรียมด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน.....54

## สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.8	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก 0.9KNN – 0.1BZT ที่เตรียมด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองชั้นตอนที่ผ่านการเผาเคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ.....55
4.9	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก 0.8KNN – 0.2BZT ที่เตรียมด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองชั้นตอนที่ผ่านการเผาเคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ.....56
4.10	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก 0.7KNN – 0.3BZT ที่เตรียมด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองชั้นตอนที่ผ่านการเผาเคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ.....56
4.11	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์กับอุณหภูมิที่ทำการเผาเคลือบที่เตรียมด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองชั้นตอน.....57
4.12	การเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $(1-x)$ KNN – $(x)$ BZT ที่เตรียมด้วย (ก) เทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และ (ข) เทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองชั้นตอน.....58
4.13	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของเฟสเพอโรฟสไกต์และสัดส่วนองค์ประกอบของสารในผงผลึก $(1-x)$ KNN – $(x)$ BZT ที่ทำการเตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งและการมิกซ์ออกไซด์แบบสองชั้นตอน.....59
4.14	ลักษณะของผงผลึก $(1-x)$ KNN – $x$ BZT ที่ทำการเคลือบที่อุณหภูมิ $850^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่สังเคราะห์โดยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (ก) $x = 0.1$ และ (ข) $x = 0.2$ และเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองชั้นตอน (ค) $x = 0.1$ และ (ง) $x = 0.2$ .....60
4.15	ลักษณะของเซรามิกซ์ $(1-x)$ KNN – $(x)$ BZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1000^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่เตรียมจากเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งและการมิกซ์ออกไซด์แบบสองชั้นตอน.....61
4.16	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์กับสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกซ์ $(1-x)$ KNN – $(x)$ BZT ที่ทำการเตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งและการมิกซ์ออกไซด์แบบสองชั้นตอน.....62
4.17	ความสัมพันธ์ระหว่างการหดตัวเชิงปริมาตรกับสัดส่วนองค์ประกอบของสารของเซรามิกซ์ $(1-x)$ KNN – $(x)$ BZT ที่ทำการเตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งและการมิกซ์ออกไซด์แบบสองชั้นตอน.....63

## สารบัญรูปลภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.18	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon$ ) และค่าประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก ( $\tan \delta$ ) ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิกซ์ $(1-x)\text{KNN}-x\text{BZT}$ ที่ทำการเตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งและการมิกซ์ออกไซด์แบบสองชั้นตอน.....64
4.19	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์กับอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ของเซรามิกซ์ในระบบ $(1-x)\text{KNN}-x\text{BZT}$ .....67
4.20	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์กับสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกซ์ในระบบ $(1-x)\text{KNN}-x\text{BZT}$ .....68
4.21	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาซินเตอร์กับสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกซ์ในระบบ $(1-x)\text{KNN}-x\text{BZT}$ .....69
4.22	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการหดตัวกับอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ของเซรามิกซ์ในระบบ $(1-x)\text{KNN}-x\text{BZT}$ .....70
4.23	ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิกซ์ KNN ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....71
4.24	ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิกซ์ $0.99\text{KNN}-0.01\text{BZT}$ .....72
4.25	ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิกซ์ $0.97\text{KNN}-0.03\text{BZT}$ .....72
4.26	ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิกซ์ $0.95\text{KNN}-0.05\text{BZT}$ .....72
4.27	ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิกซ์ $0.90\text{KNN}-0.10\text{BZT}$ .....73
4.28	ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิกซ์ $0.85\text{KNN}-0.15\text{BZT}$ .....73
4.29	ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิกซ์ $0.80\text{KNN}-0.20\text{BZT}$ .....73
4.30	ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิกซ์ $0.75\text{KNN}-0.25\text{BZT}$ .....74
4.31	ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิกซ์ $0.70\text{KNN}-0.30\text{BZT}$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1030^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....74
4.32	ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของเกรนเฉลี่ยของเซรามิกซ์ในระบบ $(1-x)\text{KNN}-x\text{BZT}$ ที่ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1050^{\circ}\text{C}$ .....75
4.33	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกซ์ในระบบ $(1-x)\text{KNN}-x\text{BZT}$ .....76
4.34	การขยายรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในช่วงระนาบของกลุ่ม (200) ของเซรามิกซ์ในระบบ $(1-x)\text{KNN}-x\text{BZT}$ .....77

## สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.35 ความสัมพันธ์ระหว่างแลททิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์กับสัดส่วนองค์ประกอบของสารในเซรามิกซ์ในระบบ $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$ .....	78
4.36 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องกับสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกซ์ในระบบ $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$ .....	80
4.37 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิกซ์ในระบบ $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$ เมื่อ $x = 0.000 - 0.010$ .....	81
4.38 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิกซ์ในระบบ $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$ เมื่อ $x = 0.015 - 0.030$ .....	82
4.39 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิกซ์ในระบบ $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$ เมื่อ $x = 0.100 - 0.250$ .....	82
4.40 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิกซ์ $0.75\text{KNN} - 0.25\text{BZT}$ .....	84
4.41 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของเซรามิกซ์ในระบบ $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$ .....	85

## สัญลักษณ์และคำย่อ

BKT	บิสมัทโพแทสเซียมไนโอเบต ( $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ )
BLT	บิสมัทลิเทียมไนโอเบต ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{NbO}_3$ )
BNT	บิสมัทโซเดียมไททานेट ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ )
BT	แบเรียมไททานेट ( $\text{BaTiO}_3$ )
BZT	บิสมัทซิงค์ไททานेट ( $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ )
c/a	Tetragonality
C	ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance)
$d_{33}$	Piezoelectric strain factor
DTA	Differential thermal analysis
E	สนามไฟฟ้า
$E_c$	สนามไฟฟ้าบังคับ (Coercive field)
HP	การกดร้อน (Hot pressed)
$k_p$	Electromechanical coupling factor
KN	โพแทสเซียมไนโอเบต ( $\text{KNbO}_3$ )
KNN	โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ( $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ )
NN	โซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ )
MPB	Morphotropic phase boundary
PBB	Polybrominated biphenyls
PBDE	Polybrominated diphenyl ether
PLZT	เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานेट
PMN	เลดแมกนีเซียมไนโอเบต ( $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ )
PNN	เลดนิเกิลไนโอเบต ( $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ )
PZN	เลดซิงค์ไนโอเบต ( $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ )
$P_c$	เฟสพาราอิเล็กทริก (Paraelectric phase)
$P_r$	โพลาริเซชันคงเหลือ (Remnant polarization)
$P_s$	โพลาริเซชันอิ่มตัว (Saturated polarization)
PT	เลดไททานेट ( $\text{PbTiO}_3$ )
PVA	พอลิไวนิลแอลกอฮอล์
PZT	เลดเซอร์โคเนตไททานेट ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)$ )

RoHS	Restriction of certain hazardous substances
s	การหดตัวเชิงปริมาตร (Volume Shrinkage)
SEM	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)
t	ทอลอเรนซ์แฟกเตอร์ (Tolerance factor)
$\tan \delta$	ค่าตัวประกอบการสูญเสียด้วยความร้อน (Loss tangent)
T	อุณหภูมิ
$T_c$	อุณหภูมิคูรี
TGA	Thermogravimetric analysis
WEEE	Waste from electrical and electronic equipment
XRD	การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)
$\pi$	ค่าสัมประสิทธิ์ของไฟโรอิเล็กทริก
$\epsilon_0$	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในสุญญากาศ (มีค่า $8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ )
$\sigma$	ความหนาแน่น
$\epsilon_r$	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant)
%TD	Percentage of theoretical density

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาของงานวิจัย

ปัจจุบันวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง เลดเซอร์โค-เนตไททาเนต ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  หรือ PZT) ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อย่างกว้างขวาง เช่น เพียโซอิเล็กทริกโซนาร์ (Piezoelectric sonar) เครื่องทำความสะอาดอัลตราโซนิคส์ (Ultrasonic cleaner) หม้อแปลงไฟฟ้าเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric transformer) หัวพิมพ์ในเครื่องพิมพ์แบบฉีดหมึก (Ink jet print head) ไมโครโฟน (Microphone) ลำโพง (Speaker) และหน่วยความจำในคอมพิวเตอร์ (Ferroelectric thin film memories) เป็นต้น [1, 2] เนื่องจาก PZT มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก ไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม โดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงบริเวณรอยต่อเฟส (Morphotropic phase boundary หรือ MPB) [2, 3] อย่างไรก็ตาม PZT มีปริมาณของเลดออกไซด์ ( $\text{PbO}$ ) เป็นองค์ประกอบอยู่มากกว่า 60 % โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นโลหะหนักที่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ถ้ามีการกำจัดเศษซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เหล่านี้ไม่ถูกวิธี [4] ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา หลายประเทศได้ตระหนักถึงความสำคัญในเรื่องนี้เป็นอย่างมาก โดยในปี ค.ศ. 2006 สหภาพยุโรป (EU) ได้ออกระเบียบว่าด้วยการกำจัดเศษซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (Waste from electrical and electronic equipment หรือ WEEE) และการควบคุมและห้ามนำเข้าสินค้าที่มีสารอันตรายเกินมาตรฐานที่กำหนด (Restriction of certain hazardous substances หรือ RoHS) ซึ่ง ตะกั่ว (Pb) ก็เป็นสารหนึ่งในสารต้องห้ามดังกล่าวด้วย นอกจากนี้ยังมีหลายประเทศ อาทิ เช่น ประเทศญี่ปุ่น จีน และเกาหลีใต้ ก็ได้เริ่มออกระเบียบในลักษณะนี้เช่นเดียวกัน [5, 6] ดังนั้นการศึกษา ค้นคว้าและพัฒนาสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วจึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง เพื่อนำมาทดแทนสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบที่ใช้กันในปัจจุบัน

โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ( $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  หรือ KNN) เป็นสารละลายของแข็งระหว่างสารเฟอร์โรอิเล็กทริกโพแทสเซียมไนโอเบต ( $\text{KNbO}_3$ ) และ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกโซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ ) KNN เป็นสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วอีกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากมีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่ดี ( $\epsilon_r = 500$   $k_p = 0.46$  และ  $d_{33} = 127$  pC/N ) และมีอุณหภูมิคูรี (Curie point หรือ  $T_c$ ) สูงถึง  $420^\circ\text{C}$  [7] อย่างไรก็ตาม ในการเตรียมเซรามิกซ์ KNN ให้มีความหนาแน่นสูงนั้นสามารถทำได้ยาก เนื่องจากในกระบวนการเผาซินเตอร์ จะเกิดการระเหยของโพแทสเซียมออกไซด์ ( $\text{K}_2\text{O}$ ) ที่อุณหภูมิต่ำ (ประมาณ  $900^\circ\text{C}$ ) [7, 8] ที่ผ่านมานักวิจัยพยายามปรับปรุงกระบวนการเตรียมเซรามิกซ์ เช่น การใช้เทคนิคการกดร้อน (Hot press) [7] ทำให้เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เซรามิกซ์ที่ได้มีความหนาแน่นสูง อย่างไรก็ตาม วิธีการดังกล่าวต้องใช้ต้นทุนสูงจึงไม่เหมาะแก่การทำเป็นอุตสาหกรรม

บิสมาทซิงค์ไททาเนต ( $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  หรือ BZT) เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่นำเสนองานวิจัยชนิดหนึ่ง เนื่องจากมี  $c/a$  (Tetragonality) สูงถึง 1.211 ซึ่งส่งผลให้มีค่าโพลาไรเซชันที่สูงถึง  $158 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [9] อย่างไรก็ตาม ในการสังเคราะห์ BZT ให้ได้โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่เสถียรนั้น สามารถสังเคราะห์ได้เฉพาะในสถานะที่มีความดันสูง หรือรวมตัวกันกับสารที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์อื่นๆ เกิดเป็นสารละลายของแข็ง (Solid solution) ที่เสถียร โดยงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า BZT สามารถที่จะปรับปรุง  $T_c$  ของ เลดไททาเนต ( $\text{PbTiO}_3$ ) ให้สูงขึ้นได้ [9, 10] ซึ่งนับว่ามีประโยชน์อย่างยิ่ง เนื่องจากสารชนิดนี้จะสามารถแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่สถานะอุณหภูมิสูงขึ้น จึงเหมาะแก่การนำไปผลิตเป็นออปโตอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ที่ใช้ในสถานะอุณหภูมิสูงได้ อย่างไรก็ตาม สารในระบบดังกล่าวก็ยังคงมีตะกั่วเป็นองค์ประกอบอยู่ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงให้ความสนใจที่จะใช้ BZT มาช่วยในการปรับปรุง  $T_c$  ของ KNN ให้สูงขึ้น นอกจากนั้น ที่ผ่านมามีงานวิจัยหลายฉบับ ได้ทำการเจือสารบางชนิด เช่น ZnO [11] CuO [12] เป็นต้น ลงใน KNN พบว่าสามารถช่วยปรับปรุงความหนาแน่นของเซรามิกซ์ KNN ให้ดีขึ้นได้ ดังนั้นจึงเป็นไปได้ว่า ถ้าสารทั้งสองระบบเกิดเป็นสารละลายของแข็ง KNN-BZT ที่สมบูรณ์แล้ว เซรามิกซ์ที่เตรียมได้น่าจะมีความหนาแน่นที่สูงขึ้น ยิ่งไปกว่านั้น สารในระบบนี้เป็นสารระบบใหม่ที่ไม่เคยมีการศึกษามาก่อนหน้านี้ ดังนั้น ผลการวิจัยที่ได้ ก่อเกิดองค์ความรู้ใหม่ที่น่าสนใจอย่างยิ่ง

สำหรับในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาการเกิดสารละลายของแข็งของสารในระบบดังกล่าว อิทธิพลของกระบวนการสังเคราะห์ผลึกให้มีความบริสุทธิ์สูง เงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิกซ์ให้มีความหนาแน่นสูง รวมไปถึงการศึกษาค้นคว้าความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของเซรามิกซ์ที่เตรียมได้ โดยงานวิจัยมุ่งศึกษา โครงสร้างผลึก (Crystal structure) สมบัติทางกายภาพ (Physical properties) การเปลี่ยนเฟส (Phase Transition) สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) และ สัณฐานวิทยา (Morphology) ของสารในระบบดังกล่าว

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ทำการศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผงผลึกเพียโซอิเล็กทริกในระบบ KNN – BZT เพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีความบริสุทธิ์สูง
2. ทำการศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิกซ์เพียโซอิเล็กทริกในระบบ KNN – BZT เพื่อให้ได้เซรามิกซ์ที่มีความหนาแน่นสูง
3. ทำการศึกษาโครงสร้างผลึก สมบัติทางกายภาพ การเปลี่ยนเฟส สมบัติไดอิเล็กทริก และ สัณฐานวิทยา ของสารในระบบ KNN – BZT ที่สัดส่วนต่างๆ กัน

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. สังเคราะห์ผงเพียโซอิเล็กทริกในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  เมื่อ  $x = 0.0 - 0.3$  เพื่อให้มีผงผลึกที่มีความบริสุทธิ์สูง
2. เตรียมเซรามิกซ์เพียโซอิเล็กทริกในระบบ KNN – BZT เพื่อให้ได้เซรามิกซ์ที่มีความหนาแน่นสูง (มากกว่า 92%TD)
3. ตรวจสอบโครงสร้างผลึก สมบัติทางกายภาพ การเปลี่ยนเฟส สมบัติไดอิเล็กทริก และ สัณฐานวิทยา ของสารในระบบ KNN - BZT ที่สัดส่วนต่างๆ กัน

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เข้าใจถึงหลักการและวิธีการสังเคราะห์ผงเพียโซอิเล็กทริกในระบบที่มีโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตเป็นองค์ประกอบหลักให้มีความบริสุทธิ์สูง
2. เข้าใจถึงหลักการและวิธีการเตรียมเซรามิกซ์เพียโซอิเล็กทริกในระบบที่มีโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตเป็นองค์ประกอบหลักให้มีความหนาแน่นสูง
3. ทราบถึงสัดส่วนที่แน่นอนของสารที่ทำให้เซรามิกซ์ในแต่ละระบบมีสมบัติทางไฟฟ้าโดดเด่นที่สุด
4. เข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างผลึกและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกซ์ KNN – BZT ได้

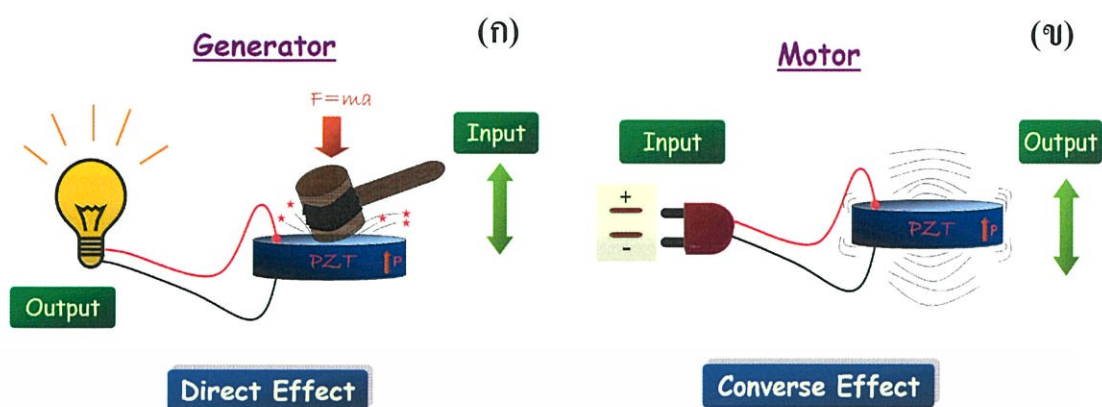
## บทที่ 2

### ทฤษฎีและหลักการ

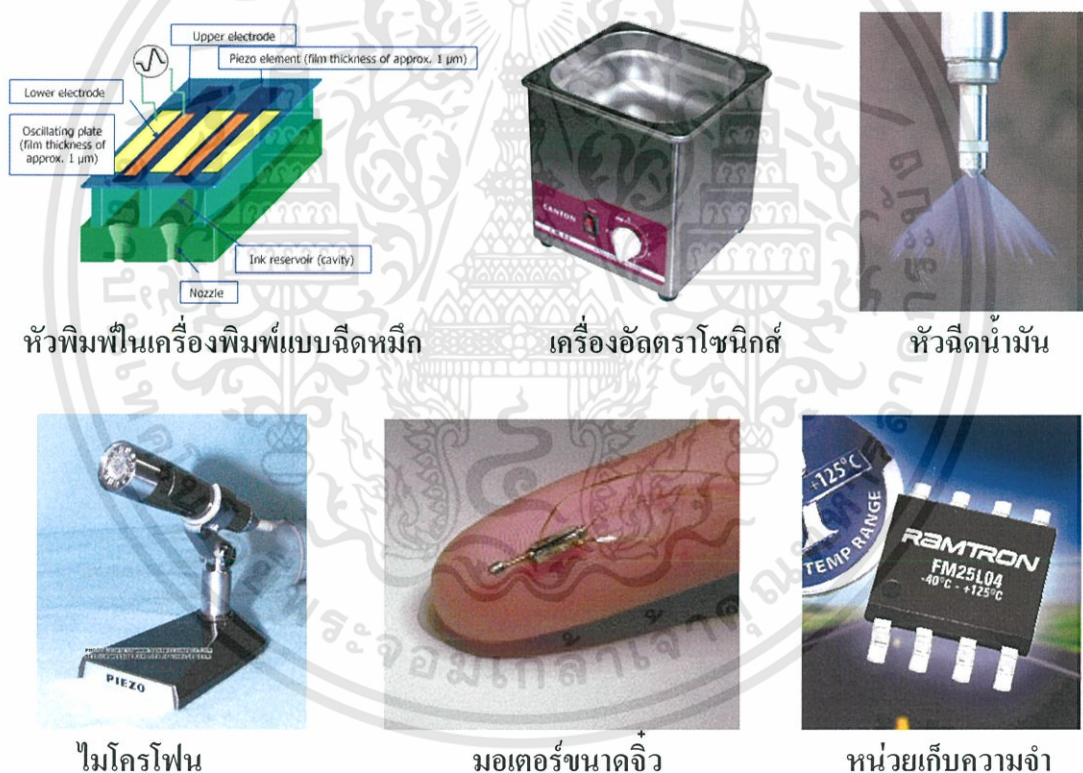
ในบทนี้จะนำเสนอข้อมูลที่ได้อาจจากการทบทวนเอกสารทางวิชาการ ที่เกี่ยวข้องกับวัสดุเพียโซอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับสารในระบบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ( $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  หรือ KNN) และ บิสมัทซิงค์ไททาเนต ( $BiZn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ ) รวมไปถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของสารในระบบดังกล่าว โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 2.1 วัสดุเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric material)

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกได้ถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1880 โดย Jacques Curie และ Pierre Curie [13] โดยได้ค้นพบในผลึกชนิดต่างๆ เช่น ควอตซ์ (Quartz) ซิงค์เบลนด์ (Zincblende) และ ทัวร์มาไลน์ (Tourmaline) เป็นต้น ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก คือ ปรากฏการณ์ของวัสดุที่สามารถเกิดขั้วไฟฟ้า (Electrical polarization) จากความเครียด (Strain) ในวัสดุเนื่องจากความเค้น (Stress) ที่ให้เข้าไป เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรง (Direct piezoelectric effect)” แสดงดังรูปที่ 2.1(ก) และในทางตรงกันข้าม วัสดุเพียโซอิเล็กทริกยังสามารถเกิดความเครียด ซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ปรากฏการณ์นี้ เรียกว่า “ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม (Converse piezoelectric effect)” แสดงดังรูปที่ 2.1(ข) ในปัจจุบันวัสดุเพียโซอิเล็กทริกได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์หลากหลาย อาทิ เช่น เพียโซอิเล็กทริกโซนาร์ (Piezoelectric sonar) เครื่องตรวจวัด (Sensor) หัวฉีดน้ำมันในระบบคอมมอลเรล มอเตอร์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric motor) เพียโซอิเล็กทริกทรานสดิวเซอร์ (Piezoelectric transducer) หัวจุดแก๊ส (gas ignitor) เครื่องทำความสะอาดอัลตราโซนิคส์ (Ultrasonic cleaner) หม้อแปลงไฟฟ้าเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric transformer) หัวพิมพ์ในเครื่องพิมพ์แบบฉีดหมึก (Ink jet print head) ไมโครโฟน (Microphone) ลำโพง (Speaker) และหน่วยความจำในคอมพิวเตอรื (Ferroelectric thin film memories) เป็นต้น เป็นต้น ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.1 ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก (ก) โดยตรงและ (ข) โดยอ้อม



รูปที่ 2.2 ตัวอย่างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีวัสดุเพียโซอิเล็กทริกเป็นองค์ประกอบ

## 2.2 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric material)

ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectricity) ได้ถูกค้นพบครั้งแรก โดย J. Valasek [14] ในปี ค.ศ. 1921 ในผลึกเชิงเดี่ยว (Single crystal) ของเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt หรือ Sodium potassium tartrate tetrahydrate) ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริก คือ ปรากฏการณ์ของผลึกที่สามารถเอกซารีนเป็นเอกซารีนที่สวอนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

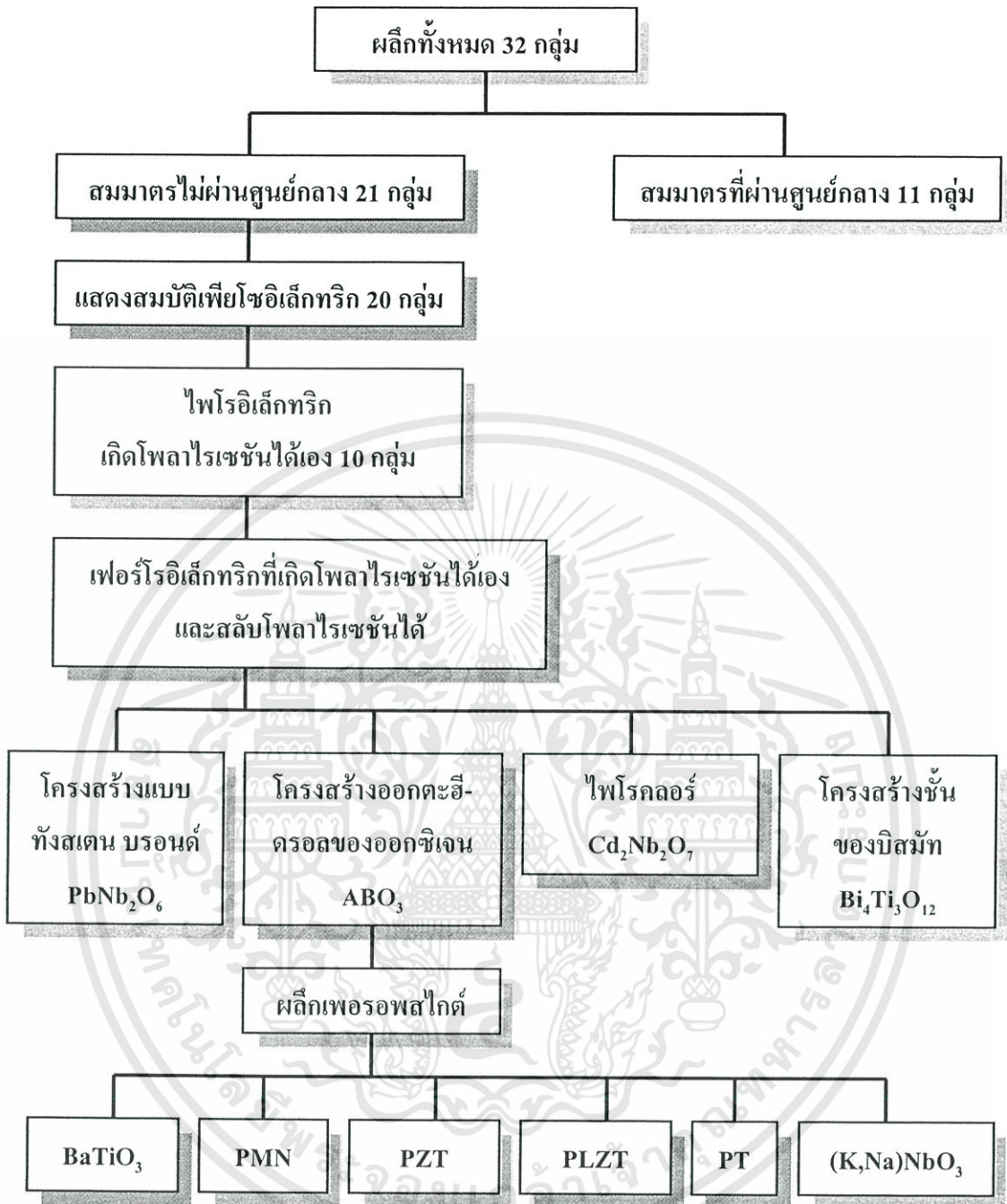
เกิดโพลาริเซชันได้เองแม้ไม่ได้ถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าภายนอกและโพลาริเซชันนี้สามารถสลับขั้วได้ โดยการให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสม โดยทั่วไป ผลึก (Crystal) สามารถแบ่งตามสมมาตรออกได้เป็น 32 กลุ่ม แสดงดังรูปที่ 2.3 โดยมี 11 กลุ่ม มีลักษณะสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง (Centrosymmetry) ที่เหลืออีก 21 กลุ่ม มีลักษณะสมมาตรไม่ผ่านจุดศูนย์กลาง (Non-centrosymmetry) ซึ่งผลึกในกลุ่มนี้ จะแสดงสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก 20 กลุ่ม ( อีก 1 กลุ่มไม่แสดงสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก เนื่องจากเมื่อผลึกได้รับแรงกระทำแล้วจะทำให้เปลี่ยนเป็นโครงสร้างที่มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง) โดยผลึกเพียโซอิเล็กทริก ทั้ง 20 กลุ่ม มีเพียง 10 กลุ่มที่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้เอง (Spontaneous polarization) ถ้าการเกิดโพลาริเซชันนี้ สามารถที่จะสลับขั้ว (switching) ไปในทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้เข้าไป จะเรียกผลึกกลุ่มนี้ว่าเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถแบ่งย่อยตามโครงสร้างได้ ได้แก่ กลุ่มของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ (Perovskite structure) กลุ่มโครงสร้างทังสเตนบรอนซ์ (Tungsten-bronze structure) และกลุ่มโครงสร้างชั้นของบิสมัท (Bismuth-layer structure) [22] โดยผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกมีสมบัติดังนี้

### 2.2.1 การเกิดโพลาริเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก [15]

ปริมาณการเกิดโพลาริเซชันสามารถหาได้จาก ปริมาณของการเกิด โดมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร หรือปริมาณประจุต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่บนพื้นผิวที่ตั้งฉากกับทิศทางของโพลาริเซชัน อย่างไรก็ตามผลึกทั้ง 20 กลุ่มที่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริก มีเพียง 10 กลุ่มเท่านั้น ที่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้เอง (Spontaneous polarization) และกลุ่มผลึกที่มีปริมาณการเกิดโพลาริเซชัน ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ จะเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric effect)” ค้นพบครั้งแรกในทัวมาไลน์ (Tourmaline) โดย Teophrast ในปี ค.ศ. 1824 ปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก สามารถอธิบายได้ด้วยเทอมของค่าสัมประสิทธิ์ของไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric coefficient หรือ  $\pi$ ) ดังสมการที่ 2.1

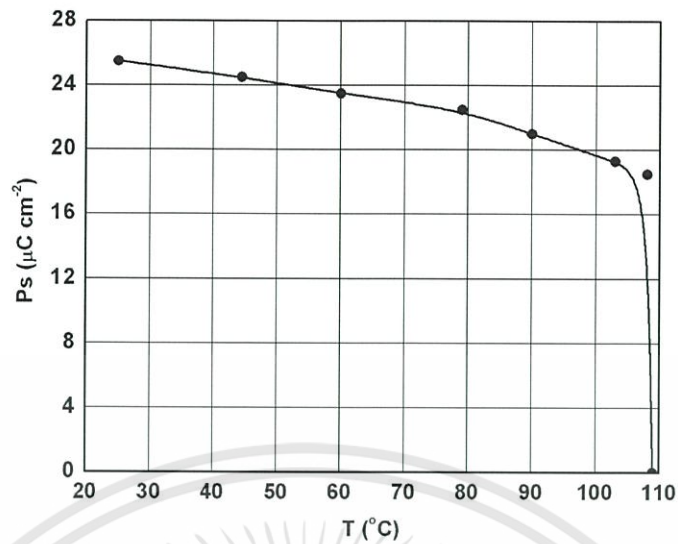
$$\Delta P_s = \pi \Delta T \quad (2.1)$$

- เมื่อ  $\Delta P_s$  คือ ปริมาณที่เปลี่ยนแปลงไปของการเกิดโพลาริเซชัน ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )  
 $\Delta T$  คือ อุณหภูมิของผลึกที่เปลี่ยนแปลงไป ( $^{\circ}\text{C}$ )  
 $\pi$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของไพโรอิเล็กทริก



รูปที่ 2.3 การจัดแบ่งกลุ่มของผลึกโดยการใช้พื้นฐานสมมาตรของผลึก [13]

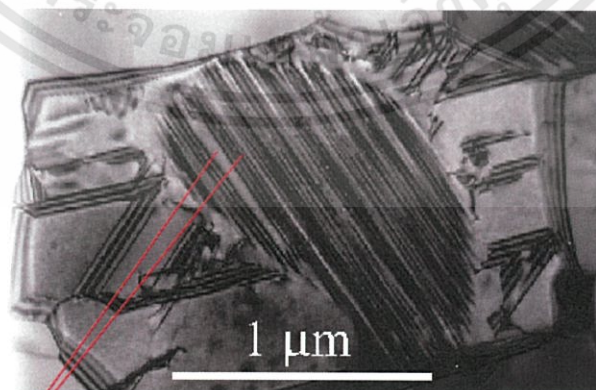
ตัวอย่างการเกิดปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริกในผลึก  $\text{BaTiO}_3$  แสดงดังรูปที่ 2.4 จะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าการเกิดโพลาไรเซชันจะลดลงและค่าการเกิดโพลาไรเซชันจะลดลงอย่างรวดเร็วจนเป็นศูนย์เมื่ออุณหภูมิของผลึกมีค่ามากกว่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature หรือ  $T_c$ )



รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณการเกิดโพลาไรเซชันของผลึก  $\text{BaTiO}_3$  [15]

### 2.2.2 เฟอโรอิเล็กทริกโดเมนและวงฮีสเทอรีซิส [15]

บริเวณของผลึกเฟอโรอิเล็กทริกที่เกิดการโพลาไรเซชันในลักษณะที่เหมือนกัน และทิศทางของขั้วจะวางตัวในทิศทางเดียวกัน จะเรียกว่า เฟอโรอิเล็กทริกโดเมน (Ferroelectric domain) แสดงดังรูปที่ 2.5 ซึ่งในผลึกอาจจะมีหนึ่งโดเมน (Single Domain) หรือ หลายโดเมน (Multiple domain) ก็ได้ โดยรอยต่อระหว่างโดเมนจะเรียกว่า ผนังโดเมน (Domain wall) แต่ถ้าให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่มากพอ จะทำให้เกิดการเลื่อนของผนังโดเมนและเกิดเป็น โดเมนเชิงเดี่ยวได้ และเมื่อผลึกได้รับสนามไฟฟ้าที่แรงพอก็จะสามารถสลับโพลาไรเซชันในโดเมนได้ ซึ่งเรียกว่า การสลับขั้วโดเมน (Domain switching)

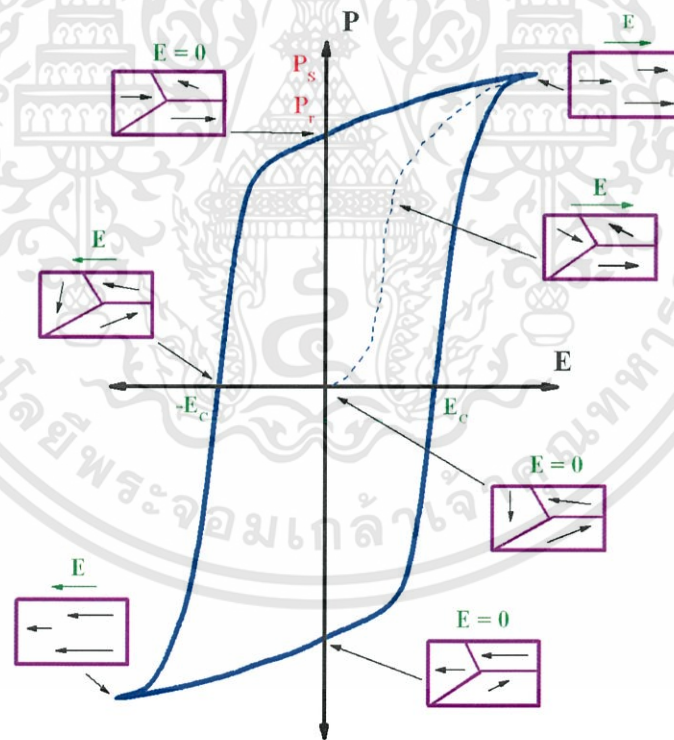


Individual domains

### รูปที่ 2.5 แสดงโดเมนบนผิวผลึกเฟอโรอิเล็กทริก [25]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

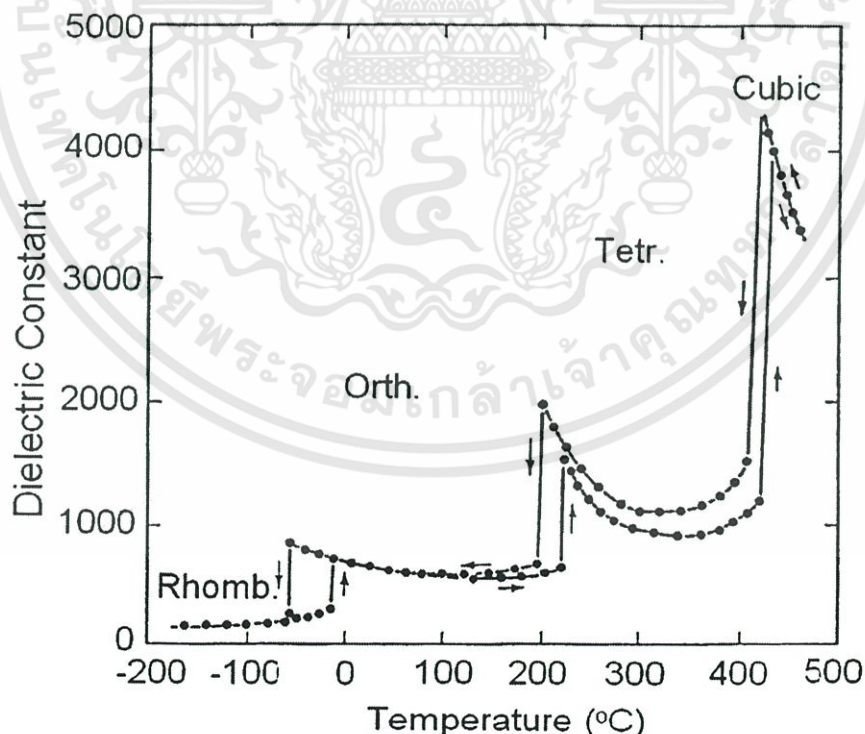
สมบัติที่แตกต่างกันระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกกับไพโรอิเล็กทริก คือ ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถสลับขั้วโพลาริเซชันตามทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้เข้าไป ซึ่งปรากฏการณ์นี้สามารถตรวจสอบได้โดยการวัดวงฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) แสดงดังรูปที่ 2.6 กล่าวคือ เมื่อเริ่มเพิ่มความเข้มของสนามไฟฟ้าในทิศทางบวก จะทำให้โดเมนในผลึกพยายามจัดเรียงตัวในทิศทางตามสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป จนถึงจุดสูงสุดที่โดเมนทุกโดเมนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ ปริมาณของการโพลาริเซชันจะมีค่าสูงสุด เรียกจุดนี้ว่า ค่าโพลาริเซชันที่อิ่มตัว (Saturated polarization หรือ  $P_s$ ) เมื่อหยุดให้สนามไฟฟ้า ค่าโพลาริเซชันจะไม่ลดลงมาจนเหลือศูนย์ เนื่องจากบางโดเมนยังคงสภาพการโพลาริเซชันในทิศทางเดิมอยู่ (ทิศทางบวก) ทำให้เกิดเป็นค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (Remnant polarization หรือ  $P_r$ ) และเมื่อเพิ่มความเข้มสนามไฟฟ้าในทิศทางตรงกันข้าม (ทิศทางลบ) จะทำให้ค่าโพลาริเซชันลดลง และความเข้มของสนามไฟฟ้าที่ทำให้ค่าโพลาริเซชันเหลือศูนย์ จะเรียกว่าสนามไฟฟ้าบังคับ (Coercive field หรือ  $E_c$ ) และเมื่อความเข้มสนามไฟฟ้ามากกว่า  $E_c$  จะทำให้โดเมนเกิดการสลับทิศทาง (Domain switching) ไปทางด้านทิศทางลบ ทำให้เกิดเป็นลักษณะวงฮิสเทอรีซิส เกิดขึ้น



รูปที่ 2.6 ลักษณะของวงฮิสเทอรีซิสในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก (ลูกศรแสดงทิศทางโพลาริเซชันในแต่ละโดเมน)

### 2.2.3 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส [15]

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถที่จะเปลี่ยนเฟสได้หลายเฟสตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป โดยจุดที่อุณหภูมิส่งผลต่อเปลี่ยนเฟสของผลึก จะเรียกว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (Phase transition temperature) ซึ่งถ้าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสนั้นเป็นการเปลี่ยนเฟสจาก เฟอร์โรอิเล็กทริก (ไม่มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง) ไปเป็นควิบิกพาราอิเล็กทริก (มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง) จะเรียกว่า อุณหภูมิคูรี (Curie temperature หรือ  $T_C$ ) ดังนั้น  $T_C$  จึงเป็นตัวบ่งชี้ถึง ช่วงอุณหภูมิในการใช้งานของผลึกชนิดนั้นๆ สำหรับผลึกที่มี  $T_C$  สูง จะสามารถแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่สภาวะอุณหภูมิสูงได้ จึงมีความสำคัญอย่างยิ่งการนำไปผลิตเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ที่ใช้งานในสภาวะอุณหภูมิสูงได้ สำหรับการตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงเฟสนี้ สามารถทำได้โดยการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant หรือ  $\epsilon_r$ ) กับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป แสดงดังรูปที่ 2.7 จากรูปแสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงเฟสของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกโพแทสเซียมไนโอเบต ( $\text{KNbO}_3$  หรือ KN) โดยมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสอยู่ที่ประมาณ  $-20$  และ  $200^\circ\text{C}$  โดยที่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก รอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) ไปเป็น ออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) และจากออร์โธโรมบิก ไปเป็น เทตระโกนอล (Tetragonal) ตามลำดับ และมีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ประมาณ  $420^\circ\text{C}$  โดยมีการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเทตระโกนอลไปเป็นเฟสควิบิกพาราอิเล็กทริก

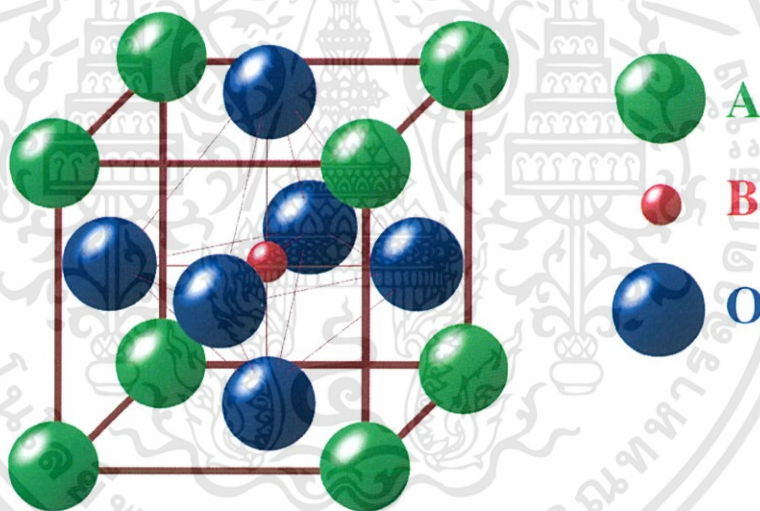


รูปที่ 2.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) กับอุณหภูมิของผลึกโพแทสเซียมไนโอเบต ( $\text{KNbO}_3$ ) [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

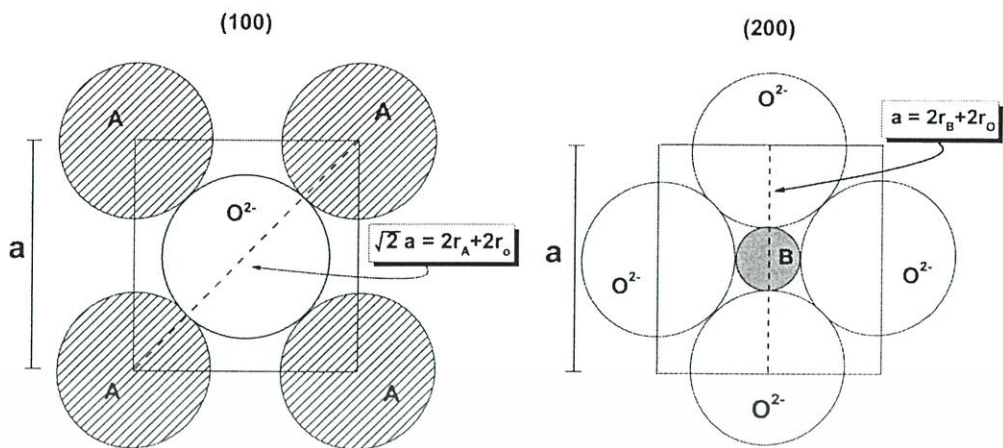
### 2.3 ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) [13]

กลุ่มผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกออกไซด์ที่มีการศึกษากันมากกลุ่มหนึ่ง คือกลุ่มที่มีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์ (เป็นชื่อที่เรียกตามชื่อโครงสร้างของแร่  $\text{CaTiO}_3$ ) แสดงดังรูปที่ 2.8 ซึ่งมีสูตรโครงสร้างทั่วไปเป็น  $\text{ABO}_3$  เมื่อ A และ B เป็นไอออนบวก (Cation) และไอออนทั้งสองมีขนาดไอออนที่แตกต่างกันมาก โครงสร้างเพอโรฟสไกต์มีพื้นฐานมาจากหน่วยเซลล์แบบ Face-center cubic closed packing (FCC) โดยไอออนบวก A ซึ่งมีรัศมีไอออนขนาดใหญ่จะจัดเรียงตัวกับไอออนลบของออกซิเจน เกิดเป็นโครงสร้างแบบ FCC โดยที่ไอออนบวก A อยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์ ส่วนไอออนลบของออกซิเจนจะอยู่ที่หน้าของหน่วยเซลล์และไอออนบวก B ซึ่งมีรัศมีไอออนขนาดเล็กจะเข้าไปอยู่ในช่องว่างทรงแปดหน้า (Octahedral site) ของ FCC ดังกล่าว โดยมีเพียงไอออนลบของออกซิเจนเท่านั้นที่เป็นอะตอมใกล้เคียงล้อมรอบอยู่ 6 ไอออน ส่วนไอออนบวก A จะมีไอออนลบของออกซิเจนล้อมรอบอยู่ 12 ไอออน ส่วนในแต่ละไอออนลบของออกซิเจนจะมีไอออนบวก B 2 ไอออน และไอออนบวก A 4 ไอออน ล้อมรอบอยู่



รูปที่ 2.8 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ

ในปี 1926 Goldschmidt [17] ได้ทำการศึกษาความเสถียรของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ โดยใช้ค่าทอรานแรนซ์แฟกเตอร์ (Tolerance factor;  $t$ ) โดยได้อ้างถึงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ ซึ่งไอออนบวก B จะต้องมีความพอดีกับช่องว่างทรงแปดหน้าของออกซิเจนและไอออนบวก A จะต้องมีความพอดีกับช่องว่างระหว่างหน้าของออกซิเจน แสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 ภาพตัดขวางของหน่วยเซลล์เพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ( $ABO_3$ )ในระนาบ (100) และ (200)

ดังนั้น สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีไอออนได้ดังนี้

$$\text{จากระนาบ (100) จะได้ } \sqrt{2}a = 2r_A + 2r_O \quad (2.2)$$

$$\text{จากระนาบ (200) จะได้ } a = 2r_B + 2r_O \quad (2.3)$$

$$\text{จากสมการ 2.2 และ 2.3 จะได้ } r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (2.4)$$

เมื่อ  $r_A, r_B, r_O$  คือ รัศมีไอออนของไอออน A, B และออกซิเจนตามลำดับ

$a$  คือ แลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameter)

จากสมการที่ 2.4 เรายังสามารถอธิบายถึงความเสถียรของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์อื่นๆ ได้ด้วยค่า ทอลาแรนซ์แฟกเตอร์ ( $t$ ) จากสมการ

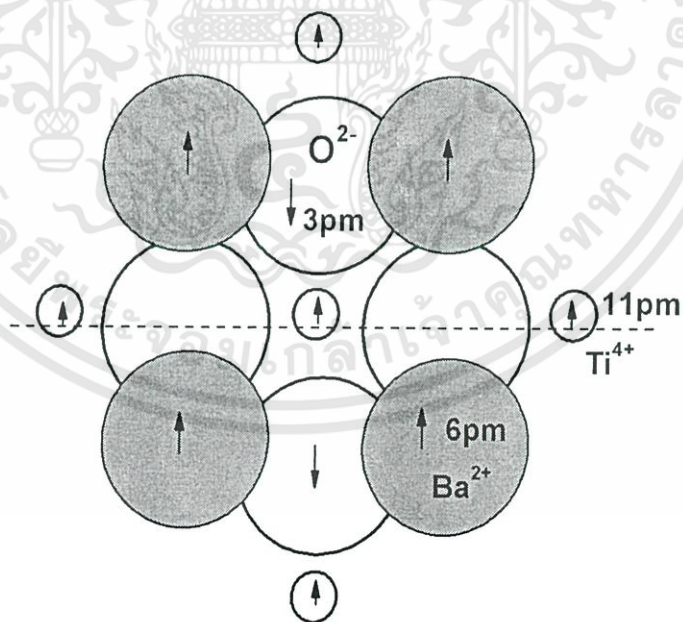
$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.6)$$

ค่าทอลาแรนซ์แฟกเตอร์ เป็นตัวบ่งชี้การบิดเบือนของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติได้ โดยโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่เสถียรจะมีค่าทอลาแรนซ์แฟกเตอร์อยู่ในช่วง  $0.95 < t < 1.06$  โดยถ้าค่า  $t = 1$  แสดงว่ามีโครงสร้างเหมือนกับโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ ซึ่งจะเรียกว่าเพอโรฟสไกต์สมบูรณ์ (Perfect perovskite) ยกตัวอย่าง เช่น สทรอนเทียมไททานเตต ( $SrTiO_3$ ) เมื่อ

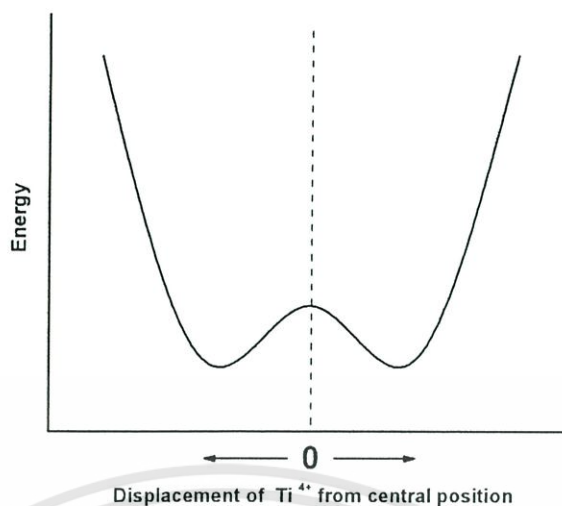
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$t > 1$  แสดงว่าขนาดไอออนบวก B มีขนาดเล็กกว่าช่องว่างทรงแปดหน้าที่เข้าไปอยู่ ทำให้โครงสร้างที่ได้เกิดการมีขั้วขึ้น ยกตัวอย่าง เช่น แบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) เป็นต้น และเมื่อ  $t < 1$  แสดงว่าไอออนบวก A มีขนาดเล็กกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ ช่องว่างระหว่างทรงแปดหน้า ยกตัวอย่าง เช่น แคลเซียมไททาเนต ( $\text{CaTiO}_3$ ) เป็นต้น โดยโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่มีเฟสแบบเตตระโกนอล จะมีค่า  $t > 0.98$  และ  $t < 0.98$  จะมีเฟสแบบบรอมโบอีตรอล [17]

ตัวอย่างโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในผลึก  $\text{BaTiO}_3$  โดยประจุของ Ba เท่ากับ +2 และ +4 สำหรับ Ti ซึ่งจะคู่ลพอดิกับประจุลบของออกซิเจน มีค่าทอลาเรนซ์แฟกเตอร์เท่ากับ 1.047 แสดงว่าขนาดของ  $\text{Ti}^{4+}$  มีขนาดเล็กกว่าช่องว่างทรงแปดหน้าในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์และช่องว่างดังกล่าวนี้ก็ยังถูก  $\text{Ba}^{2+}$  (ซึ่งมีไอออนขนาดใหญ่) ช่วยค้ำให้ขยายออกไปจากปกติอีก ทำให้  $\text{Ti}^{4+}$  สามารถเกิดการเคลื่อนที่ภายในช่องว่าง และเกิดการเลื่อนตำแหน่งของอะตอมกลางได้ ทำให้โครงสร้างเกิดความไม่สมมาตรขึ้น ที่อุณหภูมิห้อง ผลึก  $\text{BaTiO}_3$  จะมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล โดย  $\text{Ti}^{4+}$  จะเลื่อนออกตำแหน่งจุดศูนย์กลางประมาณ 11 พิโคเมตร ไปด้านใดด้านหนึ่งของหน่วยเซลล์ แสดงดังรูปที่ 2.10 ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ทำให้ไอออนของ Ti มีพลังงานต่ำสุด ทำให้โครงสร้างเพอโรฟสไกต์เกิดความเสถียรสูงสุด แสดงดังรูปที่ 2.11 ลักษณะดังกล่าวทำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ขึ้นในหน่วยเซลล์และเหนี่ยวนำหน่วยเซลล์ข้างเคียงให้เกิดการจัดเรียงขั้วไฟฟ้าในทิศทางเดียวกัน ทำให้เกิดโพลาริเซชันขึ้น



รูปที่ 2.10 การเกิดโพลาริเซชันในหน่วยเซลล์เนื่องจากการเลื่อนตำแหน่งของ ไอออน  $\text{Ti}^{4+}$  ในผลึกเพอโรฟสไกต์ของ  $\text{BaTiO}_3$  [17]



รูปที่ 2.11 ความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งไอออน  $Ti^{4+}$  ในผลึกเฟอร์โรฟสไกต์ของ  $BiTiO_3$  กับพลังงาน [17]

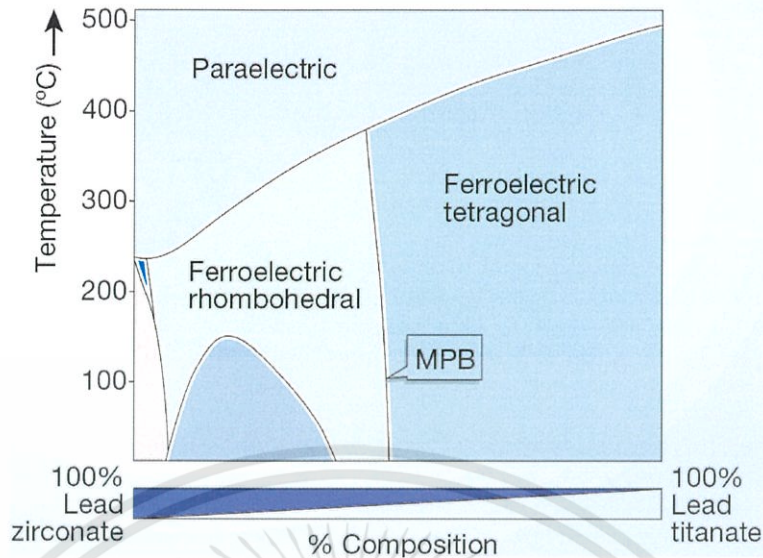
#### 2.4 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก (Lead – based piezoelectric material)

ในอดีตที่ผ่านมา โดยเฉพาะในช่วงสงครามโลกครั้งที่สอง ได้มีการศึกษา ค้นคว้า และพัฒนาสารเพียโซอิเล็กทริกกันอย่างแพร่หลาย ดังแสดงลำดับเหตุการณ์ในตารางที่ 2.1 เพื่อจะนำไปสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีประสิทธิภาพสูงเพื่อใช้ในสงครามดังกล่าว เริ่มแรกได้มีการพัฒนาสารเพื่อผลิตตัวเก็บประจุ จาก ไมก้า (Mica) ไททานเนียมไดออกไซด์ ( $TiO_2$ ) แมกนีเซียมไททานเตด ( $MgTiO_3$ ) และแคลเซียมไททานเตด ( $CaTiO_3$ ) ซึ่งมีค่าไดอิเล็กทริกประมาณ 100 และต่อมาในปี ค.ศ. 1941 Wainer และ Solomon [13] ได้ค้นพบแบเรียมไททานเตด ( $BaTiO_3$ ) ซึ่งเป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกชนิดใหม่ที่ได้รับ ความสนใจอย่างยิ่ง เนื่องจากมีค่าไดอิเล็กทริกสูงถึง 1100 จึงเป็นเหตุให้แบเรียมไททานเตดมีการศึกษากันอย่างแพร่หลาย ต่อมาได้มีการค้นพบว่าสารประกอบกลุ่มของตะกั่วก็มีค่าไดอิเล็กทริกสูงเช่นเดียวกัน ยิ่งไปกว่านั้นสารประกอบกลุ่มของตะกั่วยังมีข้อดีกว่าสารประกอบกลุ่มของไททานเตด คือ สามารถเผาซินเตอร์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า จึงทำให้สามารถลดต้นทุนในกระบวนการผลิตลงได้อย่างมาก ดังนั้นจึงเป็นเหตุให้สารประกอบกลุ่มนี้ได้มีการศึกษาค้นคว้าและพัฒนากันอย่างกว้างขวางจนถึงปัจจุบัน อาทิ เช่น สารในระบบ เลดไททานเตด ( $PbTiO_3$ ) เลดเซอร์โคเนตไททานเตด ( $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  หรือ PZT) เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานเตด (PLZT) เลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เลดนิเกิลไนโอเบต (PNN) และเลดซิงค์ไนโอเบต (PZN) เป็นต้น

ตาราง 2.1 ลำดับเหตุการณ์ที่สำคัญในการศึกษา ค้นคว้าและพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริก [13]

ปี ค.ศ.	เหตุการณ์
1824	ปรากฏการณ์ไฟโรอิเล็กทริกถูกค้นพบใน ทัวมาไลน์ (Tourmaline)
1880	ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกถูกค้นพบในเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt)
1921	ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบในเกลือของโรเชลล์
1941	BaTiO <sub>3</sub> วัสดุที่มีค่าไดอิเล็กตริกสูง(>1200)ถูกพัฒนาขึ้นเป็นตัวเก็บประจุ
1944	ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์(ABO <sub>3</sub> )
1945	BaTiO <sub>3</sub> ถูกพัฒนาขึ้นเป็นเพียโซทรานสดิวเซอร์(Piezotransducer)
1949	พบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกใน LiNbO <sub>3</sub> และ LiTaO <sub>3</sub>
1951	แนวคิดเกี่ยวกับ แอนติเฟอร์โรอิเล็กตริก ถูกบัญญัติขึ้น
1952	พบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในสารละลายของแข็งของ PZT
1954	PZT ถูกพัฒนาขึ้นเป็นเพียโซทรานสดิวเซอร์
1955	พบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในกลุ่มของ อัลคาไลน์ไนโอเบต
1957	BaTiO <sub>3</sub> ถูกพัฒนาขึ้นเป็นตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (Multilayer capacitor)
1961	พบสมบัติรีเล็กเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก PMN
1969	PLZT ที่ขึ้นรูปด้วยการกดร้อน(Hot press) พบว่ามีสมบัติทางแสงที่โดดเด่น
1977	การสังเคราะห์ฟิล์มบางของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกถูกพัฒนาขึ้น
1981	เทคนิคโซล-เจล ได้ถูกพัฒนาขึ้นสำหรับการเตรียมฟิล์มเฟอร์โรอิเล็กทริก
1997	ผลิตภัณฑ์เชิงเดี่ยวของรีเล็กเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกพัฒนาขึ้นสำหรับเพียโซทรานสดิวเซอร์

สำหรับ PZT นั้น ถูกค้นพบโดย Jaffe และคณะ ในปี ค.ศ. 1952 [3] หลังจากนั้น ก็กลายเป็นเซรามิกซ์ที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรมจนถึงปัจจุบัน เนื่องจาก PZT มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นมาก สามารถที่จะเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูง โดยเฉพาะบริเวณรอยต่อเฟส (Morphotropic phase boundary หรือ MPB) ซึ่งเป็นรอยต่อระหว่างเฟสรวมไบสโตรอลกับเททรากอนอล โดยมีอัตราส่วนระหว่างเซอร์โคเนียมกับไทเทเนียมเป็น 52 : 48 ดังรูปที่ 2.12 นอกจากนี้ PZT ยังมีอุณหภูมิคูรีที่สูงถึง 380 °C (ที่ MPB) และยังมีค่าสัมประสิทธิ์คูแควไฟฟ้าเชิงกลที่สูง ทำการจัดเรียงขั้วไฟฟ้าได้ง่าย มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง และง่ายต่อการเผาซินเตอร์ (Sintering) เพราะใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนัก ยิ่งไปกว่านั้น การเตรียมเซรามิกซ์ PZT ให้มีความบริสุทธิ์สูงและความหนาแน่นสูงนั้นสามารถเตรียมได้ไม่ยุ่งยาก [2, 3, 13]



รูปที่ 2.12 เฟสไดอะแกรมของสารในระบบ  $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$  [4]

## 2.5 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (Lead – free piezoelectric material)

ถึงแม้ว่า เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีเยี่ยม อย่างไรก็ตาม PZT นี้มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบอยู่มากกว่า 60% โดยมวล ซึ่งเป็นโลหะหนักที่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ถ้ามีการกำจัดเศษซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เหล่านี้ไม่ถูกวิธี [4] ดังนั้นประเทศต่างๆ จึงได้เล็งเห็นความสำคัญในเรื่องนี้เป็นอย่างมาก โดยในปี ค.ศ. 2006 สหภาพยุโรป (EU) ได้ออกระเบียบมา ซึ่งมีใจความสำคัญอยู่สองข้อ โดยข้อแรก เป็นระเบียบว่าด้วยการกำจัดเศษซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (Waste from electrical and electronic equipment หรือ WEEE) ซึ่งมีใจความว่า บริษัทผู้ผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จะต้องเป็นผู้รับผิดชอบเศษซากวัสดุที่บริษัทตนเองผลิตขึ้น โดยจะต้องรับคืนจากผู้บริโภคเพื่อนำกลับไปทำลายหรือซ่อมแซมเพื่อกลับนำมาใช้ใหม่ ส่วนข้อที่สอง เป็นระเบียบว่าด้วยการควบคุมการนำเข้าสินค้าเข้าไปในประเทศสมาชิก (Restriction of certain hazardous substances หรือ RoHS) เพื่อควบคุมและห้ามนำเข้าสินค้าต่างๆ ที่มีสารที่เป็นอันตรายหรือสารต้องห้ามเป็นองค์ประกอบ ได้แก่ ตะกั่ว (Pb) ปรอท (Hg) แคดเมียม (Cd) เฮกซะวาเลนซ์โครเมียม ( $\text{Cr}^{6+}$ ) polybrominated biphenyls (PBB) และ polybrominated diphenyl ether (PBDE) [8] นอกจากนี้ ประเทศญี่ปุ่น จีน และเกาหลีใต้ ก็ได้เริ่มออกระเบียบในลักษณะนี้เช่นเดียวกัน สำหรับนักวิจัยก็ได้มีการตื่นตัวในเรื่องนี้เช่นเดียวกัน โดยมีนักวิจัยหลายกลุ่มได้พยายามศึกษาค้นคว้า และพัฒนาสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เพื่อมาทดแทนสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ดังเห็นได้จากการตีพิมพ์งานวิจัยในวารสารในระดับนานาชาติเพิ่มมากขึ้นในช่วงสองปีที่ผ่านมา ระบบสารที่ได้รับความนิยม คือ สารในระบบโพแทสเซียมโซเดียมเอคสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไนโอเบต ((K,Na)NbO<sub>3</sub>) แบเรียมไททานेट (BaTiO<sub>3</sub>) และบิสมัทโซเดียมไททานेट (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>) แสดงดังตารางที่ 2.2 เนื่องจากสารในระบบดังกล่าวมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น เมื่อเปรียบเทียบกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วกลุ่มอื่นๆ อย่างไรก็ตาม สมบัติของสารในกลุ่มนี้ยังคงดีกว่าสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ดังนั้นจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องทำการศึกษาค้นคว้า และพัฒนาสารเพียโซอิเล็กทริกในกลุ่มนี้ ให้มีประสิทธิภาพทัดเทียมหรือมากกว่าสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักต่อไป

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางไฟฟ้าของสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วทั้งในอดีตและปัจจุบัน

Materials	$\epsilon_r$	Loss	$d_{33}$	$k_p$	$k_{33}$	$T_C (^{\circ}C)$	Ref.
BT	1700	0.01	190	0.36	0.50	115	[18,19]
BaTiO <sub>3</sub> -CaTiO <sub>3</sub> -Co	1420	0.005	150	0.31	0.46	105	[18]
KNN(HP)	500	0.02	127	0.46	0.60	420	[7, 20]
KNN	290	0.04	80	0.35	0.51	420	[21]
KNN-Li(7%)	950	0.084	235	0.42	-	460	[22]
KNN-LF4 <sup>a</sup>	1570	-	410	0.61	-	253	[23]
KNN-SrTiO <sub>3</sub> (5%)	950	-	200	0.37	-	277	[24, 25]
KNN-LiTaO <sub>3</sub> (5%)	570	0.04	200	0.36	-	430	[22, 26]
KNN-LiNbO <sub>3</sub> (6%)	500	0.04	235	0.42	0.61	460	[27]
KNN-LiSbO <sub>3</sub> (5%)	1288	0.019	283	0.50	-	392	[28]
BNT-BKT-BLT <sup>b</sup>	1550	0.034	216	0.40	-	350	[29]
BNT-BT <sup>b</sup>	665	0.028	64( $d_{31}$ )	0.3( $k_{31}$ )	-	-	[30]
NN-BT10%	1000	0.015	147	-	-	235	[31]
BNT-BKT50%	825	0.03	150	0.22	-	320	[32]

หมายเหตุ <sup>a</sup>; Texture ceramic, <sup>b</sup>; ที่ MPB HP; Hot pressed BNT; Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> NN; NaNbO<sub>3</sub> BKT; Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> BLT; Bi<sub>0.5</sub>Li<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> BT; BaTiO<sub>3</sub> และ KNN; K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>

## 2.6 สารละลายของแข็ง (Solid solution)

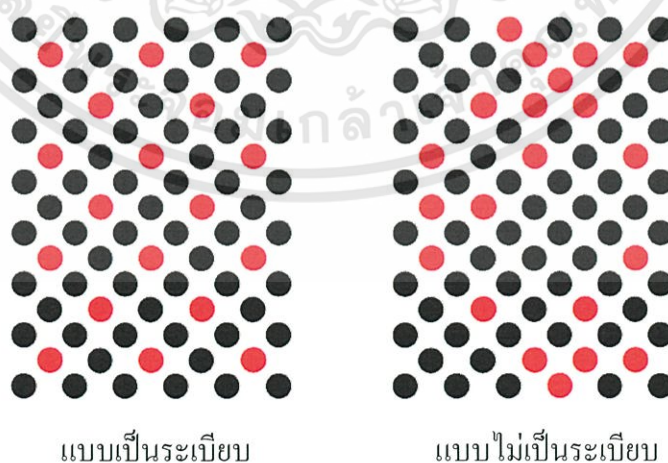
ธาตุหรือสารประกอบนั้นอาจจะละลายเป็นเนื้อเดียวกันกันได้ ทั้งในสภาพของเหลวหรือของแข็ง โดยถ้าละลายในสถานะของแข็ง เรียกว่า สารละลายของแข็ง (Solid solution)

### 2.6.1 ผลของขนาดอะตอมและไอออนที่มีผลต่อการเกิดสารละลายของแข็ง [33]

ความสามารถในการละลายในสภาพของแข็ง (Solid Solubility) นั้น ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ขนาดของของอะตอม วาเลนซ์อิเล็กตรอน และโครงสร้างผลึกของสาร ทำให้ตำแหน่งที่อยู่ของสารที่เจือในโครงสร้างของสารหลักแตกต่างกันออกไป โดยการละลายในสถานะของแข็งมีอยู่ 2 แบบ คือ

**2.6.1.1 สารละลายของแข็งชนิดแทนที่ (Substitutional solid solution)** ในกรณีนี้ สารประกอบ อะตอม หรือไอออนที่มีขนาดใกล้เคียงกัน ผสมกันโดยการแทนที่อะตอมของกันและกัน ซึ่งการละลายชนิดแทนที่นั้น อาจมีทั้งแบบเป็นระเบียบ และแบบไม่เป็นระเบียบดังรูปที่ 2.13 จะเห็นว่า การละลายชนิดแทนที่แบบเป็นระเบียบ อะตอมของธาตุจะสลับตำแหน่งกันอย่างเป็นระเบียบ หรือ การเรียงตัวของอะตอมทั้งสองธาตุวางตำแหน่งของอะตอมแบบกระจายตัวกันทั่ว สำหรับการละลายชนิดแทนที่แบบไม่เป็นระเบียบจะมีการเรียงตัวของอะตอมสับสนไม่เป็นระเบียบ โดยสารที่จะเข้าไปแทนที่และสารใน โครงสร้างที่จะถูกแทนที่จะต้องมีความคล้ายคลึงกัน คือ

1. รัศมีอะตอมหรือไอออนมีขนาดต่างกัน ไม่เกิน 14%
2. มีค่าวาเลนซ์ (Valency) เท่ากัน
3. มีค่าแรงดันไฟฟ้าทางเคมี (Electronegativity) ต่างกันน้อย ทำให้ไม่เกิดความต่างศักย์ทางไฟฟ้า



รูปที่ 2.13 แสดงภาพของสารละลายของแข็งชนิดแทนที่

2.6.1.2 สารละลายของแข็ง ชนิดแทรกตัว (Interstitial solid solution) ในกรณีนี้อะตอมหรือไอออนของสารที่จะแทรกตัว ต้องมีขนาดเล็กพอที่จะสามารถแทรกเข้าไปอยู่ในที่ว่างระหว่างอะตอมของสารที่เป็นโครงสร้างหลัก ดังรูปที่ 2.14 ซึ่งสามารถทำให้โครงสร้างผลึกของสารถูกทำลายหรือเกิดการผิดรูปไป ดังนั้นจึงทำให้สามารถเจือสารได้ในปริมาณน้อย



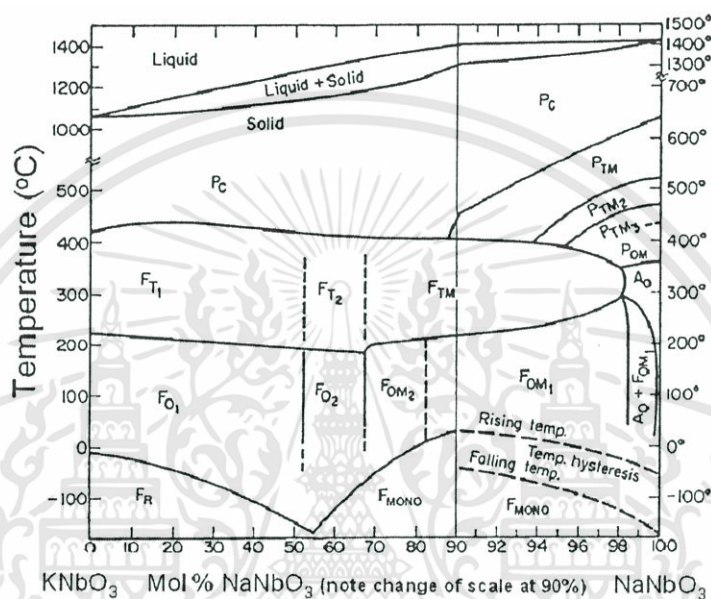
รูปที่ 2.14 แสดงการละลายของแข็งชนิดแทรกตัว

### 2.6.2 โพลีเมอร์เซียมโซเดียมไนโอเบต ( $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ; KNN)

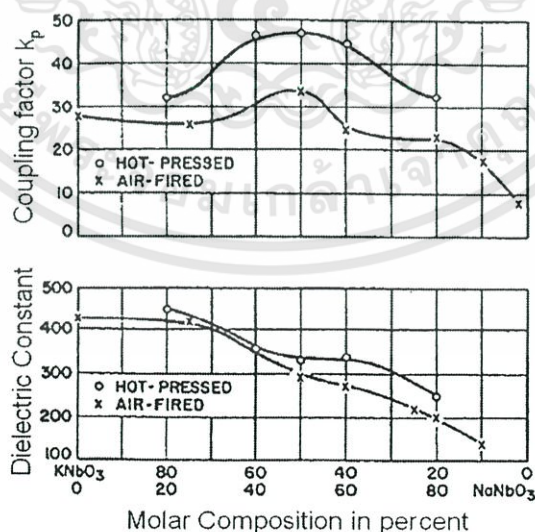
โพลีเมอร์เซียมโซเดียมไนโอเบต ( $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  หรือ KNN) ได้เริ่มมีการศึกษาในปี ค.ศ. 1954 โดย Shirane และคณะ [8] ได้ทำการศึกษากการผสมกันระหว่างสารละลายของแข็งสองชนิดในสัดส่วนต่างๆกัน คือ โพลีเมอร์เซียมไนโอเบต ( $KNbO_3$ ) มีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดา (Normal ferroelectric) และโซเดียมไนโอเบต ( $NaNbO_3$ ) มีสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric) จากการศึกษาพบว่า สารละลายของแข็งที่มีสัดส่วนของสารเป็น  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  เป็นบริเวณรอยต่อเฟส (Morphotropic phase boundary หรือ MPB) ระหว่างเฟสออร์โธโรมบิกสองชนิดที่มีเลขทวิซพารามิเตอร์แตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 2.15 KNN มีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์ โดยมีไอออนของ  $Nb^{5+}$  ซึ่งมีขนาดเล็ก จะอยู่ในช่องว่างทรงแปดหน้าของ FCC ที่เกิดจากการจัดเรียงตัวของไอออน  $K^+$  และ  $Na^+$  กับไอออนลบของออกซิเจน ที่อุณหภูมิห้อง KNN จะมีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสประมาณ  $200^{\circ}C$  ซึ่งเป็นการเปลี่ยนเฟสออร์โธโรมบิกไปเป็นเทตระโกนอล และมีอุณหภูมิคูรีประมาณ  $400^{\circ}C$  โดยมีการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเทตระโกนอลไปเป็นพาราอิเล็กทริก ที่มีเฟสเป็นคิวบิก

KNN เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นชนิดหนึ่ง ( $d_{33} = 130 \text{ pC/N}$ ,  $k_p = 0.46$ ,  $P_r = 20.0 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ ,  $E_c = 13.4 \text{ kV/cm}$ ,  $\epsilon_r = 500$  และ  $T_c = 450^{\circ}C$ ) [20] อย่างไรก็ตาม ในกระบวนการเผาซินเตอร์ของ KNN เพื่อให้ได้เซรามิกซ์ที่มีความหนาแน่นสูงนั้นสามารถเตรียมได้ยากมาก เนื่องจาก  $Na_2CO_3$  และ  $K_2CO_3$  มีจุดหลอมเหลวต่ำ คือ  $851$  และ  $891^{\circ}C$  ตามลำดับ ซึ่งส่งผลให้เกิดการระเหยของสารทั้งสองชนิดออกจากเซรามิกซ์ ในปี ค.ศ. 1962 Jaeger เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และคณะ [7] ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบการขึ้นรูปเซรามิกซ์ KNN ระหว่างการเผาซินเตอร์แบบปกติ กับการกดร้อน (Hot pressing) พบว่า ความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ได้จากการกดร้อนสูงกว่าการเผา ซินเตอร์แบบปกติ โดยมีค่าเท่ากับ 99 และ 94 % ตามลำดับ (ความหนาแน่นตามทฤษฎีของ KNN เท่ากับ  $4.51 \text{ g/cm}^3$ ) ยิ่งไปกว่านั้น เซรามิกซ์ที่ได้จากการกดร้อน มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีกว่าการเผา ซินเตอร์แบบปกติ แสดงดังรูปที่ 2.16 อย่างไรก็ตาม กระบวนการกดร้อน ต้องใช้ต้นทุนที่สูง จึงไม่เหมาะในการทำเป็นอุตสาหกรรม



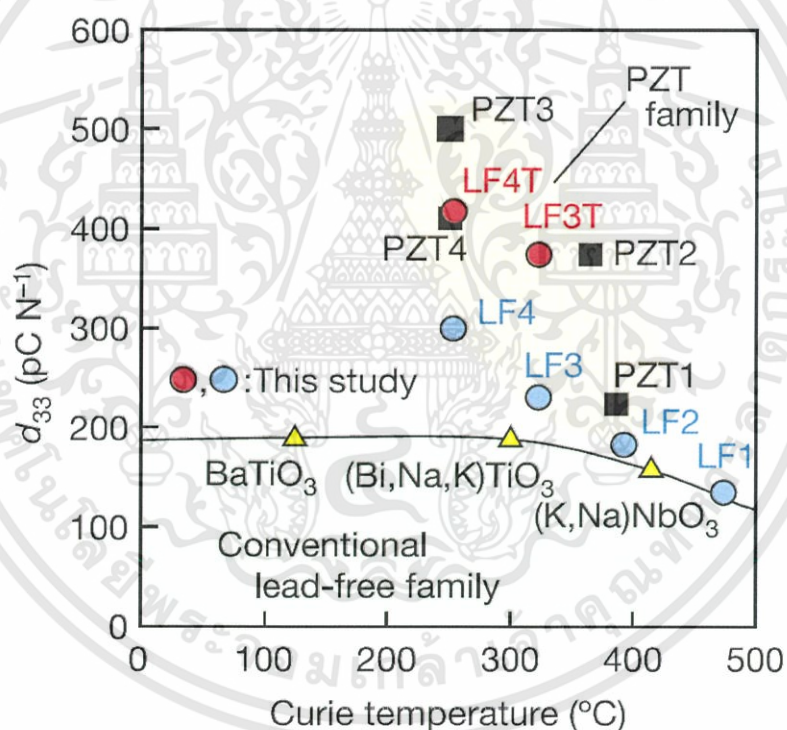
รูปที่ 2.15 แผนผังวัฏภาคของสารในระบบ  $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$  [3]



รูปที่ 2.16 สมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของสารในระบบ  $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$  [7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

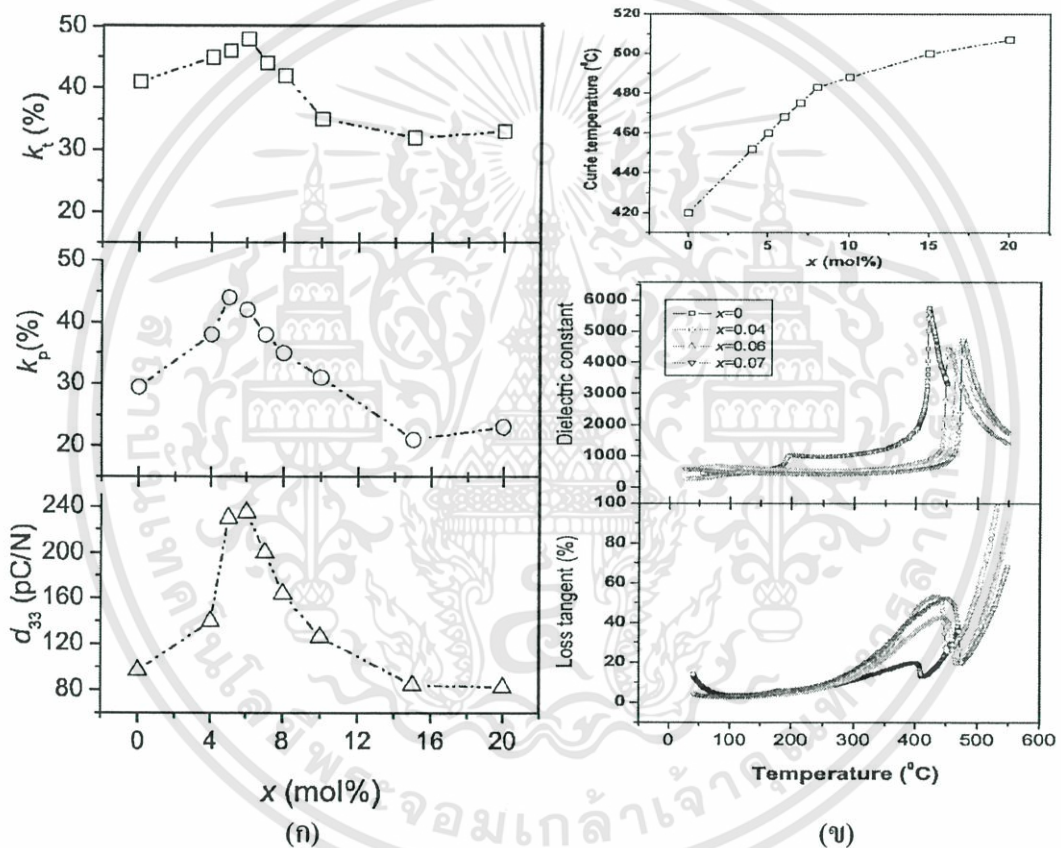
ถึงแม้ว่า KNN มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี แต่เมื่อเปรียบเทียบกับสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบแล้ว พบว่า KNN ยังมีสมบัติที่ด้อยกว่ามาก กอปรกับการเตรียมเซรามิกซ์ KNN ให้มีความหนาแน่นสูงนั้นทำได้ยาก จึงทำให้สารในกลุ่มนี้ได้รับความสนใจจากนักวิจัยไม่มากนัก จนมาถึงในช่วง 4-5 ปีที่ผ่านมา ประเทศต่างๆ ได้ตระหนักถึงความสำคัญของสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก โดยได้มีการพยายามลดหรือเลิกใช้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้น จึงเป็นเหตุผลสำคัญที่ทำให้นักวิจัยได้หันกลับมาสนใจสารเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วกันอีกครั้งหนึ่ง โดยในปี ค.ศ. 2004 Saito และคณะ [23] ได้ทำการศึกษาผลการเจือ (Dope) เพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกซ์ KNN ได้ทำการเตรียมเซรามิกซ์ที่มีองค์ประกอบเป็น  $(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$  พบว่า เซรามิกซ์ที่เตรียมได้มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่ดีมาก ซึ่งใกล้เคียงกับ PZT โดยเฉพาะ LF4T มีค่า  $d_{33}$  และ  $d_{31}$  สูงถึง 416 และ 354 pC/N ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 2.17



**รูปที่ 2.17** การเปรียบเทียบสมบัติเพียโซอิเล็กทริกระหว่างสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว กับสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก (สาร LF1 LF2 และ LF3 มีสูตรทั่วไปเป็น  $\{(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x\}(Nb_{1-y}Ta_y)O_3$  โดยมี (x,y) เท่ากับ (0.06,0) (0.04,0.10) และ (0.03,0.20) ตามลำดับ LF4:  $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$  LF3T,LF4T: Texture ceramic PZT1:  $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.48})O_3$  PZT2:  $Pb_{0.988}(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.976}Nb_{0.02}4O_3$  PZT3: Texture ceramic และ PZT4:  $\{(Pb_{0.85}Ba_{0.15})_{0.9925}La_{0.005}\}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  [23]

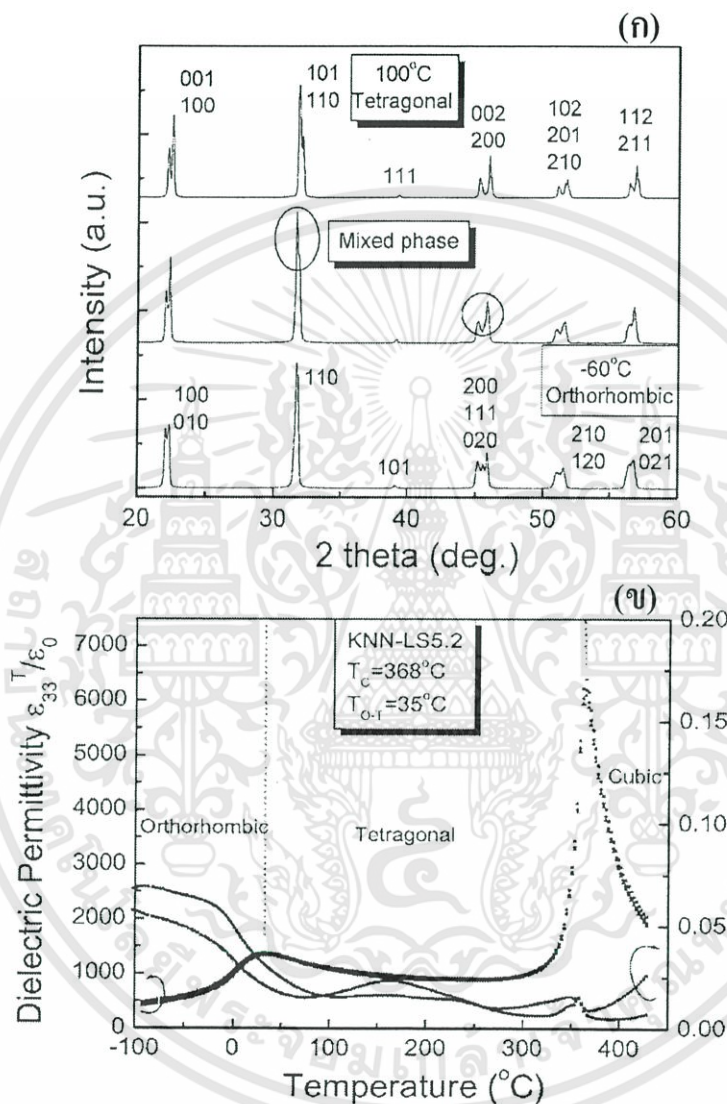
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปีเดียวกัน Guo และคณะ [27] ได้ทำการศึกษาการผสมกันของสารเพียโซอิเล็กทริก 2 ชนิด คือ KNN กับ  $\text{LiNbO}_3$  (LN) พบว่า เมื่อปริมาณของ LN เพิ่มมากกว่า 6% โมล สารละลายของแข็งที่ได้จะเปลี่ยนเฟสจาก ออร์โธโรมบิก ไปเป็นเทตระโกนอล และยังสามารถพบเฟสทังสเตนบรอนซ์ของ  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  ได้ เมื่อปริมาณของ LN เพิ่มมากกว่า 8 % โมล และยังพบว่า เมื่อปริมาณของ LN เพิ่มมากขึ้นยิ่งไปกว่านั้น ยังได้พบรอยต่อเฟส (MPB) ระหว่างเฟสออร์โธโรมบิกกับเทตระโกนอล อยู่ในช่วง  $0.05 < x < 0.06$  ซึ่งเป็นช่วงที่มีสมบัติทางไฟฟ้าโดดเด่นที่สุด คือ  $d_{33} = 200 - 235$  pC/N  $k_p = 0.38 - 0.44$   $k_t = 0.44 - 0.48$  แสดงดังรูปที่ 2.18 (ก) และยังพบว่า อุณหภูมิคูรีสูงขึ้นเมื่อองค์ประกอบของ LN เพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.18 (ข)



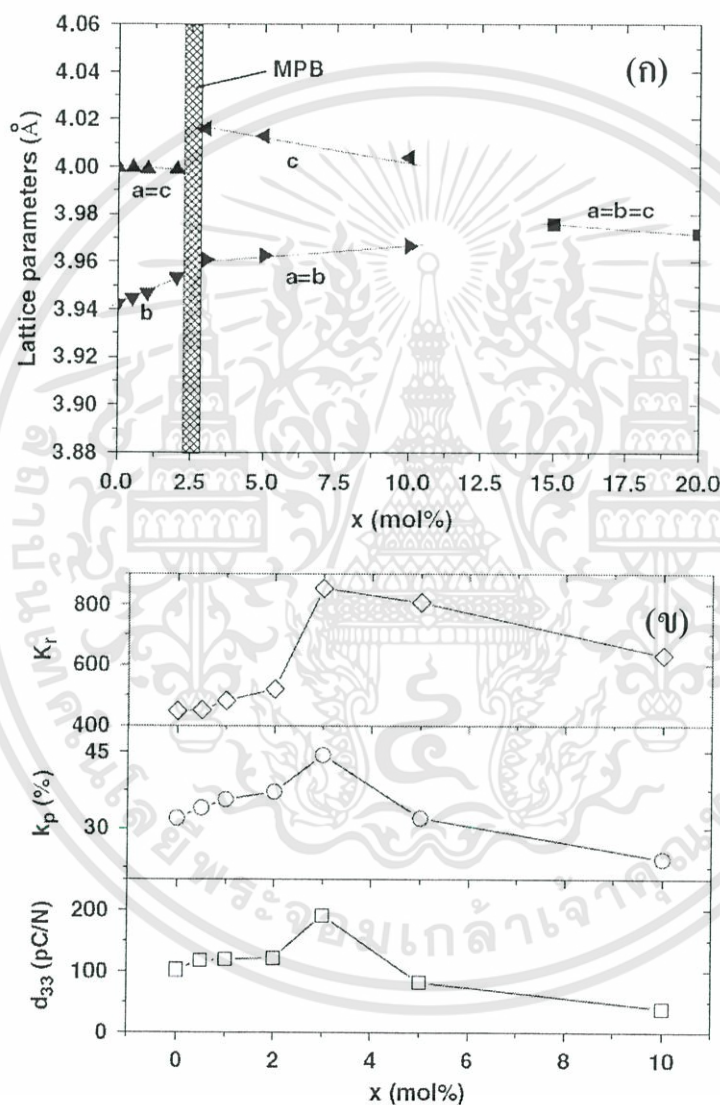
รูปที่ 2.18 สมบัติทางไฟฟ้าของสารเพียโซอิเล็กทริก  $(1-x)\text{KNN}-x\text{LN}$  โดย (ก) สมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก (ข) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก [27]

ต่อมาในปี ค.ศ. 2006 Zhang และคณะ [28] ได้สนใจศึกษาเซรามิกซ์ในระบบ  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - LiSbO_3$  (KNN-LS) โดยได้ทำการศึกษาในช่วงบริเวณรอยต่อเฟส (MPB) ระหว่าง ออร์โธโรมบิก กับ เทตระโกนอล ซึ่งมีองค์ประกอบเป็น  $0.948(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - 0.052LiSbO_3$  แสดงคังรูป 2.19 โดยมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมาก คือ  $d_{33} = 265$  pC/N,  $\epsilon_r = 1380$  และ  $T_c = 368$  °C



รูปที่ 2.19 (ก) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ และ (ข) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกซ์  $0.948(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - 0.052LiSbO_3$  [28]

ต่อมาในปี ค.ศ. 2007 Zao และคณะ [34] ได้ทำการศึกษาเซรามิกซ์เพียโซอิเล็กทริกในระบบ  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  พบว่า เมื่อปริมาณของ  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  เพิ่มมากขึ้น จะเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก ออร์โธโรมบิกไปเป็นเทตระโกนอลและคิวบิกพาราอิเล็กทริก ตามลำดับ นอกจากนี้ยังสามารถพบบริเวณรอยต่อเฟส(MPB) ระหว่างออร์โธโรมบิกกับเทตระโกนอลอยู่ในช่วง  $0.02 < x < 0.03$  แสดงดังรูป 2.20 (ก) ซึ่งเป็นช่วงที่สมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกโดดเด่นที่สุด คือ  $d_{33} = 192 \text{ pC/N}$ ,  $k_p = 0.45$  และ  $T_c$  อยู่ในช่วง  $370\text{-}380 \text{ }^\circ\text{C}$  แสดงดังรูป 2.20 (ข)

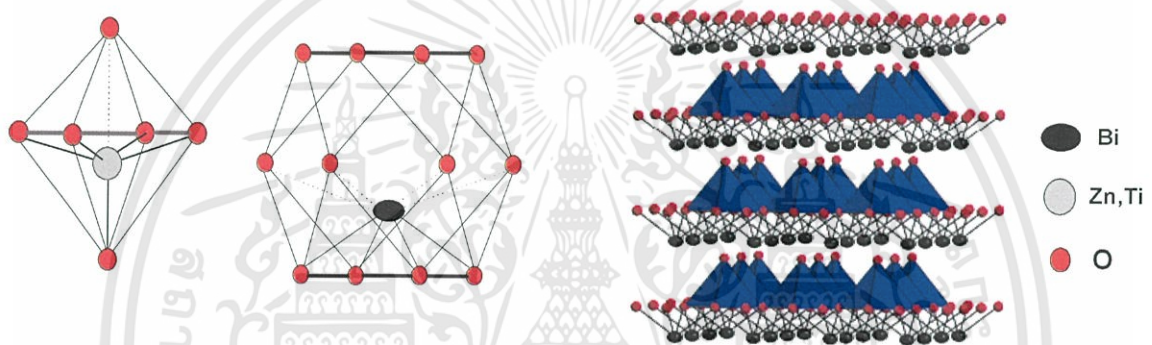


รูปที่ 2.20 (ก) แลททิซพารามิเตอร์ที่องค์ประกอบต่างๆ และ (ข) สมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่องค์ประกอบต่างๆ ของสารในระบบ  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  [34]

### 2.6.3 บิสมัทซิงค์ไททานเนต ( $\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ; BZT)

BZT มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ แสดงดังรูปที่ 2.21 โดยไอออนของ  $\text{Bi}^{3+}$  อยู่ในตำแหน่ง A และ  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Ti}^{4+}$  อยู่ในตำแหน่ง B ที่อุณหภูมิห้อง BZT จะมีโครงสร้างเป็นแบบเทตระโกนอล โดยมีค่าแลททิซพารามิเตอร์ดังตารางที่ 2.3

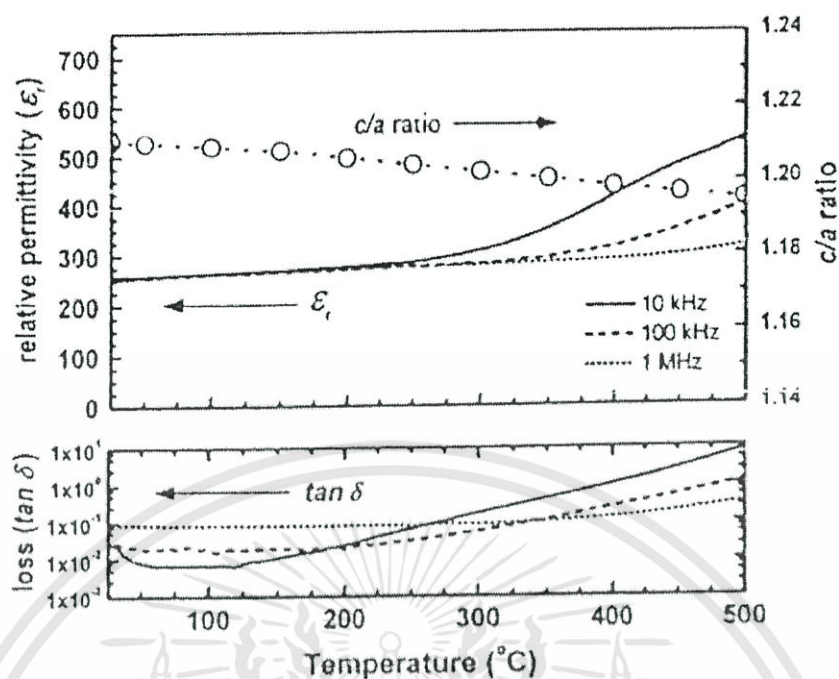
สำหรับ BZT นั้น อัตราส่วนระหว่าง c/a หรือ ความเป็นเทตระโกนอล (Tatragonality) สำหรับ BZT นั้นมีค่า 1.21 ซึ่งเป็นค่าที่สูง ดังนั้นจึงสามารถเกิดขั้วคู่ (dipole) ได้แรง ส่งผลให้ค่าการเกิดโพลาไรเซชันนั้นมีค่าสูงเช่นเดียวกัน จากการคำนวณค่าโพลาไรเซชัน( $P_s$ ) โดย ได้เท่ากับ  $158 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ซึ่งเป็นค่าที่สูงเมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างเพอโรฟสไกต์อื่นๆ เช่น  $\text{PbTiO}_3$  ( $c/a = 1.06$  และ  $P_s = 57 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) [9]



รูปที่ 2.21 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของ BZT [9]

ตารางที่ 2.3 ค่าแลททิซพารามิเตอร์ของ BZT ที่อุณหภูมิต่างๆ [9]

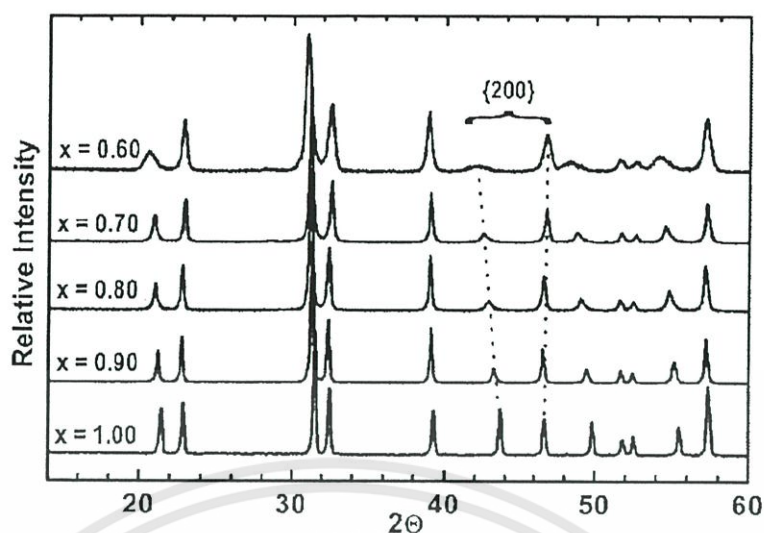
Temperature(°C)	a = b (Å)	c (Å)	v (Å <sup>3</sup> )	c/a
23	3.82190	4.62803	67.601	1.211
250	3.83353	4.61682	67.8484	1.204
500	3.85019	4.59973	68.1862	1.195



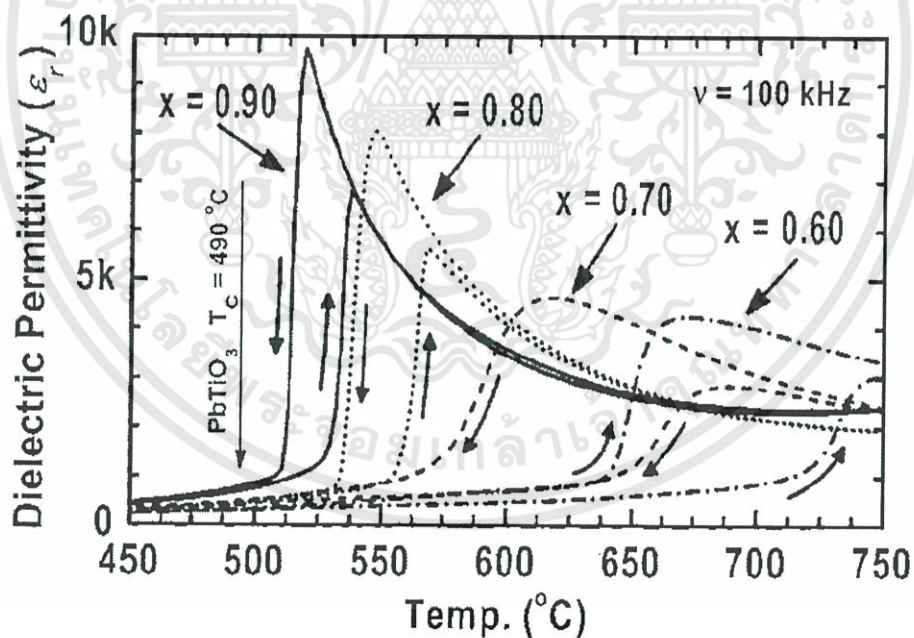
รูปที่ 2.22 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ( $\tan \delta$ ) ของ เซรามิกซ์ BZT [9]

อย่างไรก็ตาม ในการสังเคราะห์ BZT ให้ได้โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่เสถียรนั้น สามารถสังเคราะห์ได้เฉพาะในสถานะที่มีความดันสูง หรือรวมตัวกันกับสารที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์อื่นๆ เกิดเป็นสารละลายของแข็งที่เสถียร เช่น  $\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  [10] และ  $\text{BiScO}_3$ - $\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  [35] เป็นต้น

ที่ผ่านมา นักวิจัยได้พยายามใช้ BZT ในการปรับปรุงสมบัติของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกหลายชนิด โดยในปี ค.ศ. 2005 Suchmel และ Davies [10] ได้ทำการศึกษาเซรามิกซ์ในระบบ  $x\text{PbTiO}_3$  -  $(1-x)\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  พบว่า สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของเพอโรฟสไกต์ได้ในช่วง  $0.6 < x < 1.0$  และเมื่อปริมาณของ BZT ในองค์ประกอบเพิ่มขึ้น จะทำให้ความเป็นเทระโกนอล ( $c/a$ ) สูงขึ้น โดยสังเกตได้จากการขยายออกของพีคในระนาบกลุ่มของ 200 แสดงดังรูปที่ 2.23 ยิ่งไปกว่านั้น ยังพบว่า อุณหภูมิคูรีสูงขึ้นเมื่อ ปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้น โดยที่องค์ประกอบ  $x = 0.06$  จะมีค่าความเป็นเทระโกนอลสูงถึง 1.11 และมีอุณหภูมิคูรีมากกว่า  $700^\circ\text{C}$  แสดงดังรูปที่ 2.24 อย่างไรก็ตาม สารในระบบนี้ก็ยังคงมีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบอยู่



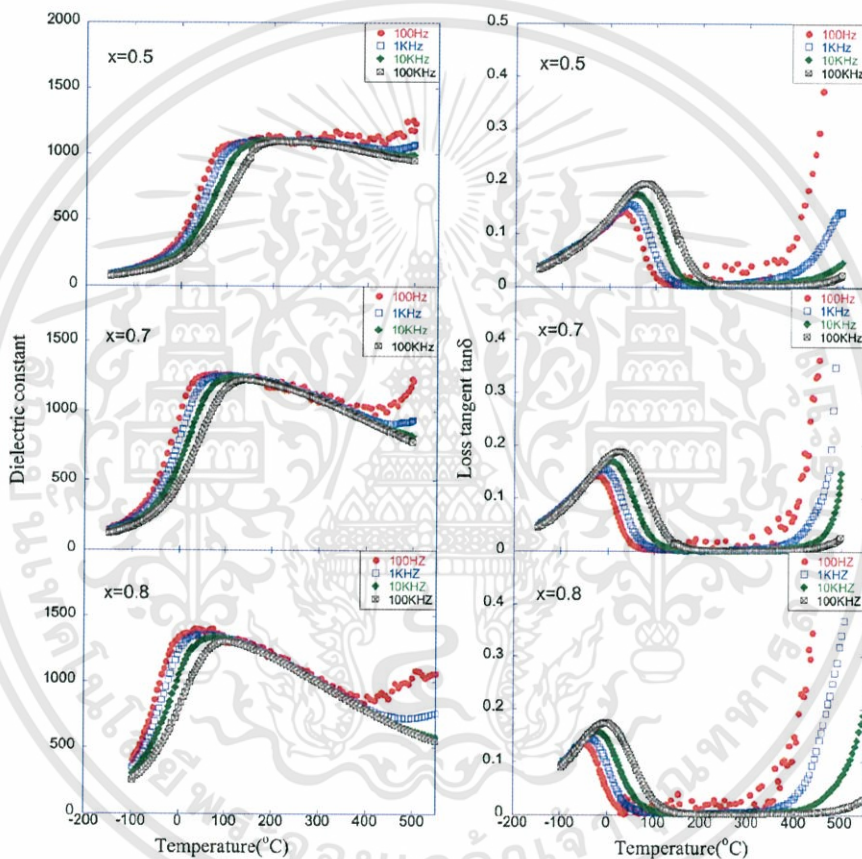
รูปที่ 2.23 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกซ์  $x\text{PbTiO}_3 - (1-x)\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ซึ่งแสดงการเพิ่มขึ้นของค่าความเป็นเทตระโกนอล(c/a) จากการแยกห่างออกของระนาบในกลุ่ม {200} [10]



รูปที่ 2.24 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) ของเซรามิกซ์  $x\text{PbTiO}_3 - (1-x)\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  [10]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่อมาในปี ค.ศ. 2007 Huang และคณะ [35] จึงได้สนใจที่จะศึกษาสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วเพื่อให้ได้เซรามิกซ์ที่มีอุณหภูมิคูรีสูงขึ้น โดยทำการเตรียมเซรามิกซ์ในระบบ  $\text{BiScO}_3\text{-BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$  (BS-BZT-BT) พบว่า สามารถเตรียมเฟสเพอรอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ได้ในช่วงที่มีปริมาณของ  $\text{BaTiO}_3$  50% โดยโมล ขึ้นไป โดยพบบริเวณรอยต่อเฟส (MPB) อยู่ในช่วงที่มีปริมาณ  $\text{BiScO}_3\text{-BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  อยู่ 5 – 10% ซึ่งเป็นช่วงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากโครงสร้างเททรากอนอล ไปเป็นรอมโบฮีดรอล โดยมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสอยู่ในช่วง 30 – 210 °C โดยมีช่วงอุณหภูมิที่สามารถนำไปใช้งานได้สูงถึง 400 °C แสดงดังรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.25 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกซ์  $(1-x)(\text{BS-BZT}) - x\text{BZT}$  [35]

## 2.7 กระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) [36]

การเตรียมเซรามิกซ์เพียโซอิเล็กทริก เพื่อนำไปใช้ในงานที่มีความเฉพาะเจาะจงเป็นพิเศษนั้น จำเป็นจะต้องมีการควบคุมดูแลเรื่องขององค์ประกอบทางเคมี และโครงสร้างจุลภาค ของเซรามิกซ์ที่ผลิตขึ้นมาเป็นพิเศษ เพื่อที่จะได้ควบคุมให้เซรามิกซ์เพียโซอิเล็กทริกเหล่านี้มีสมบัติที่ครบถ้วน ถูกต้องและสามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด การเตรียมเซรามิกซ์เพียโซอิเล็กทริกนั้น เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีการที่นิยมกันมากที่สุดนับตั้งแต่อดีตมาจนถึงปัจจุบันก็คือการผลิตเซรามิกซ์จากการใช้ผง (Powders) เป็นวัตถุดิบ ซึ่งในกรณีเช่นนี้คุณภาพของผงที่นำมาใช้จะเป็นหัวใจสำคัญที่คอยกำหนดคุณภาพของเซรามิกซ์ที่จะผลิตได้ ลักษณะที่สำคัญของอนุภาคผงที่ควรมีการพิจารณาเป็นพิเศษได้แก่ ขนาด (Size) รูปร่าง (Shape) การแจกแจงของขนาด (Size distribution) สถานะของการรวมกลุ่ม (State of agglomeration) องค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) องค์ประกอบของเฟส (Phase composition) โครงสร้าง (Structure) และสมบัติทางเคมีของพื้นผิว (Chemical properties of surface) ของอนุภาคผง สำหรับลักษณะเฉพาะของอนุภาคผงที่มีความเหมาะสมต่อการนำไปใช้ในการผลิตเซรามิกซ์เพื่อโซลิดสเตททริกต่อไป

ในการเตรียมผงนั้น สามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) การทำให้แห้งแบบละออง (Spray-drying) การทำให้แห้งแบบเยือกแข็ง (Freeze drying) และ โซล-เจล (Sol-gel) เป็นต้น ซึ่งแต่ละเทคนิคก็มีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไป แต่ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงเฉพาะวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เท่านั้น ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ในงานวิจัยนี้ เนื่องจากเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ทั่วไป เครื่องมือที่ใช้ไม่ซับซ้อน มีราคาไม่แพง และสามารถเตรียมได้ในปริมาณมาก แต่มีข้อเสียคือ สารผสมที่ได้ไม่ค่อยเป็นเนื้อเดียวกัน มีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค (Agglomerate) และอาจจะมีส่วนปนเปื้อน (Impurity) ได้ง่ายจากกระบวนการเตรียม

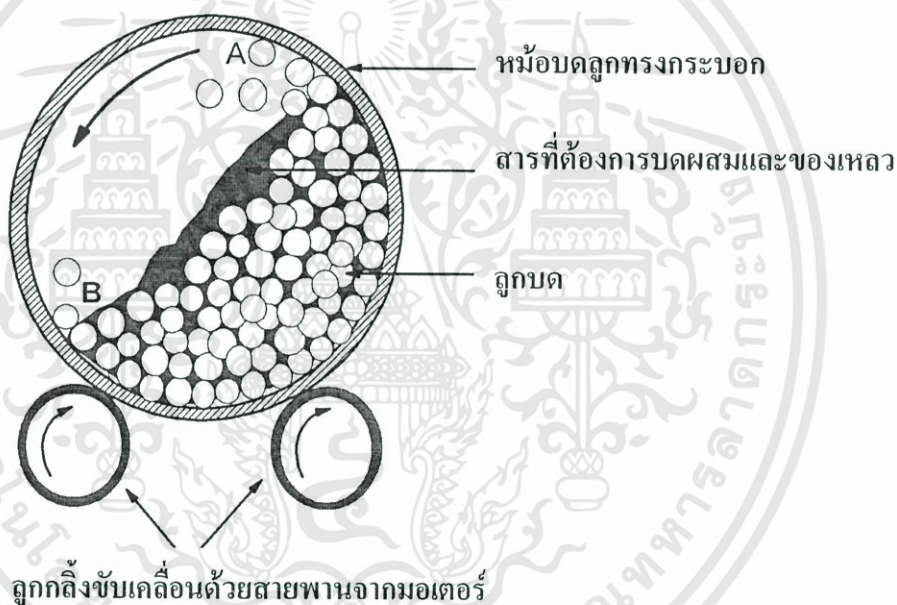
กระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง มีขั้นตอนหลักอยู่ 2 ขั้นตอนดังนี้

### 2.7.1 กระบวนการบดย่อยผสมด้วยลูกบอล (Ball-Milling)

กระบวนการเตรียมผงที่มีขนาดเล็ก ด้วยการทำให้อนุภาคขนาดใหญ่แตกออกโดยอาศัยแรงกด เรียกว่า การบด (Comminution) ซึ่งได้แก่ การบดหยาบ (Clushing) การบดละเอียด (Grinding) และการบดย่อย (Milling) กระบวนการเหล่านี้ได้รับความนิยมสูง ในการนำมาใช้เพื่อลดค่าขนาดอนุภาคผงเฉลี่ย ใช้ทำลายอนุภาคผงที่มีรูพรุน หรือแปลกปลอมฝังอยู่ข้างในให้แตกออก ช่วยปรับพฤติกรรมการแจกแจงอนุภาคด้วยการลดขนาดของอนุภาคที่โตที่สุดลง ทำให้จำนวนของอนุภาคขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น ช่วยปรับปรุงรูปร่างของอนุภาค ช่วยแยกกลุ่มก้อนหรือกระจุกอนุภาคออกจากกัน และนอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้ในการผสมอนุภาคผงต่างชนิดกันให้เกิดการผสมผสานเข้าไปพร้อมๆ กับการลดขนาดของอนุภาค

กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball-milling) ก็เป็นเทคนิคหนึ่งที่นิยมใช้ในปัจจุบัน ซึ่งเป็นกระบวนการบดย่อยผสมอนุภาคโดยอาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งแบ่งกลวง ทรงกระบอก มีฝาเปิดปิดอยู่ปลายด้านหนึ่ง แสดงดังรูปที่ 2.26 สำหรับหม้อบดในระดับห้องปฏิบัติการมักทำด้วยพลาสติก ที่สามารถกำจัดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ ในหม้อบดจะมีการใส่สารที่จะทำการบดผสมพร้อมลูกบอลบด (Grinding media) และสารที่ช่วยใน

การหล่อลื่น ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบด โดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบด ให้ระบบทั้งหมดสามารถเกิดพฤติกรรมการบดย่อย ในลักษณะดังแสดงในรูป 2.26 กล่าวคือ ลักษณะของลูกบดจะต้องเคลื่อนที่ในลักษณะคล้ายกับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่จากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระแทกกับวัสดุด้านล่าง จากนั้นมีการหมุนเวียนเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลเป็นวัฏจักรเช่นนี้ไปเรื่อยๆ ทำให้อนุภาคของสารมีขนาดลดลง เนื่องจากการกระแทกของลูกบด ถูกขัดสีระหว่างหม้อบด และลูกบดกับผนังหม้อบด ในขณะที่พฤติกรรมเหล่านี้สามารถช่วยให้อนุภาคมีขนาดลดลง การเกิดสิ่งเจือปนก็อาจมีขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้เช่นกัน ไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบด หรือผนังของหม้อบดที่สึกกร่อนหลุดปะปนออกมาด้วย ซึ่งปัญหาเหล่านี้สามารถป้องกันได้ โดยการเลือกใช้ลูกบดที่มีคุณภาพสูง และหม้อบดที่สามารถกำจัดออกได้ที่อุณหภูมิต่ำ เช่น หม้อบดพลาสติก เป็นต้น

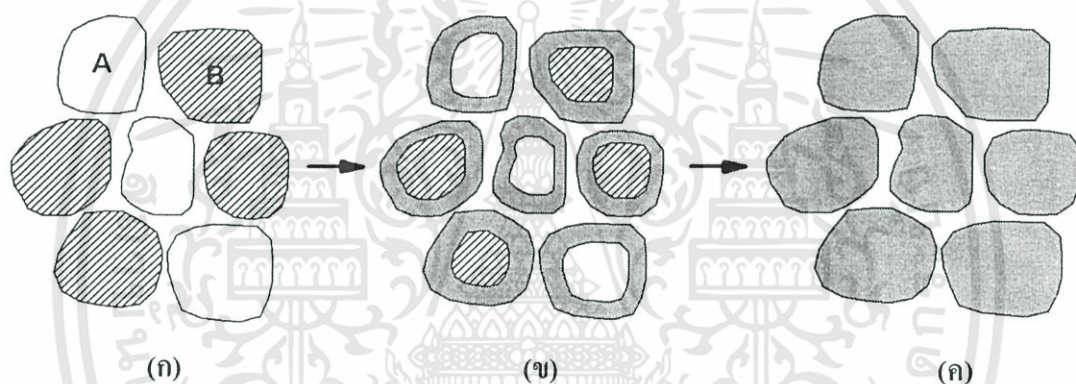


รูปที่ 2.26 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบด (Ball milling) [36]

### 2.7.2 ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

วิธีการนี้จะอาศัยการเกิดปฏิกิริยาที่มีการสลายตัวของตัวทำปฏิกิริยา ที่มีสถานะเป็นของแข็งด้วยความร้อน แล้วได้เป็นของแข็งชนิดใหม่กับแก๊ส ซึ่งเป็นวิธีการที่นิยมใช้ในการเตรียมผงของพวกสารประกอบออกไซด์อย่างง่ายต่างๆ การให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็งเพื่อทำให้เกิดการสลายตัว หรือเกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกัน แล้วเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ขึ้นมา นั่น ซึ่งจะเรียกกระบวนการดังกล่าวว่า การแคลไซน์ (Calcination) แสดงดังรูปที่ 2.27 ซึ่งเป็นกระบวนการทางความร้อน ที่ทำให้สารตั้งต้นเกิดอันตรปฏิกิริยาต่อกัน โดยอาศัยเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การแพร่ระหว่างกันของไอออน จึงเป็นวิธีการช่วยลดขอบเขตของการแพร่ในช่วงขั้นตอนการซินเตอร์ได้ การเกิดการสลายตัวนั้นจะถูกควบคุมด้วยปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ต่างๆ นอกจากนี้ยังขึ้นกับลักษณะธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยา สำหรับปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวดังกล่าวนี้อาจจะถูกควบคุมจากหนึ่งในสามของกระบวนการ ต่อไปนี้คือ (1) ปฏิริยาพื้นผิว (2) การถ่ายเทความร้อนไปยังพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยาและ (3) การแพร่ของแก๊ส หรือการซึมผ่านจากพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยาเข้าไปตามช่องรูพรุนในชั้นต่างๆของผง มีปัจจัยสำคัญอยู่หลายอย่างที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาการเกิดของแข็งระหว่างอนุภาคผงของตัวทำปฏิกิริยา อาทิ เช่น ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาระหว่างสารที่เกิดขึ้นใหม่ ขนาดของอนุภาค ลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ความแตกต่างของขนาดอนุภาคในผงผสม ความเป็นเนื้อเดียวกันของผงผสม สภาวะของบรรยากาศ อุณหภูมิ และระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 2.27 การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เมื่อ (ก) ผงผสมกันอยู่ก่อน การเกิดปฏิกิริยา (ข) มีการทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นบางส่วนและ (ค) เมื่อปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ [36]

การเตรียมผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างน้อย แต่ผงที่เตรียมได้มักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนโต ทำให้ต้องมีการบดย่อยลดขนาดอยู่เสมอ เนื่องจากการบดย่อยต้องมีการใช้ลูกบด จึงมีโอกาสทำให้ผงที่เตรียมได้มีการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาและเมื่อนำไปใช้อาจจะทำให้เกิดเฟสที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ที่ได้ ซึ่งมีกรณีตัวอย่างจำนวนมาก ที่แสดงให้เห็นว่าสารแปลกปลอมเหล่านี้ จะเป็นตัวการสำคัญที่ไปลดขีดความสามารถของเซรามิกซ์ที่เตรียมได้ด้อยลงกว่าที่ควร และนอกจากนี้การย่อยเพื่อลดขนาดที่จำเป็นต้องนำมาใช้ก็ยังทำให้ไม่สามารถทำการควบคุมรูปร่างของอนุภาคที่เตรียมได้อีกต่อไป

## 2.8 กระบวนการซินเตอร์ [36]

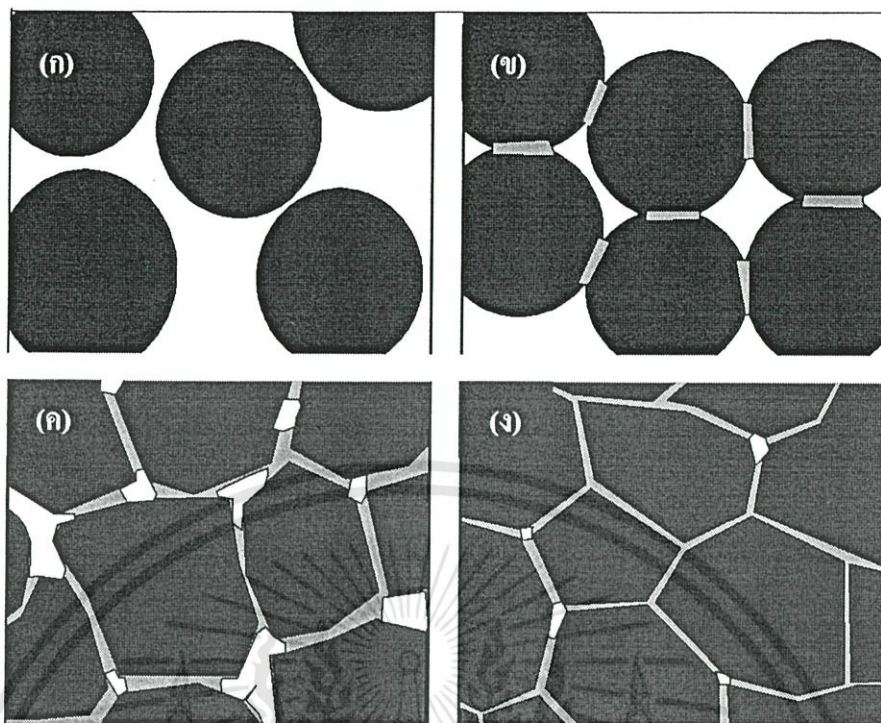
การซินเตอร์ (Sintering) คือกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่างๆ ที่มีจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้น และมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังสามารถกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีโครงสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมา ทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาค (Microstructure) ที่ประกอบด้วยเกรนที่เชื่อมติดกันของเกรนต่างๆ ส่วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์

ในกระบวนการซินเตอร์นั้น จะประกอบด้วย 3 ขั้นตอนหลักที่มีความต่อเนื่องกัน คือ

1) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (*Initial sintering*) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรงหรือ คอ (Neck) ขึ้นมาที่ระหว่างจุดสัมผัสของอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานเพิ่มขึ้นอาจเพิ่มขึ้นเป็น 50 – 60% เนื่องจากการที่อนุภาคผงแตกตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง แสดงดังรูปที่ 2.28(ข)

2) การซินเตอร์ช่วงกลาง (*Intermediate sintering*) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเข้ามาใกล้ชิดกันมากขึ้น ทำให้ชิ้นงานมีการหดตัวอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อยๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มการเชื่อมต่อกัน(กลุ่มของรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ทันทีเมื่อ เมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (กลุ่มของรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในช่วงนี้ และอาจทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึง 90% ได้ แสดงดังรูปที่ 2.28(ค)

3) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (*Final stage sintering*) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้าๆ โดยอาศัยการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในช่วงสุดท้ายนี้ แสดงดังรูปที่ 2.28(ง)



รูปที่ 2.28 พัฒนาการของโครงสร้างทางจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์ โดย (ก) อนุภาคผงยึดกันแบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (ข) การซินเตอร์ช่วงต้น (ค) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย [36]

## บทที่ 3

### วิธีการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึกบริสุทธิ์ ของสารในระบบโพแทสเซียมโซเดียมใน โอบิต-บิสมัทซิงค์ไททาเนต  $((1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - xBiZn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  หรือ  $(1-x)KNN - xBZT$  เมื่อ  $x = 0.0 - 0.3$  ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) และการมิกซ์ออกไซด์แบบ สองขั้นตอน (Two stage mixed oxide) เพื่อทำการศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผงผลึก ให้มีความบริสุทธิ์สูง จากนั้นนำผงผลึกบริสุทธิ์ที่ได้มาเตรียมเซรามิกซ์ เพื่อศึกษาปัจจัยที่เหมาะสม ในการเตรียมเซรามิกซ์ให้มีความหนาแน่นสูง รวมไปถึงการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก (Crystal structure) สมบัติทางกายภาพ (Physical properties) การเปลี่ยนเฟส (Phase transition) สมบัติไดอิเล็กตริก (Dielectric properties) และ สัมฐานวิทยา (Microstructure) ของผงผลึกและเซรามิกซ์ที่ ประดิษฐ์ได้ โดยมีรายละเอียดที่เกี่ยวกับสารเคมี วัสดุอุปกรณ์ กระบวนการเตรียมและการหา ลักษณะเฉพาะทางเซรามิกซ์ แสดงไว้ตามลำดับต่อไปนี้

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1 โพแทสเซียมคาร์บอเนต ( $K_2CO_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.0% ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส
- 3.1.2 โซเดียมคาร์บอเนต ( $Na_2CO_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.5% ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.3 ไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ ( $Nb_2O_5$ ) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Sigma – Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.4 บิสมัทออกไซด์ ( $Bi_2O_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.5% ผลิตโดยบริษัท Sigma – Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.5 ซิงค์ออกไซด์ ( $ZnO$ ) ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.0% ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.6 ไทเทเนียมออกไซด์ ( $TiO_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99.0-100.5% ผลิตโดยบริษัท Sigma – Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.7 เอทานอล ( $CH_3CH_2OH$ ) ความบริสุทธิ์ 99.8% ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส
- 3.1.8 พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส
- 3.1.9 ผงอลูมินา ( $Al_2O_3$ ) ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.10 กาวเงิน (Silver plate) ผลิตโดยบริษัท Heraeus รุ่น C1000

### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 กระจ่างพลาสติกพร้อมฝาปิด
- 3.2.2 ลูกบิด Yttrium stabilized zirconia ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร 250 กรัม
- 3.2.3 ลูกบิด Yttrium stabilized zirconia ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร 250 กรัม
- 3.2.4 กระดาษฟอยล์ (Foil)
- 3.2.5 บีกเกอร์ ขนาด 100 500 และ 1000 มิลลิลิตร
- 3.2.6 แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร ขนาด 5 เซนติเมตร
- 3.2.7 ช้อนตักสาร
- 3.2.8 เทปกาวย
- 3.2.9 ตะแกรง
- 3.2.10 ถ้วยอลูมินาสำหรับเผาสาร (Alumina crucible)
- 3.2.11 ครกบดสาร
- 3.2.12 กระดาษทรายน้ำเบอร์ 600 800 และ 1000
- 3.2.13 เวอร์เนีย
- 3.2.14 เตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
- 3.2.15 โถดูดความชื้น (Dessicator)
- 3.2.16 แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูป ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 เซนติเมตร
- 3.2.17 เครื่องอัดไฮดรอลิก ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
- 3.2.18 เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
- 3.2.19 เครื่อง Berlincourt ชนิด quasistatic meter
- 3.2.20 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบลูกบิด
- 3.2.21 เครื่องขัดสาร (Grinder – polisher)
- 3.2.22 เครื่องดีพีเฟอเรนเชียล เทอร์มอล อนุไลซิส (Differential thermal analysis, DTA) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น DTA 7
- 3.2.23 เครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักโดยใช้ความร้อน (Thermogravimetric analysis; TGA) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer
- 3.2.24 เครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X – ray diffractometer, XRD) ผลิตโดยบริษัท Siemens รุ่น D8 Advance
- 3.2.25 เครื่อง LCR meter ผลิตโดยบริษัท Hewlett–Packard Inc. รุ่น HP-4284
- 3.2.26 เครื่องวัดฮีสเทอรีซิส ผลิตโดยบริษัท Radiant Technologies, Inc. รุ่น RT6000HVA

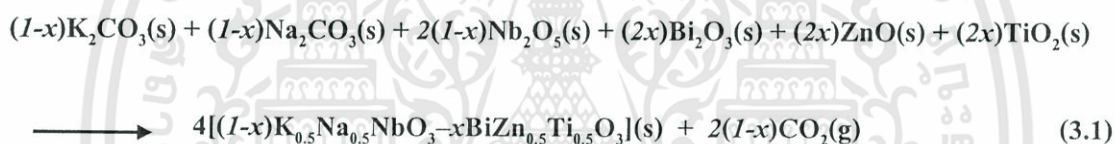
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.2.27 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) LEO รุ่น LEO 1455 VP
- 3.2.28 ตู้อบสารอุณหภูมิประมาณ 200 °C ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
- 3.2.29 เตาเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง 1200 °C ผลิตโดยบริษัท Nabertherm
- 3.2.30 เครื่องอัลตราโซนิกส์ ผลิตโดยบริษัท Fight
- 3.2.31 เครื่องคิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง คลอโรรีมิเตอร์ ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer

### 3.3 กระบวนการเตรียมผงผลึก KNN – BZT

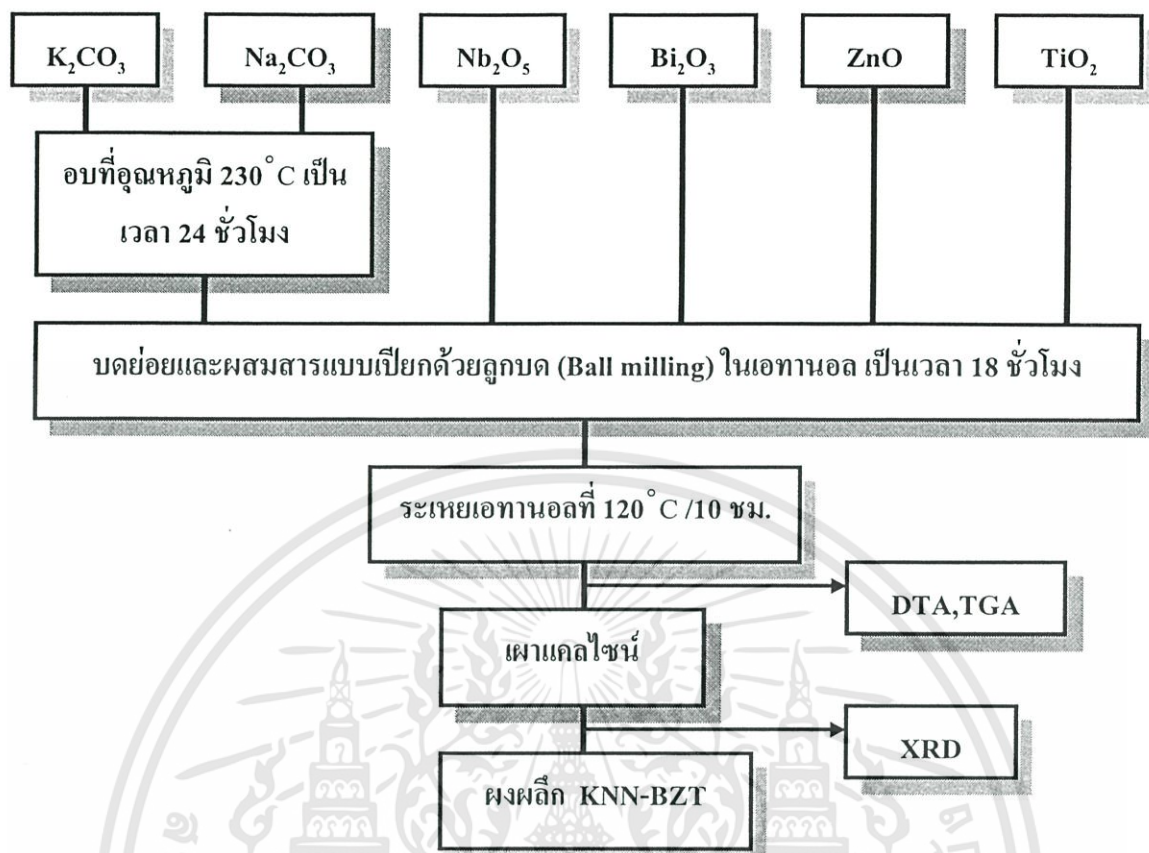
#### 3.3.1 การเตรียมผงผลึกด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

ทำการเตรียมผงผลึก  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  โดยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) แสดงดังรูปที่ 3.1 จากสารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูง ได้แก่  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  และ  $\text{TiO}_2$  โดยอาศัยสมการเคมีที่ 3.1 ดังนี้

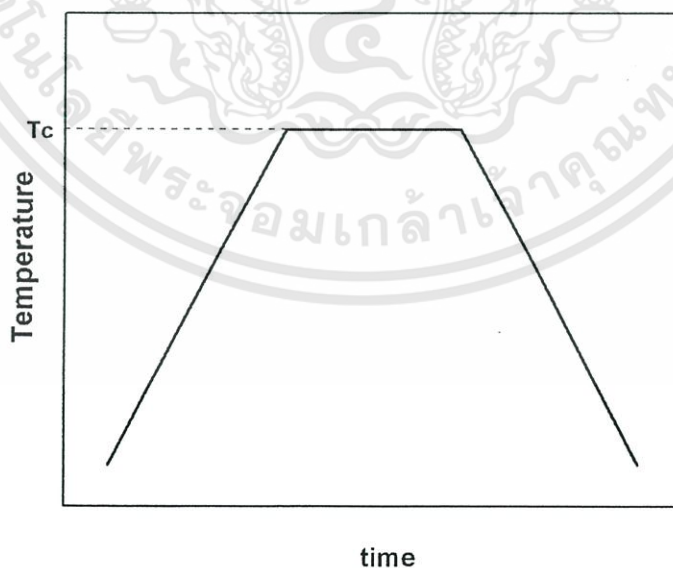


เมื่อ  $x$  คือสัดส่วนโดยโมล ซึ่งมีค่า 0.10 0.20 และ 0.30

เนื่องจากสาร  $\text{K}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  เป็นสารที่สามารถดูดความชื้นและอยู่ในรูปของไฮเดรตเฟส (Hydrate phase) ดังนั้นก่อนนำไปใช้ จะต้องนำไปอบที่อุณหภูมิ 230 °C เป็นเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปใช้ในการเตรียมสารต่อไป เริ่มการเตรียมจากการชั่งสารตั้งต้นตามสัดส่วนที่ต้องการ ดังสมการที่ 3.1 แล้วนำมาใส่ในกระป๋องพลาสติก ที่บรรจุลูกบิด Yttrium stabilized zirconia เติมเอทานอลลงไปเพื่อช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปบดย่อยผสมสารด้วยเครื่องบดย่อยผสมสาร (Ball – milling) เป็นเวลานาน 18 ชั่วโมง ทำให้แห้งด้วยเตาแผ่นให้ความร้อนพร้อมกับกวนผสมสารด้วยแท่งแม่เหล็ก นำไปอบให้แห้งสนิท จากนั้นแบ่งผงผสมประมาณ 1 กรัม เพื่อนำไปทดสอบด้วยเทคนิค DTA และ TGA เพื่อหาช่วงอุณหภูมิในการแคลไซน์ต่อไป ผงผสมที่เหลือมาแบ่งใส่ในถ้วยอลูมินา ปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิที่ได้จากการวิเคราะห์ DTA และ TGA เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 20 °C/min โดยอาศัยแผนผังการแคลไซน์ดังแสดงในรูปที่ 3.2 จากนั้นนำผงที่ได้ไปตรวจสอบชนิดของเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ต่อไป



รูปที่ 3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผงผลึก KNN – BZT โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)



รูปที่ 3.2 แผนผังแสดงการเผาแคลไซต์ ( $T_c$  คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซต์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

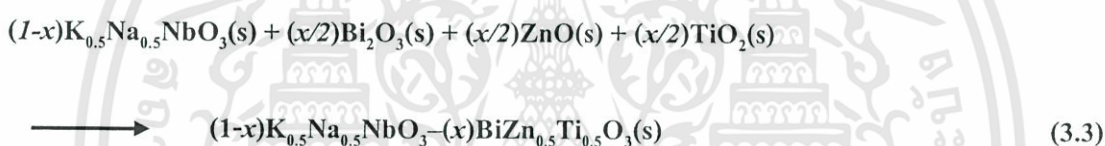
### 3.3.2 การเตรียมผงผลึกด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน

ได้ทำการเตรียมผง  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  ด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอนแสดงดังรูปที่ 3.3 โดยเริ่มจากการเตรียมผง KNN ก่อน โดยอาศัยสมการที่ 3.2



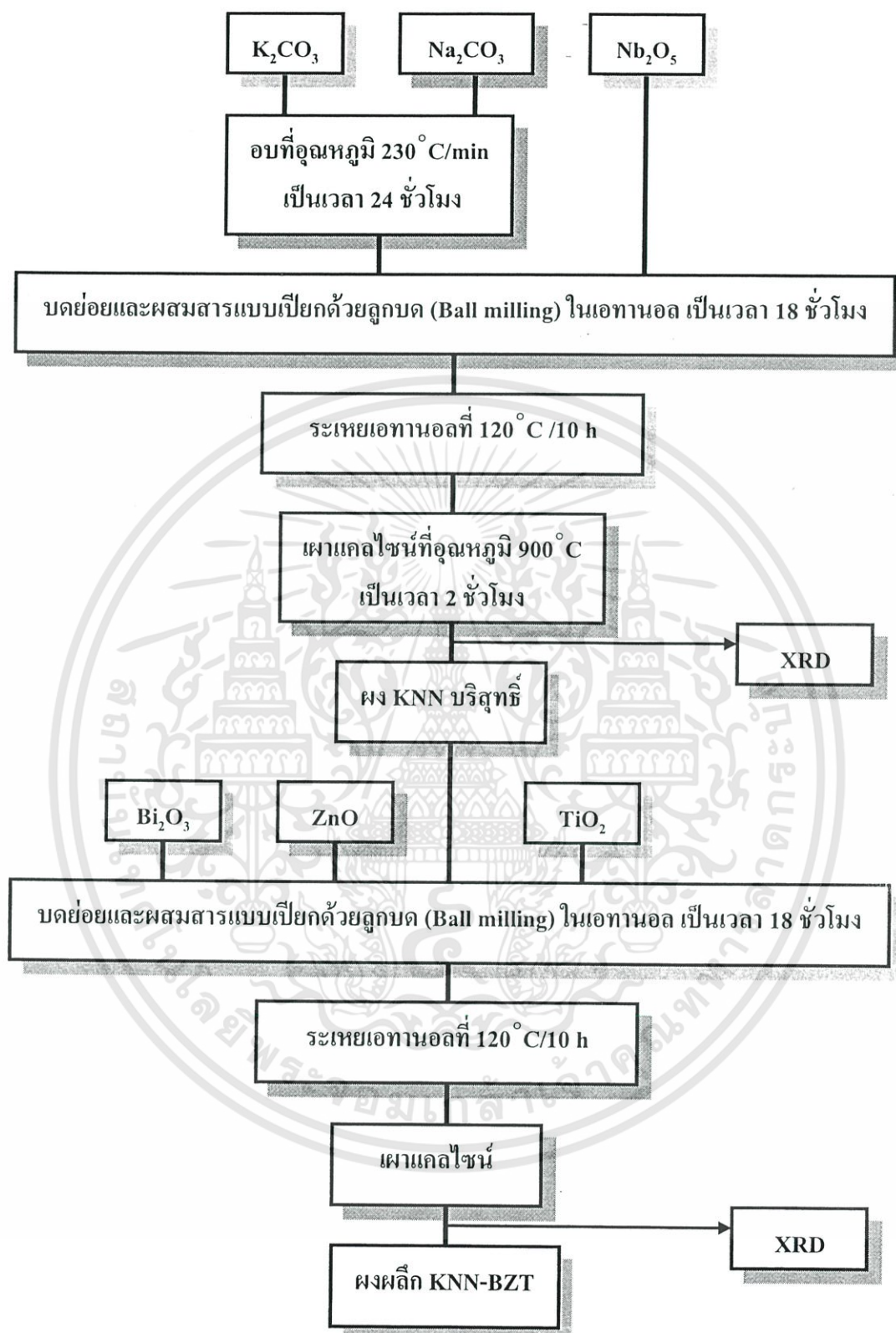
การเตรียมผง KNN จะทำโดยอาศัยวิธีการเช่นเดียวกับการเตรียมผงด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งดังที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ 3.3.1 จากนั้นนำผงที่ผ่านการผสมแล้วมาใส่ลงในถ้วยอลูมินา เพื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  โดยอาศัยแผนผังการแคลไซน์ดังแสดงในรูปที่ 3.2 จากนั้นนำผงที่ได้ไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เพื่อยืนยันการเกิดของเฟสเพอโรฟสไกต์อย่างสมบูรณ์

จากนั้นนำผง KNN บริสุทธิ์ที่เตรียมได้มาผสมกับ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  และ  $\text{TiO}_2$  เพื่อเตรียมเป็นผง  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  โดยที่  $x$  มีค่าเป็น 0.1 0.2 และ 0.3 โดยอาศัยสมการที่ 3.3



การเตรียมผง KNN - BZT จะทำโดยอาศัยวิธีการเช่นเดียวกับการเตรียมผงด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบทั่วไป ดังที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ 3.3.1 จากนั้นจึงนำผงที่ผ่านการผสมแล้วมาใส่ลงในถ้วยอลูมินา ปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $850^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง อัตราการเพิ่ม/ลดอุณหภูมิ  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  โดยอาศัยแผนผังการแคลไซน์ดังแสดงในรูปที่ 3.2 จากนั้นนำผงที่ได้ไปตรวจสอบชนิดของเฟส ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ต่อไป

ทำการศึกษาเปรียบเทียบเทคนิคการเตรียมและปัจจัยที่เหมาะสม ในการสังเคราะห์ผงผลึกที่มีความบริสุทธิ์สูง หลังจากนั้น นำเอาเทคนิคและเงื่อนไขที่ดีที่สุด มาใช้ในการสังเคราะห์ผงผลึก  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  โดยที่  $x$  มีค่าเป็น 0.005 0.010 0.015 0.020 0.025 0.030 0.050 0.100 0.150 0.200 0.250 และ 0.300 ต่อไป

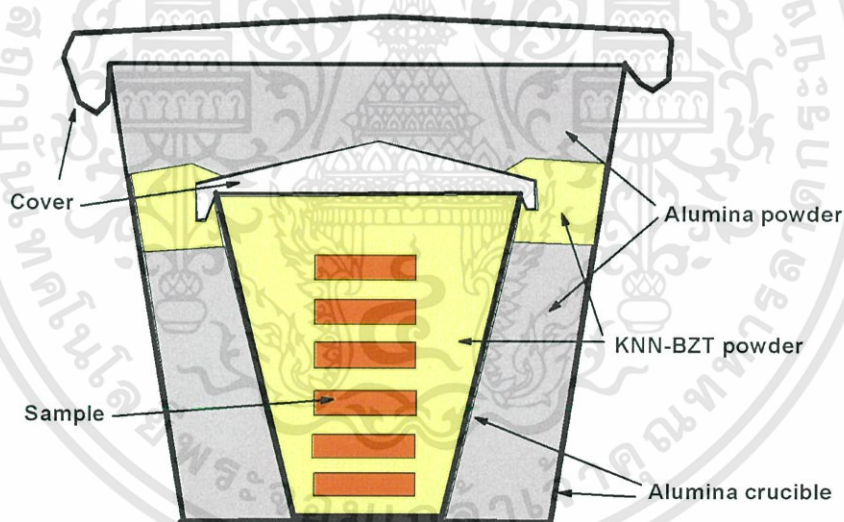


รูปที่ 3.3 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผง KNN – BZT โดยวิธีมีกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน (Two stage mixed oxide)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

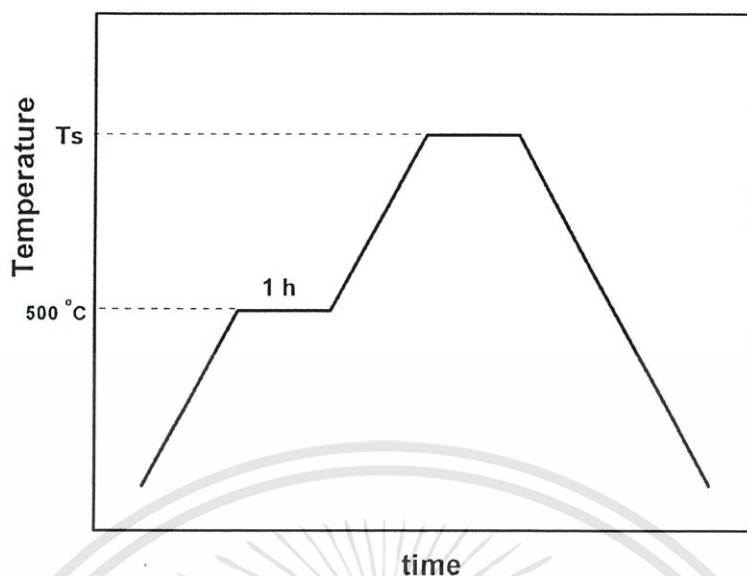
### 3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิกซ์

ได้ทำการเตรียมเซรามิกซ์โดยการนำผงที่เตรียมได้ครั้งละประมาณ 1.5 กรัม มาทำการอัดขึ้นรูป (Pressing) โดยใช้ PVA ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักเป็นตัวประสาน (Binder) เพื่อให้ผงเกาะกันได้ดีขึ้น โดยขึ้นรูปให้ชิ้นงานให้มีลักษณะกลม (Disc) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร ทำการอัดในแม่พิมพ์โลหะด้วยเครื่องอัดในระบบไฮดรอลิกด้วยความดัน 3 ตัน เป็นเวลา 1 นาที เมื่อได้ชิ้นงานที่อัดขึ้นรูปแล้ว (Green body) นำไปทำการเผาซินเตอร์แบบทั่วไปโดยใช้ถ้วยอลูมินาแบบสองชั้น (Double crucibles) โดยนำเอาชิ้นงานมาจัดเรียงในถ้วยอลูมินาขนาดเล็ก จากนั้นทำการกลบชิ้นงานด้วยผง KNN - BZT จากนั้นปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปใส่ถ้วยอลูมินาขนาดใหญ่แล้วกลบทับด้วยผงอลูมินา โดยบริเวณรอยต่อระหว่างถ้วยกับฝาของถ้วยอลูมินาขนาดเล็กให้กลบด้วยผง KNN - BZT อีกครั้งหนึ่ง เพื่อควบคุมบรรยากาศในการเผาและป้องกันการระเหยของสารออกจากชิ้นงานในระหว่างที่ทำการเผาให้มากที่สุด จากนั้นกลบด้วยผงอลูมินาให้เต็มถ้วยอลูมินาขนาดใหญ่ ปิดฝาให้สนิท ดังรูปที่ 3.4 จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆต่อไป



รูปที่ 3.4 การจัดเรียงชิ้นงานในถ้วยอลูมินาแบบสองชั้น (double crucibles)

ในกระบวนการเผาซินเตอร์ของเซรามิกซ์ จะต้องทำการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ  $500^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อัตราเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ก่อน เพื่อกำจัด PVA ออกไป จากนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นต่อไปจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการเผาซินเตอร์ โดยทำการเผาแซ่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  แสดงดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แผนผังแสดงการเผาซินเตอร์ ( $T_s$  คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์)

### 3.5 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน [37]

ได้ทำการทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมสารตั้งต้น ที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ ซึ่งมีประโยชน์ในการหาช่วงของอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าเป็นสารตัวอย่างที่ไม่ทราบมาก่อน ข้อมูลที่ได้จะช่วยเพิ่มข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับช่วงอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร ซึ่งจะช่วยให้สามารถเลือกช่วงอุณหภูมิในการแคลไซน์ให้แคบลงได้ สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมที่ยังไม่ผ่านการแคลไซน์ ด้วยเครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักโดยใช้ความร้อน (TGA) และ ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอานาไลซิส (DTA) โดยใช้สภาวะในการวิเคราะห์ดังนี้

ช่วงอุณหภูมิในการวิเคราะห์	50 – 1300 °C
อัตราการขึ้นของอุณหภูมิ	10 °C
ปริมาณของสารตัวอย่าง	20 – 30 mg
บรรยากาศที่ใช้ในการวิเคราะห์	ก๊าซไนโตรเจน (N <sub>2</sub> )
อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน	20 mL/min

#### 3.5.1 วิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักโดยใช้ความร้อน (TGA)

เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดน้ำหนักของสารตัวอย่าง เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทุกช่วงอุณหภูมิ การทดลอง จะทำในระบบปิด เครื่องจะประกอบด้วยเตาเผา (Furnace) ที่มีโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Programmer) ควบคุมบรรยากาศ ความดัน และมีระบบการชั่งน้ำหนักเข้ามาประกอบ TGA เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของวัสดุ เป็นกลุ่มเทคนิคที่จำเป็น

สำหรับการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัสดุต่าง ๆ เช่น โพลีเมอร์ สารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ เซรามิกซ์ โลหะ และวัสดุทั่วไปอื่น ๆ การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน เป็นการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติ ทางกายภาพหรือทางเคมีของวัสดุที่ขึ้นกับอุณหภูมิและเวลา ผลการวิเคราะห์จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับ สมบัติทางความร้อน เสถียรภาพต่อความร้อน เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และลักษณะการผ่านกระบวนการทางความร้อนของวัสดุ โดยทำการศึกษาน้ำหนักที่หายไปเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ความร้อนที่วัสดุดูดหรือคาย เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือเวลา และการเปลี่ยนแปลงขนาดของวัสดุ ขึ้นงานภายใต้การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือเวลา

### 3.5.2 วิธีดีฟเฟอร์เรนเชียลเทอร์มอลอนาไลซิส (DTA)

เมื่อมีการเกิดปฏิกิริยาเคมี การเปลี่ยนเฟส หรือการเปลี่ยนสถานะของสาร จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนเกิดขึ้นสามารถตรวจสอบได้โดยวิธี DTA เมื่อพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาในสมการที่ 3.1 และ 3.2 พบว่า ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นนั้น สารตั้งต้นจะต้องดูดพลังงานเข้าไปเพื่อสลายพันธะระหว่างแกทไอออนกับแอนไอออน เมื่อมีการดูดพลังงานจะทำให้สารมีอุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่าสารอ้างอิง ทำให้สังเกตผลต่างของอุณหภูมิที่ได้ เรียกว่า Exothermic peak และเมื่อสารทำปฏิกิริยากันเสร็จสมบูรณ์ สารตัวอย่างจะมีการคายพลังงานออกมา (Endothermic peak)

### 3.6 การตรวจสอบพฤติกรรมเกิดการเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

นำสารตัวอย่างที่ได้จากการเผาแคลไซน์และการเผาซินเตอร์ ไปทำการศึกษาพฤติกรรมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer หรือ XRD) ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยปกติผลึกจะมีลักษณะการเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้น ๆ ซึ่งลักษณะการเรียงตัวนี้จะแตกต่างกันไปในผลึกแต่ละชนิด ซึ่งเป็นค่าเฉพาะตัว เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผลึกจะทำให้เกิดการกระเจิงของรังสีเอกซ์จากชุดระนาบเหล่านี้ โดยเป็นไปตามกฎของแบรค (Bragg's law) ซึ่งจะสามารถหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ โดยอาศัยสมการที่ 3.8

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.8)$$

เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก  $hkl$   
 $\theta$  คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$n$  คือ เลขจำนวนเต็มใดๆ ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ได้จากเป้าทองแดงมีค่า  $1.54056 \text{ \AA}$

ในงานวิจัยนี้ ได้ใช้สภาวะในการวิเคราะห์ดังนี้

อุณหภูมิในการวิเคราะห์	$25^{\circ}\text{C}$
มุม $2\theta$ เริ่มต้น - สิ้นสุด	$20^{\circ} - 80^{\circ}$
Step size	$0.02^{\circ}$
Time step	1 sec

ข้อมูลที่ได้จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สามารถนำมาใช้หาค่าประกอบทางเคมี หรือ โครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้ นอกจากนั้นยังสามารถทำการคำนวณหาปริมาณของเฟสหลักซึ่ง มีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์ที่เกิดขึ้นในเชิงเปรียบเทียบกับเฟสแปลกพลอม (Pyrochlore) โดยอาศัยสมการที่ 3.9 [17]

$$\text{ปริมาณของเฟสหลัก (\%wt)} = \frac{I_{\text{perov.}} \times 100}{I_{\text{perov.}} + I_{\text{pyro.}}} \quad (3.9)$$

เมื่อ  $I_{\text{perov.}}$  คือ ความเข้มสูงสุดของพีค XRD ของเฟสเพอโรฟสไกต์  
 $I_{\text{pyro.}}$  คือ ความเข้มสูงสุดของพีค XRD ของเฟสแปลกพลอม

### 3.7 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ

#### 3.7.1 การหาค่าความหนาแน่น (Density หรือ $\delta$ ) และค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%TD)

ทำการหาค่าความหนาแน่นของเซรามิกซ์ที่เตรียมได้ โดยอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีส ที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลว จะมีแรงพยุงที่เกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับน้ำหนักของๆเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการทำโดยนำเซรามิกซ์ที่เตรียมได้นามาดมในน้ำกลั่น โดยให้น้ำกลั่นท่วมเม็ดเซรามิกซ์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อให้ น้ำเข้าไปแทนที่อากาศที่อยู่ในรูพรุนของเม็ดเซรามิกซ์ จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง แล้วทำการชั่งน้ำหนักเม็ดเซรามิกซ์ที่อิมมersion โดยการแทนที่ของน้ำ เป็น  $W_1$  จากนั้นนำเม็ดเซรามิกซ์ไปอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ  $120^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปชั่งน้ำหนักในอากาศเป็น  $W_2$  แล้วจึง ทำการคำนวณหาค่าความหนาแน่นดังสมการที่ 3.10 [38]

$$\rho = \frac{w_2 \cdot \rho_1}{w_2 - w_1} \quad (3.10)$$

- เมื่อ  $\rho$  คือ ความหนาแน่นของเซรามิกซ์ ( $\text{g/cm}^3$ )  
 $w_1$  คือ น้ำหนักของเซรามิกซ์ที่ชั่งได้ในน้ำ (g)  
 $w_2$  คือ น้ำหนักของเซรามิกซ์ที่ชั่งได้ในน้ำ (g)  
 $\rho_1$  คือ ความหนาแน่นของน้ำ ณ อุณหภูมิที่วัด ( $\text{g/cm}^3$ )

นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ได้จากสมการที่ 3.11

$$\%TD = \frac{\rho}{\rho_{TD}} \times 100 \quad (3.11)$$

- เมื่อ  $\%TD$  คือ เปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี  
 $\rho$  คือ ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง ( $\text{g/cm}^3$ )  
 $\rho_{TD}$  คือ ความหนาแน่นของสารตัวอย่างตามทฤษฎี ( $\text{g/cm}^3$ )

### 3.7.2 การหาค่าการหดตัวของเซรามิกซ์หลังการเผาซินเตอร์ (Firing shrinkage)

หลังจากทำการเผาซินเตอร์เซรามิกซ์ แล้วนำชิ้นงานมาตรวจวัดการหดตัวของเซรามิกซ์ หลังเผาในรูปแบบของการหดตัวเชิงปริมาตร (Volume Shrinkage) โดยคำนวณหาจากปริมาตรของชิ้นงานก่อนและหลังการเผาซินเตอร์โดยอาศัยสมการที่ 3.12

$$V = \pi r^2 \times d \quad (3.12)$$

- เมื่อ  $V$  คือ ปริมาตรของเม็ดเซรามิกซ์ ( $\text{cm}^3$ )  
 $r$  คือ รัศมีของเม็ดเซรามิกซ์ (cm)  
 $d$  คือ ความหนาของเม็ดเซรามิกซ์ (cm)

แล้วจึงนำปริมาตรหลังการเผาซินเตอร์ ( $V_2$ ) มาเปรียบเทียบกับปริมาตรก่อนการเผาซินเตอร์ ( $V_1$ ) เพื่อคำนวณหาร้อยละการหดตัวของเซรามิกซ์ โดยอาศัยสมการที่ 3.13

$$s = \frac{(V_1 - V_2)}{V_1} \times 100 \quad (3.13)$$

เมื่อ  $s$  คือ ร้อยละการหดตัวของเซรามิกซ์

$V_1, V_2$  คือ ปริมาตรก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ ตามลำดับ

### 3.8 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

ทำการตรวจวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิกซ์ที่เตรียมได้เทียบกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและความถี่ โดยนำเซรามิกซ์ที่ต้องการทดสอบมาทำการขัดให้เรียบและขนานกันทั้งสองหน้าโดยใช้เครื่องขัดสาร (Grinder – polisher) ที่มีกระดาษทรายเบอร์ 600, 800 และ 1000 ตามลำดับ เซรามิกซ์ที่ได้มีความหนาประมาณ 1.5 มิลลิเมตร ทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิกส์ เป็นเวลา 30 นาที นำมาอบไล่ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง วัดความหนา เส้นผ่านศูนย์กลางและพื้นที่หน้าตัดของเซรามิกซ์ที่ผ่านการขัด แล้วจึงนำมาทำขั้วไฟฟ้า (Electrode) โดยใช้กาวเงินชนิดเผาที่ผิวหน้าของเซรามิกซ์ทั้งสองด้านและนำไปเผาที่อุณหภูมิ  $550^\circ\text{C}$  เป็นเวลานาน 15 นาที ด้วยอัตราการเพิ่ม/ลดอุณหภูมิ  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  เพื่อให้กาวเงินแห้งและติดกับผิวเซรามิกซ์ได้ดีขึ้น จากนั้นนำไปวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR meter ที่ช่วงอุณหภูมิ  $-150 - 500^\circ\text{C}$  ที่ความถี่ 0.1 1 10 และ 100 kHz แล้วนำค่าความจุไฟฟ้าที่ได้มาคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกโดยอาศัยสมการ 3.14

$$\epsilon_r = \frac{dC}{\epsilon_0 A} \quad (3.14)$$

เมื่อ  $\epsilon_r$  คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( Dielectric constant) ของสารตัวอย่าง

$d$  คือ ความหนาของสารตัวอย่าง

$\epsilon_0$  คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในสุญญากาศ (มีค่า  $8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ )

$A$  คือ พื้นที่ของขั้วไฟฟ้าของสารตัวอย่าง

$C$  คือ ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ของสารตัวอย่าง

### 3.9 การตรวจสอบสัญญาณวิทยาของผงผลึกและเซรามิกซ์

ทำการศึกษาการพัฒนาการของเกรน และสัญญาณวิทยาของผงผลึกและเซรามิกซ์บริเวณรอยแตกหักภายในของเซรามิกซ์ เพื่อหาความสัมพันธ์กับพฤติกรรมทางไฟฟ้าของเซรามิกซ์ที่เตรียมได้ โดยการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope หรือ SEM) โดยการนำเซรามิกซ์มาทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำมาอบเพื่อไล่ความชื้นในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำผงและเซรามิกซ์ไปเคลือบด้วยทองด้วยวิธีการเคลือบ (Sputtering) แล้วนำไปถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยใช้กำลังขยายในช่วง 5,000 – 20,000 เท่า



## บทที่ 4

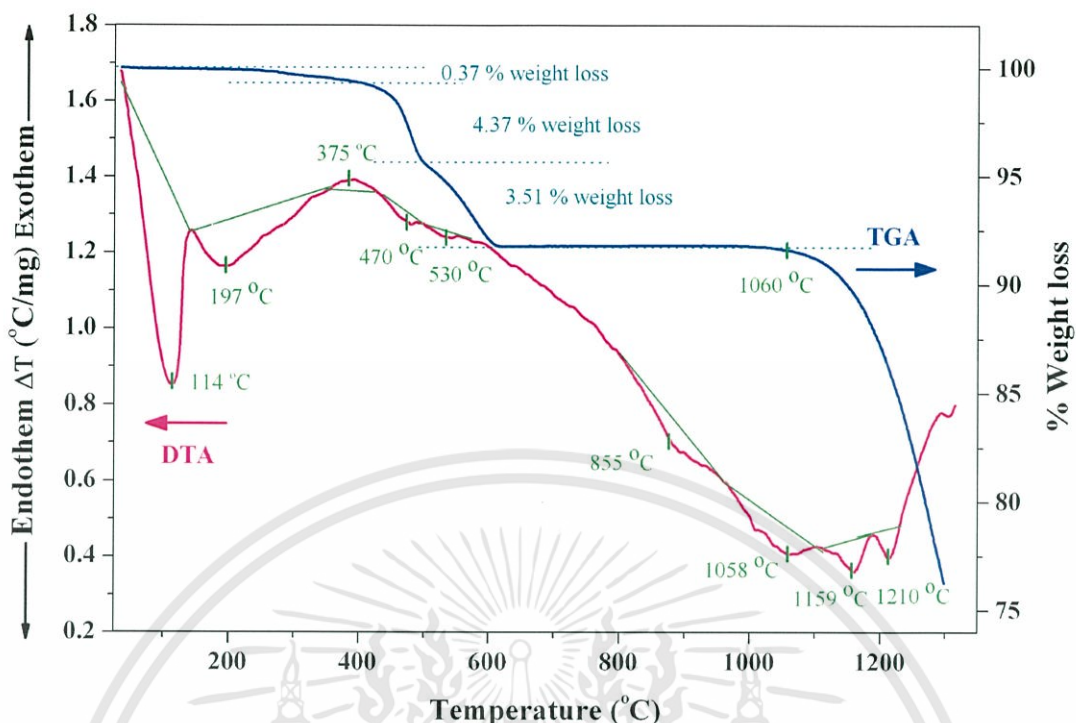
### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

สำหรับในบทนี้จะนำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการสังเคราะห์ผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต – บิสมัทซิงค์ไททาเนต ( $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - BiZn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  หรือ KNN – BZT) ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) และการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน (Two stage mixed oxide) ทำการเปรียบเทียบผลการทดลองที่เตรียมได้ทั้งสองเทคนิคและทำการเลือกเทคนิคที่ดีที่สุดเพื่อนำไปสังเคราะห์ผงผลึก KNN – BZT ต่อไป นำผงผลึกที่ได้ไปทำการเตรียมเซรามิกซ์ด้วยเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบทั่วไปโดยใช้ครุชชีเบลแบบสองชั้น (Double crucibles) และทำการศึกษาหาเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการเตรียมเซรามิกซ์ให้ได้ความหนาแน่นสูง หลังจากนั้นนำเซรามิกซ์ที่ได้ไปตรวจสอบทางกายภาพโดยการวัดความหนาแน่น การหดตัวเชิงปริมาตรและสัญญาณวิทยา ตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ การเปลี่ยนเฟสและสมบัติไดอิเล็กทริกต่อไป

#### 4.1 ผลของการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ KNN – BZT ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

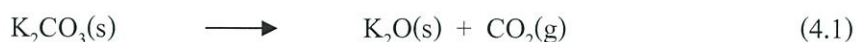
##### 4.1.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมของสารตั้งต้น

หลังจากทำการบดย่อยผสมสาร (Ball – Milling) เป็นเวลา 18 ชั่วโมงและระเหยเอทานอลออกจนได้ผงผสมของสารตั้งต้น ( $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $ZnO$  และ  $TiO_2$ ) นำผงผสมที่ได้ไปตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนเพื่อกำหนดช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์นี้ทำให้เกิดโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่สมบูรณ์ต่อไป โดยผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน (TG – DTA) ของผงผสม 0.8KNN – 0.2BZT ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยได้ทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิ  $25^{\circ}C - 1300^{\circ}C$  ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ  $10^{\circ}C/min$  แสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 การสลายตัวด้วยความร้อน (TG – DTA) ของผงผสมของ 0.8KNN-0.2BZT ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

จากกราฟของ DTA แสดงให้เห็นถึงพีคของการดูดพลังงาน (Endothermic peak) ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 114 °C พบว่าเป็นการระเหยออกของโมเลกุลของน้ำที่อยู่ในผงผสม และในช่วงอุณหภูมิประมาณ 197 °C พบว่าเป็นการระเหยออกของโมเลกุลของน้ำที่สลายตัวออกจากโมเลกุลของสารตั้งต้นในกลุ่มของอัลคาไลคาร์บอเนต ( $K_2CO_3$  และ  $Na_2CO_3$ ) ซึ่งอยู่ในรูปของ ไฮเดรตเฟส (Hydrate phase) [39] นอกจากนี้ยังสามารถพบพีคการคายพลังงาน (Exothermic peak) ในช่วงอุณหภูมิ 360-390 °C พบว่าเป็นการสลายตัวของสารอินทรีย์ที่เกิดการปนเปื้อนจากกระบวนการบดย่อยผสมสาร [40] ซึ่งสอดคล้องกับการลดลงของน้ำหนักสารในกราฟ TGA ในช่วงอุณหภูมิ 25 – 390 °C มีค่าเท่ากับ 0.37% นอกจากนี้ยังสามารถตรวจพบการลดลงของน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 430 – 500 °C และ 500 – 600 °C มีค่าเท่ากับ 4.37% และ 3.51% ทั้งนี้เกิดจากการสลายตัวของสาร  $K_2CO_3$  และ  $Na_2CO_3$  ตามลำดับ ไปเป็นสารประกอบออกไซด์ ( $K_2O$  และ  $Na_2O$ ) และคาร์บอนไดออกไซด์ ( $CO_2$ ) ดังสมการที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ

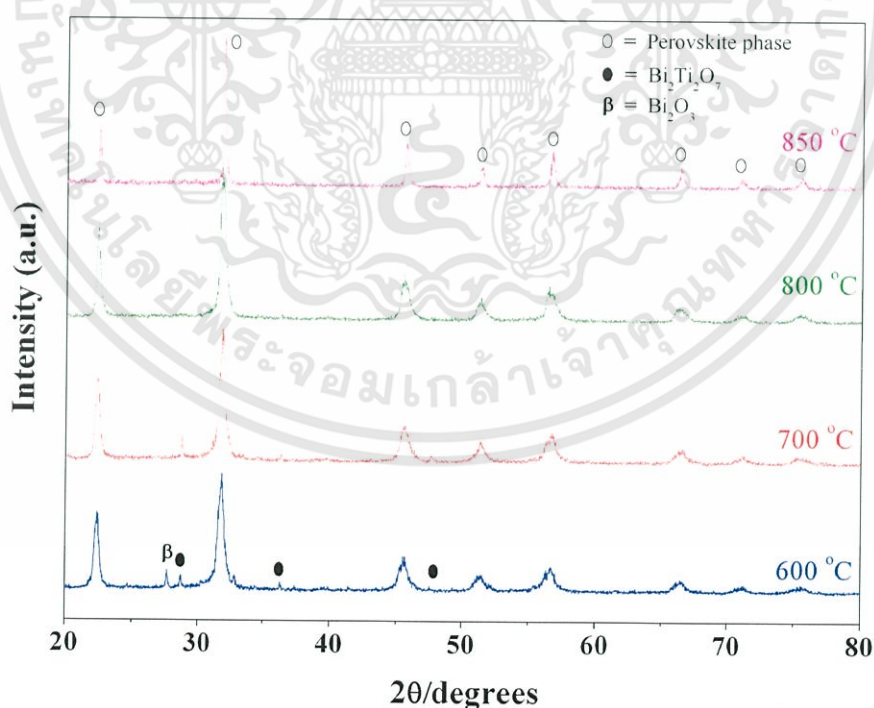


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้กราฟ DTA ยังสามารถตรวจพบพีคของการดูดพลังงานในช่วงอุณหภูมิ 800 – 850°C ทั้งนี้พลังงานดังกล่าวอาจจะถูกนำไปใช้ในการจัดเรียงตัวเกิดเป็นโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เกิดขึ้น เนื่องจากไม่พบการลดลงของน้ำหนักในกราฟ TGA จากข้อมูลที่ได้สามารถนำไปกำหนดช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ในช่วง 600 – 850°C ต่อไป นอกจากนี้ จากกราฟ TGA ยังพบว่า ที่อุณหภูมิมากกว่า 1060°C เกิดการลดลงของน้ำหนักสารเป็นอย่างมาก ซึ่งเป็นการสลายตัวของสารบางชนิดออกจากสารตั้งต้น จากข้อมูลชี้ให้เห็นว่า สามารถทำการเผาซินเตอร์เซรามิกซ์ได้ไม่เกิน 1060°C

#### 4.1.2 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

จากผลการทดสอบพฤติกรรมทางความร้อน (TG – DTA) ของผงผสมสามารถกำหนดช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์สารในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  เมื่อ  $x = 0.1, 0.2$  และ  $0.3$  ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ในช่วงอุณหภูมิ 600 – 850°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 20°C/min ตามแผนผังการเผาแคลไซน์ที่แสดงดังรูป 3.2 นำผงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์ไปตรวจสอบการพัฒนารูปของเฟสและชนิดของเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เพื่อหาเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมในการเกิดเฟสบริสุทธิ์เพอโรฟสไกต์ของผงผลึกในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  ต่อไป

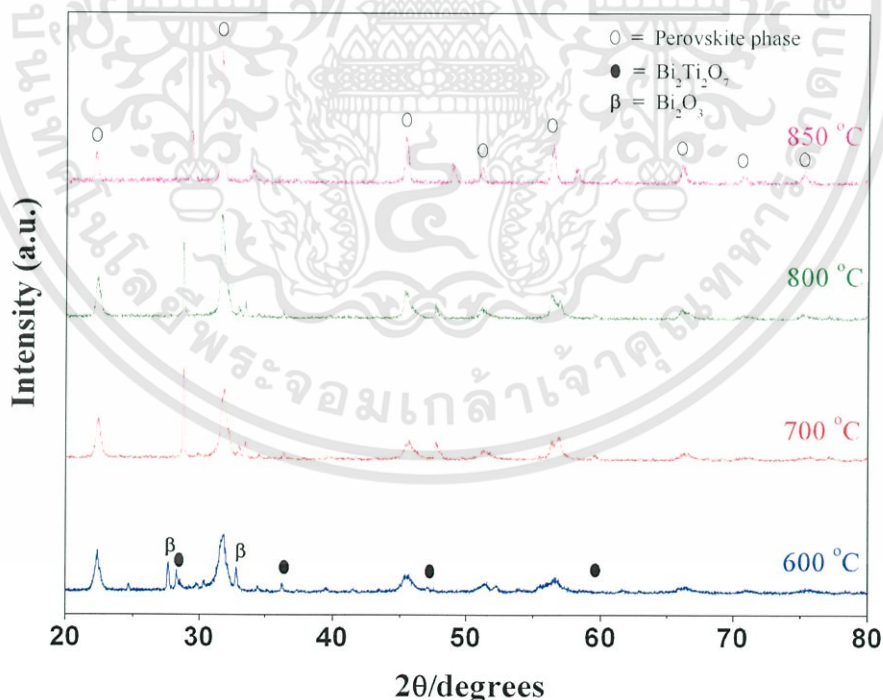


รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก 0.9KNN – 0.1BZT ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

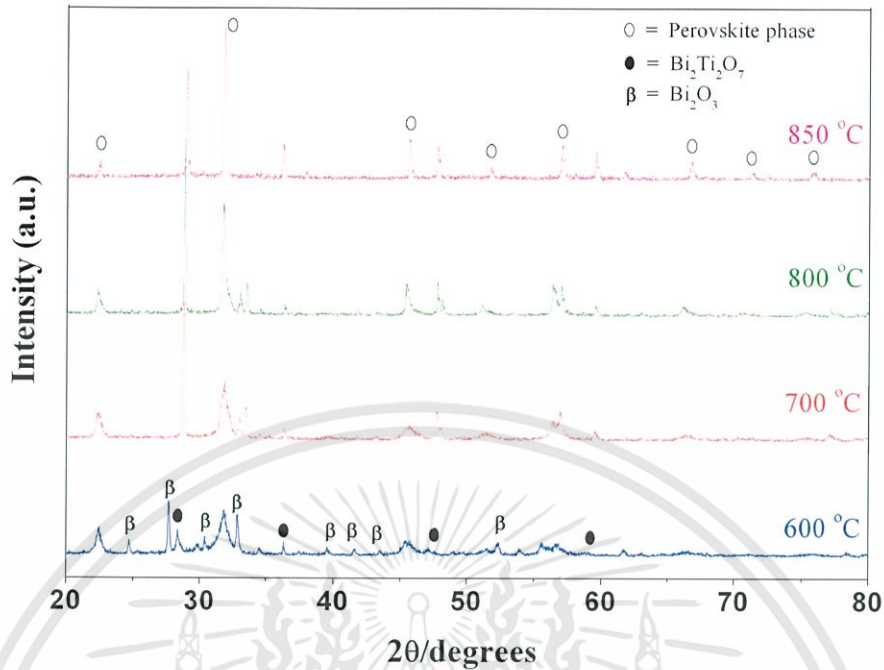
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $0.9\text{KNN} - 0.1\text{BZT}$  ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เมื่อพิจารณา พบว่า ที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}\text{C}$  เริ่มมีการพัฒนาการของเฟสเพอรอฟสไกต์ของ  $\text{KNN} - \text{BZT}$  เกิดขึ้น โดยสังเกตจากพีคที่มีค่า  $2\theta$  เท่ากับ 22.43 31.74 45.46 51.34 56.73 66.53 71.10 และ  $75.51$  (โดยเทียบเคียงกับ  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ; JCPDS file no. 32-0822) สำหรับในการจัดเรียงตัวของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ในช่วงแรก (อุณหภูมิประมาณ  $600^{\circ}\text{C}$ ) นอกจากนี้ ยังตรวจพบเฟสของบิสมาทออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; JCPDS file no. 76 - 1730) โดยมีค่า  $2\theta$  เท่ากับ 27.66 และเฟสไพโรคลอรัของบิสมาทไททานเนต ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ; JCPDS file no. 32 - 0118) โดยมีค่า  $2\theta$  เท่ากับ 28.80 36.31 และ  $47.75$  ซึ่งมีโครงสร้างเป็นคิวบิก (Space group;  $Fd3m$ ) มีเลขทิกซพารามิเตอร์เท่ากับ 20.68 พิกโตเมตร อย่างไรก็ตาม เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มเป็น  $700^{\circ}\text{C}$  ปริมาณของ  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ลดลง ทั้งนี้เนื่องจาก  $\text{Bi}^{3+}$  สามารถเข้าไปแทนที่  $\text{K}^+$  และ  $\text{Na}^+$  ในตำแหน่ง A-site และ  $\text{Zn}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  สามารถเข้าไปแทนที่  $\text{Nb}^{5+}$  ในตำแหน่ง B-site ในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ได้มากขึ้น ที่อุณหภูมิ  $800^{\circ}\text{C}$  ไม่พบเฟสไพโรคลอรัของ  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ซึ่งให้เห็นถึงการแพร่เข้าไปเกิดเป็นสารละลายของแข็งของ  $\text{KNN} - \text{BZT}$  อย่างสมบูรณ์

สำหรับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $0.8\text{KNN} - 0.2\text{BZT}$  และ  $0.7\text{KNN} - 0.3\text{BZT}$  แสดงดังรูปที่ 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ

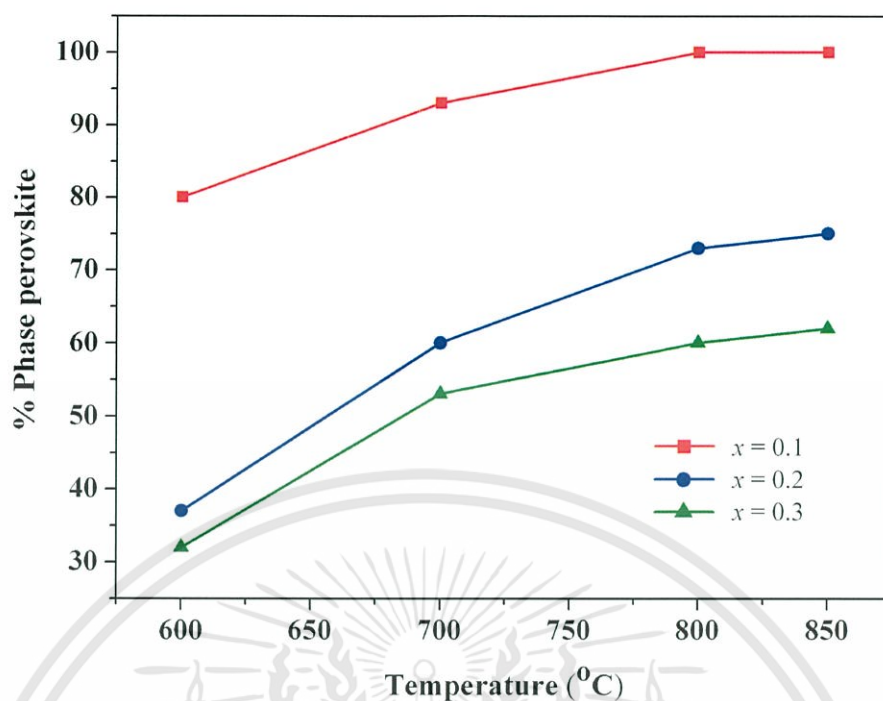


รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $0.8\text{KNN} - 0.2\text{BZT}$  ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก 0.7KNN – 0.3BZT ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิบัติการสถานะของแข็งที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

จากรูปที่ 4.3 – 4.4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก 0.8KNN – 0.2BZT และ 0.7KNN – 0.3BZT ตามลำดับ โดยทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 800 และ 850°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 20°C/min จากรูป ซึ่งให้เห็นว่า ผงผลึก 0.8KNN – 0.2BZT และ 0.7KNN – 0.3BZT มีพฤติกรรมของการพัฒนาการของเฟสเพอรอฟสไกต์ที่เหมือนกันกับ ผงผลึก 0.9KNN – 0.1BZT อย่างไรก็ตาม ไม่สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของเฟสเพอรอฟสไกต์ของ 0.8KNN – 0.2BZT และ 0.7KNN – 0.3BZT ได้ เนื่องจากยังสามารถพบเฟสไพโรคลอรัลของ  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  อยู่ และปริมาณของ  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  เพิ่มขึ้นตามปริมาณของ BZT ที่เจือเข้าไป หลังจากนั้นทำการคำนวณร้อยละของปริมาณเฟสเพอรอฟสไกต์ โดยอาศัยสมการที่ 3.9 ซึ่งใช้ค่าความเข้มพีกที่มีความเข้มสูงสุดของเฟสเพอรอฟสไกต์ ( $2\theta = 31.68$ ) และเฟสไพโรคลอรัลของ  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $2\theta = 28.70$ ) แสดงดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์กับอุณหภูมิที่ทำการเผาเคลือบผงผลึก  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

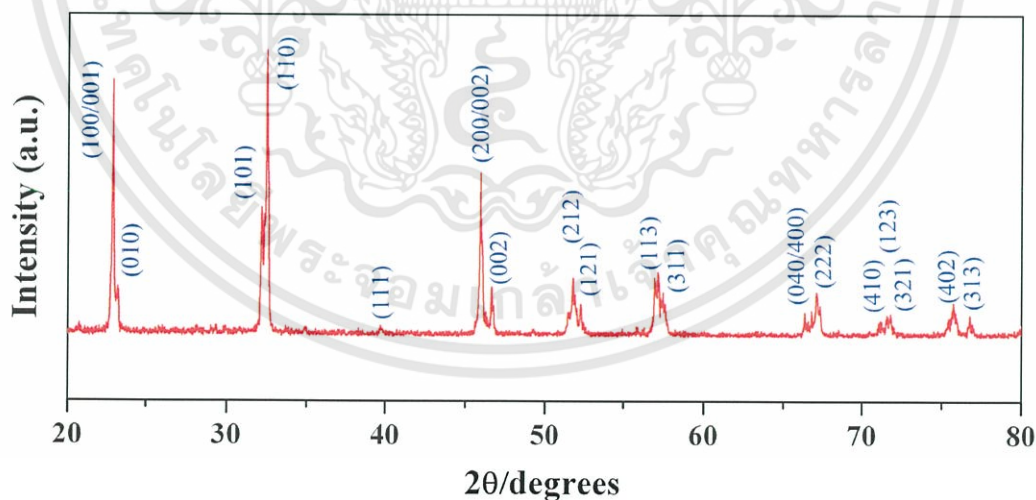
จากรูปที่ 4.5 พบว่า เมื่ออุณหภูมิในการเผาเคลือบสูงขึ้นปริมาณของเฟสเพอโรฟสไกต์จะเพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณเฟสของ  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ลดลง และมีการจัดเรียงตัวเป็นเฟสเพอโรฟสไกต์มากขึ้น สำหรับที่สัดส่วนของสารเป็น  $0.9\text{KNN} - 0.1\text{BZT}$  สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ได้ที่อุณหภูมิในการเผาเคลือบตั้งแต่  $800^\circ\text{C}$  ขึ้นไป อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้นเป็น 20% โมล พบว่า ไม่สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ได้ เนื่องจากยังพบเฟสของ  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  อยู่ และมีปริมาณมากขึ้น ตามปริมาณของ BZT ที่เจือเข้าไป ทั้งนี้เนื่องจาก  $\text{Zn}^{2+}$  มีความสามารถในการจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ได้ยาก เพราะ  $\text{Zn}^{2+}$  มีขนาดใหญ่และธรรมชาติของ  $\text{Zn}^{2+}$  มักจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4 (4 - fold coordination) ดังนั้นเมื่อมีการจัดเรียงตัวในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในตำแหน่ง B-site ซึ่งมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 (6 - fold coordination) จึงเกิดได้ยาก ส่งผลให้ความเสถียรของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ลดลง ทำให้สามารถเตรียมเฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ได้สูงสุดเพียง 10 % โมลของ BZT ที่เจือเข้าไปเท่านั้น ซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกับโครงสร้างเพอโรฟสไกต์อื่นๆ ที่มี  $\text{Zn}^{2+}$  เป็นองค์ประกอบ เช่น  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  [41]  $\text{PbZn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_3$  [42] และ  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$  [43] เป็นต้น ซึ่งพบว่าไม่สามารถเตรียมเฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ของสารเหล่านี้ได้เลย

## 4.2 ผลของการสังเคราะห์สารในระบบ KNN-BZT ด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน

เนื่องจากการเตรียมผงผลึก KNN – BZT ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง สามารถเตรียมเฟสเพอร์อฟสไกต์บริสุทธิ์ได้สูงสุดเพียง 10 โมล% ของ BZT ที่เจือเข้าไป ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้ทำการดัดแปลงกระบวนการเตรียมผงผลึกใหม่ โดยใช้เทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน สำหรับเทคนิคนี้จะทำการเตรียมผงผลึก  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  ขึ้นมาก่อน หลังจากนั้นนำผงผลึกที่ได้มาบดย่อยผสมสารร่วมกับ  $Bi_2O_3$ ,  $ZnO$  และ  $TiO_2$  อีกครั้งหนึ่ง ซึ่งการบดย่อยในครั้งที่สองนี้จะช่วยบดย่อยผสมสารตั้งต้นให้เข้ากันได้ดีขึ้น โดยเฉพาะการลดขนาดของผลึก KNN ให้เล็กลง ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากในแง่ของการลดระยะทางในการแพร่ของ BZT ในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งและทำให้สารมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น หลังจากนั้นนำไปทำการเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้ผงผลึก KNN-BZT ต่อไป

### 4.2.1 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$

สำหรับการเตรียมผงผลึก KNN – BZT ด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน จะเริ่มด้วยการเตรียมผงผลึก KNN ที่มีความบริสุทธิ์สูงขึ้นมาก่อนด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง หลังจากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบเฟสและความบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าแสดงดังรูปที่ 4.6

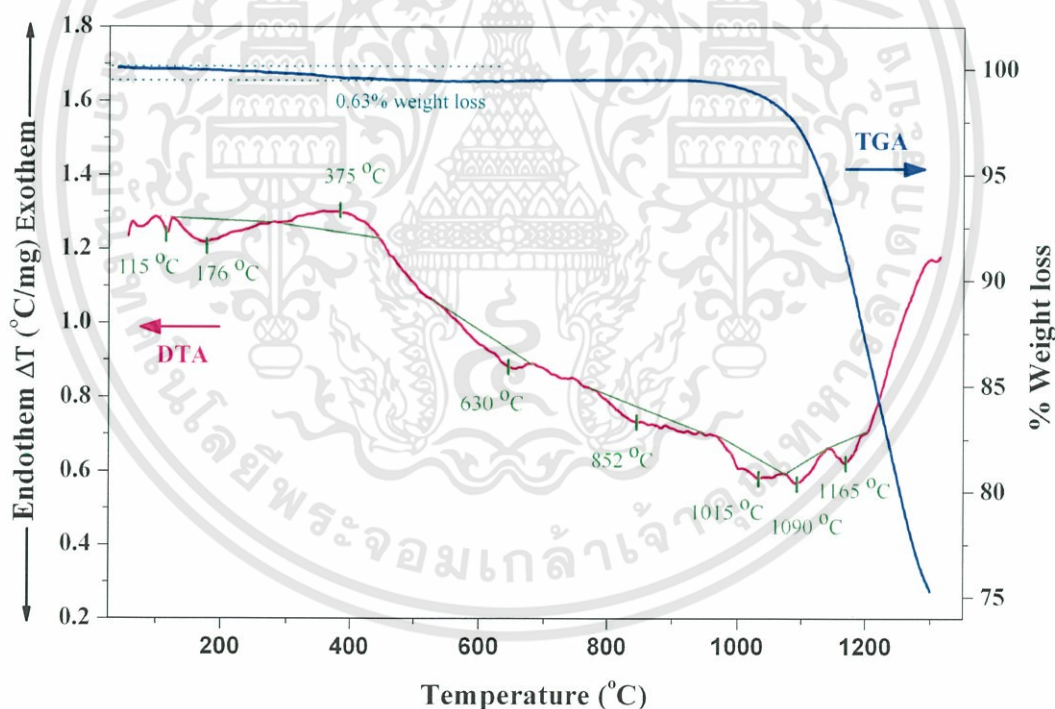


รูปที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$

จากรูปที่ 4.6 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ  $900^{\circ}C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมงอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ  $20^{\circ}C/min$  พบว่า สามารถเตรียมผงผลึกของ KNN ได้ เนื่องจากมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 32-0822 ของสาร  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  ซึ่งมีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์แบบออร์โธโรมบิก โดยมีแลททิซพารามิเตอร์ดังนี้ ( $a = c = 4.05 \text{ \AA}$  และ  $b = 4.05 \text{ \AA}$ ) ยิ่งไปกว่านั้นยังพบว่า ผงผลึก KNN ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากไม่พบพีคของเฟสแปลกปลอมของสารอื่นอยู่เลย

#### 4.2.2 ผลของการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมของสารตั้งต้น

หลังจากที่ได้ผงผลึก KNN ที่มีความบริสุทธิ์สูงแล้ว นำผงผลึกที่ได้นำมาเป็นสารตั้งต้น เพื่อทำการเตรียมเป็นผงผลึก KNN - BZT ต่อไป หลังจากทำการบดย่อยผสมสาร หลังจากนั้นได้นำผงผสมของสารตั้งต้น ( $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ,  $Bi_2O_3$ , ZnO และ  $TiO_2$ ) นำผงผสมที่ได้ไปทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนเพื่อหาช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซต์ต่อไป

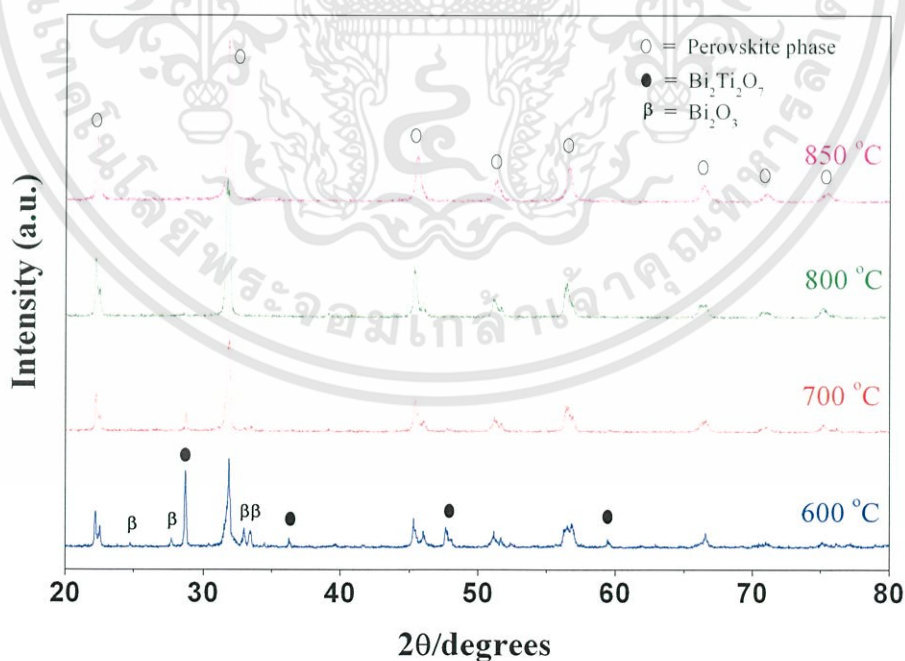


รูปที่ 4.7 การละลายตัวด้วยความร้อน (TG-DTA) ของผงผสม 0.8KNN - 0.2BZT ที่เตรียมด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน

จากรูปที่ 4.7 แสดงกราฟของการละลายตัวด้วยความร้อน (TG-DTA) ของผงผสม 0.8KNN-0.2BZT ที่เตรียมด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน พบว่า พฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมมีลักษณะคล้ายกับผงผสมที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง กล่าวคือ เกิดการสลายตัวของน้ำ และสารอินทรีย์ที่เกิดการปฏิกิริยาในกระบวนการบดย่อยผสมสารที่อุณหภูมิต่ำ (25 – 390°C) โดยมีการลดลงในน้ำหนักเท่ากับ 0.63% แต่อย่างไรก็ตาม ไม่สามารถตรวจพบการสลายตัวของสารประกอบอัลคาไลคาร์บอเนต ( $K_2CO_3$  และ  $Na_2CO_3$ ) ในช่วงอุณหภูมิ 400-600°C ได้ เนื่องจากมีการใช้ผงผลึก KNN เป็นสารตั้งต้นแทนสารประกอบคาร์บอเนต ส่งผลให้สามารถเตรียมสารได้สัดส่วนที่แม่นยำกว่า เพราะ KNN ไม่ดูดความชื้นจึงไม่มีผลของน้ำเข้ามาเกี่ยวข้อง นอกจากนี้ยังสามารถตรวจพบพีการดูดพลังงานในช่วงอุณหภูมิ 800 – 900°C ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นช่วงที่สารเกิดการจัดเรียงตัวเกิดเป็น โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ เนื่องจากไม่พบการลดลงของน้ำหนักในกราฟ TGA จากข้อมูลที่ได้นำมาพิจารณาเพื่อกำหนดช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ต่อไป

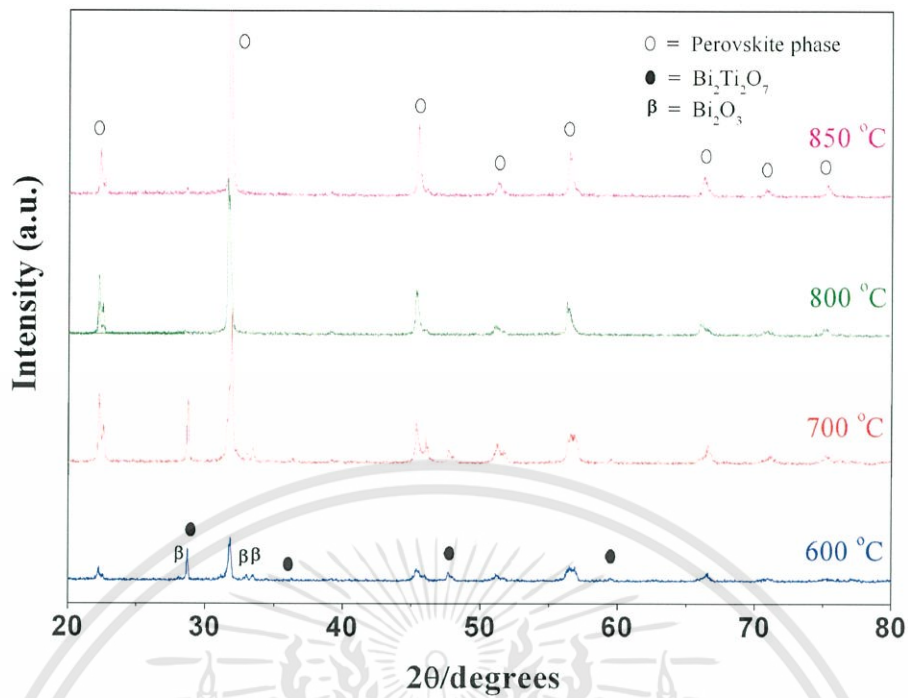
#### 4.2.3 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

จากผลการทดสอบพฤติกรรมทางความร้อน (TG – DTA) ของผงผสมสามารถกำหนดอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 600 – 850°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 20°C/min โดยอาศัยแผนผังการเผาแคลไซน์ที่แสดงดังรูปที่ 3.2 เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ต่อไป

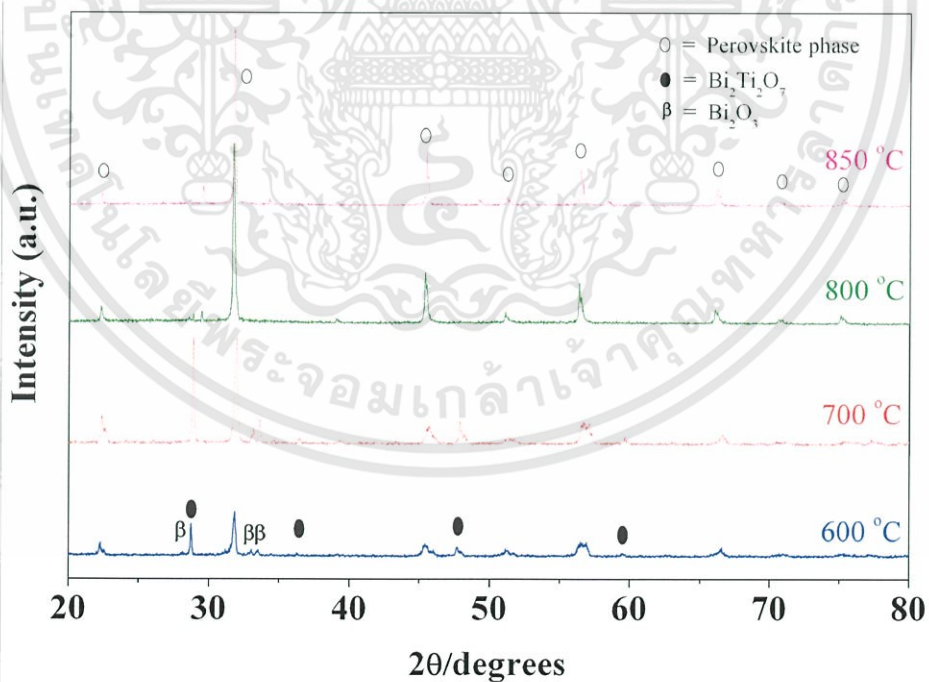


รูปที่ 4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก 0.9KNN – 0.1BZT ที่เตรียมด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



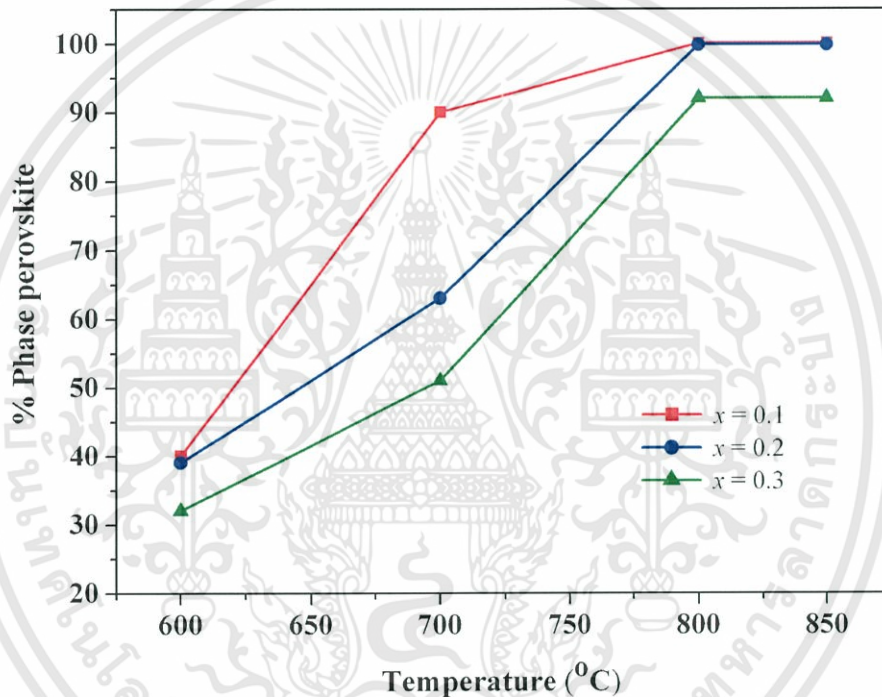
รูปที่ 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก 0.8KNN – 0.2BZT ที่เตรียมด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก 0.7KNN – 0.3BZT ที่เตรียมด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.8 – 4.10 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก 0.9KNN-0.1BZT 0.8KNN-0.2BZT และ 0.7KNN-0.3BZT ตามลำดับ ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน จากรูปแสดงให้เห็นถึงการพัฒนาการของการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ของ KNN-BZT มีลักษณะเหมือนกันกับการสังเคราะห์ผงผลึกด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ดังกล่าวไปแล้วในหัวข้อที่ 4.1.2 แต่อย่างไรก็ตาม ปริมาณเฟสไพโรคลออร์ที่เกิดขึ้นมีปริมาณน้อยกว่าการเตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เมื่อเปรียบเทียบที่สัดส่วนเดียวกันสามารถเตรียมเฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ได้ถึง 20 โมล% ของ BZT ที่เจอเข้าไป หลังจากนั้นทำการคำนวณหาร้อยละของปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์โดยอาศัยสมการที่ 3.9

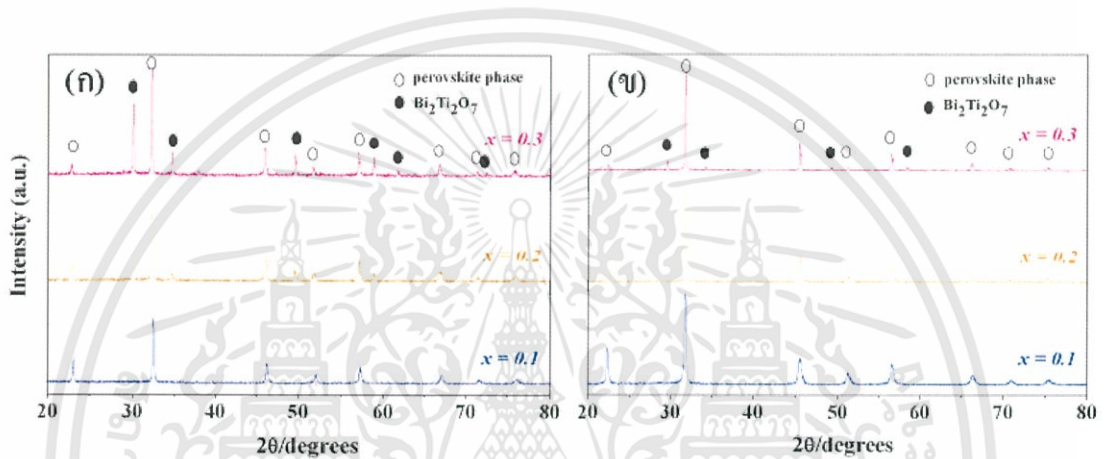


รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์กับอุณหภูมิที่ทำการเผาเคลือบที่เตรียมด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน

จากรูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์กับอุณหภูมิที่ทำการเผาเคลือบที่เตรียมด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอนซึ่งใช้ค่าความเข้มพีกที่มีความเข้มสูงสุดของเฟสเพอโรฟสไกต์ ( $2\theta = 31.68$ ) และเฟสไพโรคลออร์ของ  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $2\theta = 28.70$ ) จากกราฟจะเห็นได้ว่า ปริมาณของเฟสเพอโรฟสไกต์เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการเผาเคลือบที่สูงขึ้น สำหรับผงผลึก 0.9KNN-0.1BZT และ 0.8KNN-0.2BZT สามารถเตรียมเฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ได้ด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาเคลือบประมาณ  $800^\circ\text{C}$  และสำหรับผงผลึก 0.7KNN-0.3BZT สามารถตรวจพบเฟสไพโรคลออร์เพียงเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

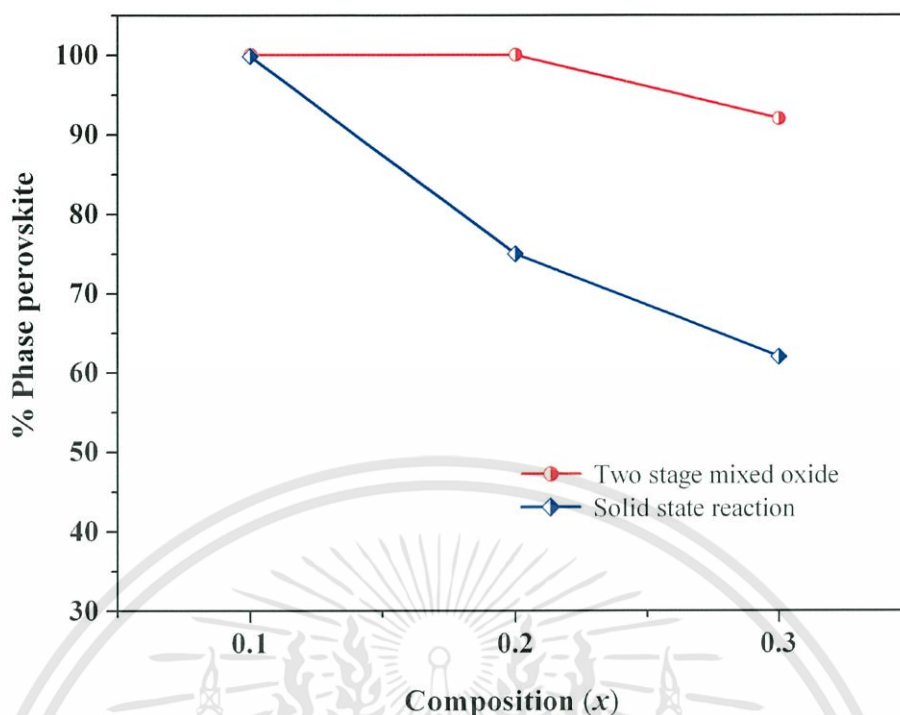
เล็กน้อยเท่านั้น โดยสามารถเตรียมเฟสเพอรอฟสไกต์ได้มากกว่าร้อยละ 90 และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างการก่อเกิดเฟสของ KNN – BZT กับอุณหภูมิที่ใช้เผาแคลไซน์ พบว่า ให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ของสารในระบบนี้ทุกสัดส่วนมีค่าใกล้เคียงกัน คือประมาณ  $850^{\circ}\text{C}$  ซึ่งชี้ให้เห็นว่าปริมาณของ BZT ไม่มีอิทธิพลต่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์มากนัก

#### 4.3 การศึกษาเปรียบเทียบผลของกระบวนการประดิษฐ์เซรามิกซ์ด้วยเทคนิคปฏิบัติการสถานะของแข็งและการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน



รูปที่ 4.12 การเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $(1-x)\text{KNN} - (x)\text{BZT}$  ที่เตรียมด้วย (ก) เทคนิคปฏิบัติการสถานะของแข็ง และ (ข) เทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน

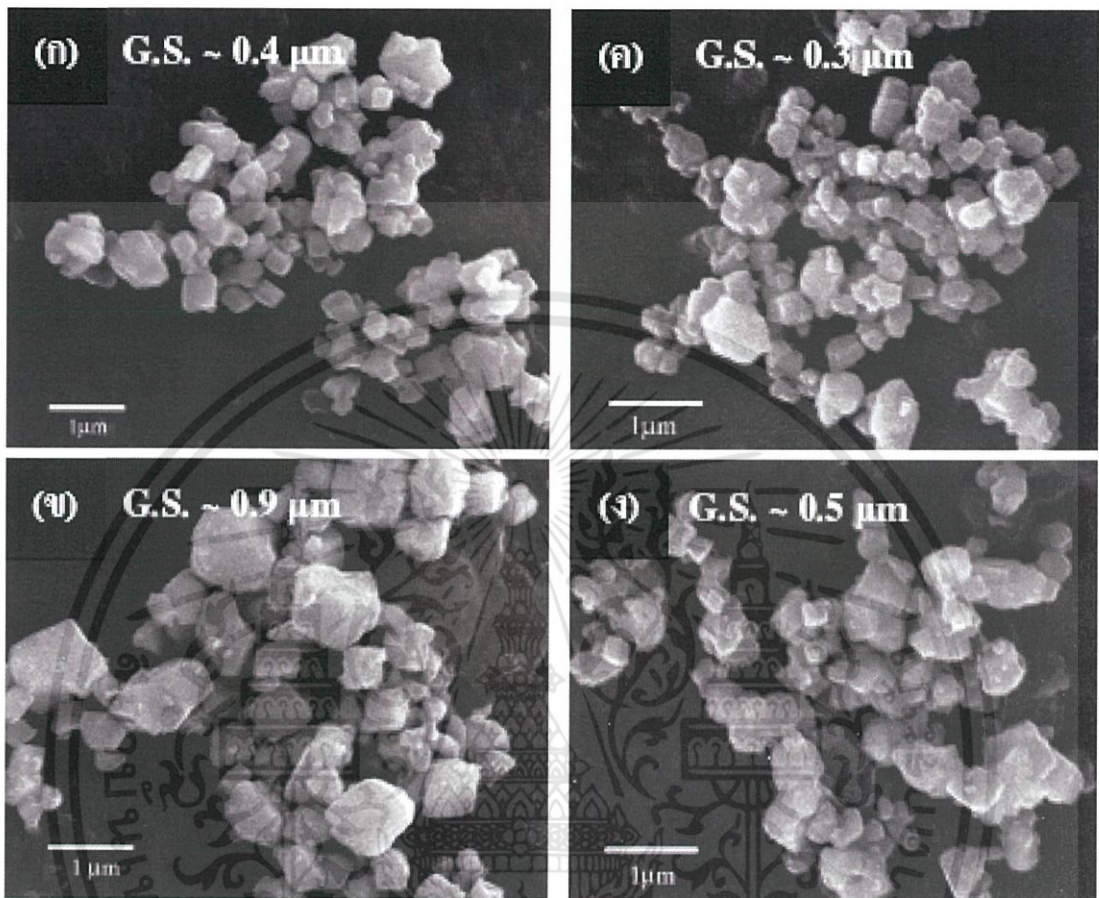
จากรูปที่ 4.12 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $(1-x)\text{KNN} - (x)\text{BZT}$  ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $850^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ที่เตรียมได้ทั้งสองเทคนิค จากรูปแสดงให้เห็นว่า ที่  $x = 0.1$  การเตรียมผงผลึกทั้งสองเทคนิคมีฟิสิกัลที่มีลักษณะเหมือนกัน ซึ่งเป็นข้อบ่งชี้ว่า การเตรียมผงผลึกทั้งสองเทคนิคได้เฟสเพอรอฟสไกต์ของ KNN – BZT ที่เหมือนกัน อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาความเข้มฟิสิกัล พบว่า กระบวนการเตรียมผงผลึกด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน มีความเข้มของฟิสิกัลสูงกว่าซึ่งชี้ให้เห็นว่า การเตรียมด้วยวิธีนี้มีความเป็นผลึกสูงกว่าการเตรียมผงผลึกด้วยเทคนิคปฏิบัติการสถานะของแข็ง



รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของเฟสเพอโรฟสไกต์และสัดส่วนองค์ประกอบของสารในผงผลึก  $(1-x)\text{KNN} - (x)\text{BZT}$  ที่ทำการเตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งและการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน

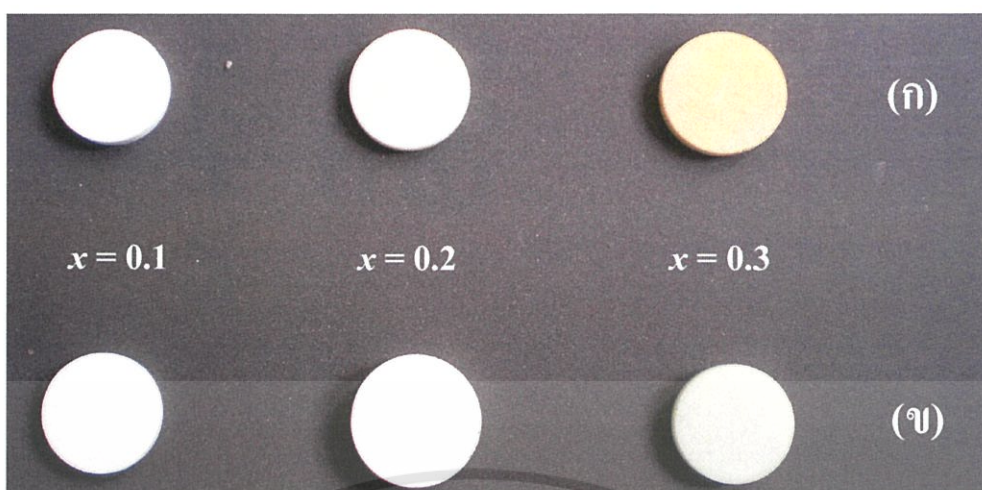
จากรูปที่ 4.13 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของเฟสเพอโรฟสไกต์และสัดส่วนองค์ประกอบของสารในผงผลึก  $(1-x)\text{KNN} - (x)\text{BZT}$  ที่ทำการเตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งและการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน สำหรับการเตรียมผงผลึกด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งสามารถพบเฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ได้เพียง 10 โมล% ของ BZT ที่เจอเข้าไปเมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มสูงขึ้น พบเฟสแปลกปลอมของ  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  และเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ BZT ที่เป็นองค์ประกอบ อย่างไรก็ตาม การเตรียมด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอนสามารถเตรียมเฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ได้ถึง 20 โมล% ของ BZT และสารที่มีองค์ประกอบเป็น 30 โมล% ของ BZT ก็พบเฟสแปลกปลอมเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ทั้งนี้เนื่องมาจากกระบวนการเตรียมผงผลึกด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอนนั้นมีการใช้ผงผลึกของ KNN เป็นสารตั้งต้นซึ่งมีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์อยู่แล้ว ดังนั้นเมื่อเกิดการแพร่ของ BZT เข้าไปใน KNN โอกาสที่จะเกิดการแทนที่และการจัดเรียงตัวเกิดเป็นโครงสร้างเพอโรฟสไกต์จึงเกิดได้ง่ายกว่ากระบวนการเตรียมผงผลึกด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งสารตั้งต้นที่ใช้ประกอบด้วยไอออนหลายชนิด ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Ti}^{4+}$ ) ยิ่งไปกว่านั้น แต่ละไอออนมีประจุที่แตกต่างกัน ดังนั้นโอกาส

ที่จะมีการจัดเรียงตัวกันอย่างเหมาะสมเกิดเป็น โครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ที่สมบูรณ์จึงเกิดได้ยากกว่า  
นั่นเอง



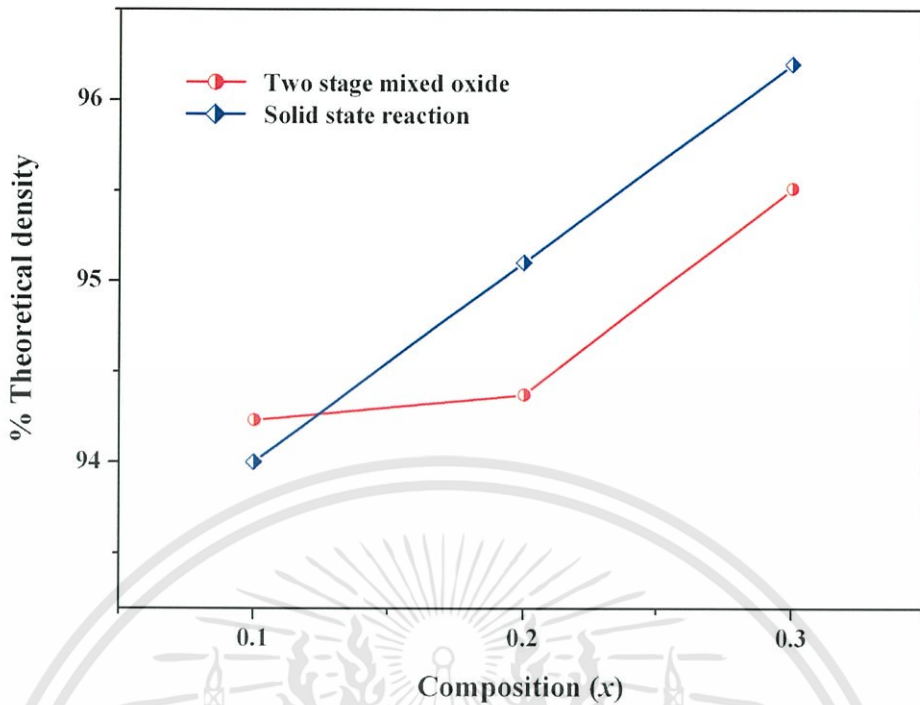
รูปที่ 4.14 สัณฐานวิทยาของผงผลึก  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  ที่ทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่สังเคราะห์โดยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (ก)  $x = 0.1$  และ (ข)  $x = 0.2$  และเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน (ค)  $x = 0.1$  และ (ง)  $x = 0.2$

จากรูปที่ 4.14 แสดงการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของผงผลึก  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  ที่ทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่า ขนาดของอนุภาคเฉลี่ย (Average particle size) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม กระบวนการเตรียมไม่มีผลต่อขนาดของอนุภาคมานัก เนื่องจากทั้งสองเทคนิคได้ขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน



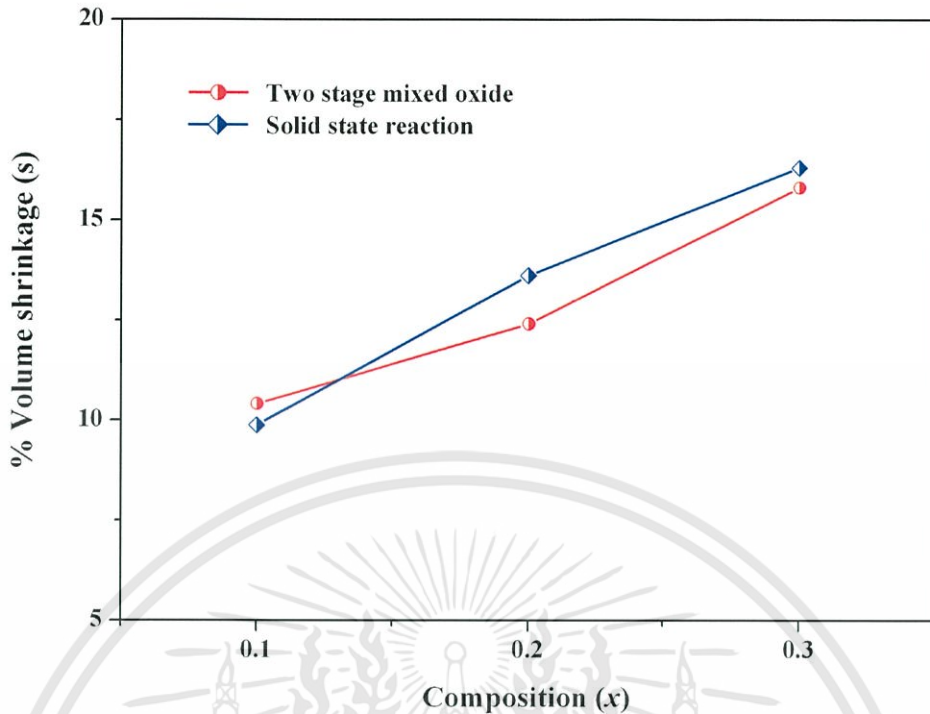
รูปที่ 4.15 ลักษณะของเซรามิกซ์  $(1-x)\text{KNN} - (x)\text{BZT}$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1000^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่เตรียมจาก (ก) เทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งและ (ข) การมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน

หลังจากทำการสังเคราะห์ผงผลึก  $(1-x)\text{KNN} - (x)\text{BZT}$  แล้ว นำผงผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์ได้ทั้งสองเทคนิคมาทำการอัดขึ้นรูปให้มีลักษณะเม็ดกลมแบน (Disc) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร หนา 3 มิลลิเมตร และนำมาทำการเผาซินเตอร์ในครุชีเบิลแบบสองชั้น ที่อุณหภูมิ  $1000^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  มีลักษณะดังรูปที่ 4.15 ซึ่งจะเห็นได้ว่า เซรามิกซ์ที่ได้จะมีลักษณะรูปร่างสมส่วน มีการหดตัวอย่างสม่ำเสมอ ไม่มีการบิดเบี้ยวหรือแตกร้าว ในชิ้นงาน สำหรับเซรามิกซ์ KNN จะมีสีขาวสม่ำเสมอ และเมื่อมีการเจือ BZT เข้าไป พบว่า เซรามิกซ์ที่ได้จะมีสีเหลืองอ่อนและมีสีเข้มขึ้นตามปริมาณของ BZT ที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากมีปริมาณของ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (มีสีเหลือง) เพิ่มขึ้นนั่นเอง สำหรับเซรามิกซ์ที่เตรียมด้วยเทคนิคที่ต่างกัน พบว่า เซรามิกซ์  $0.9\text{KNN}-0.1\text{BZT}$  มีลักษณะที่ไม่แตกต่างกันมากนัก คือมีสีเหลืองอ่อน อย่างไรก็ตาม ความแตกต่างเริ่มเห็นเด่นชัดขึ้นในเซรามิกซ์  $0.8\text{KNN}-0.2\text{BZT}$  กล่าวคือ เซรามิกซ์ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งจะมีสีเหลืองเข้มกว่าเซรามิกซ์ที่เตรียมด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอนและมีความแตกต่างกันมากขึ้นในสัดส่วนของสารเป็น  $0.7\text{KNN}-0.3\text{BZT}$  ทั้งนี้ อาจเกิดจากเซรามิกซ์ที่เตรียมได้มีปริมาณของเฟสไพโรคลอรัของ  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  แตกต่างกัน ทำให้สีของเซรามิกซ์ที่ได้แตกต่างกัน



รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์กับสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกซ์  $(1-x)\text{KNN} - (x)\text{BZT}$  ที่ทำการเตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน

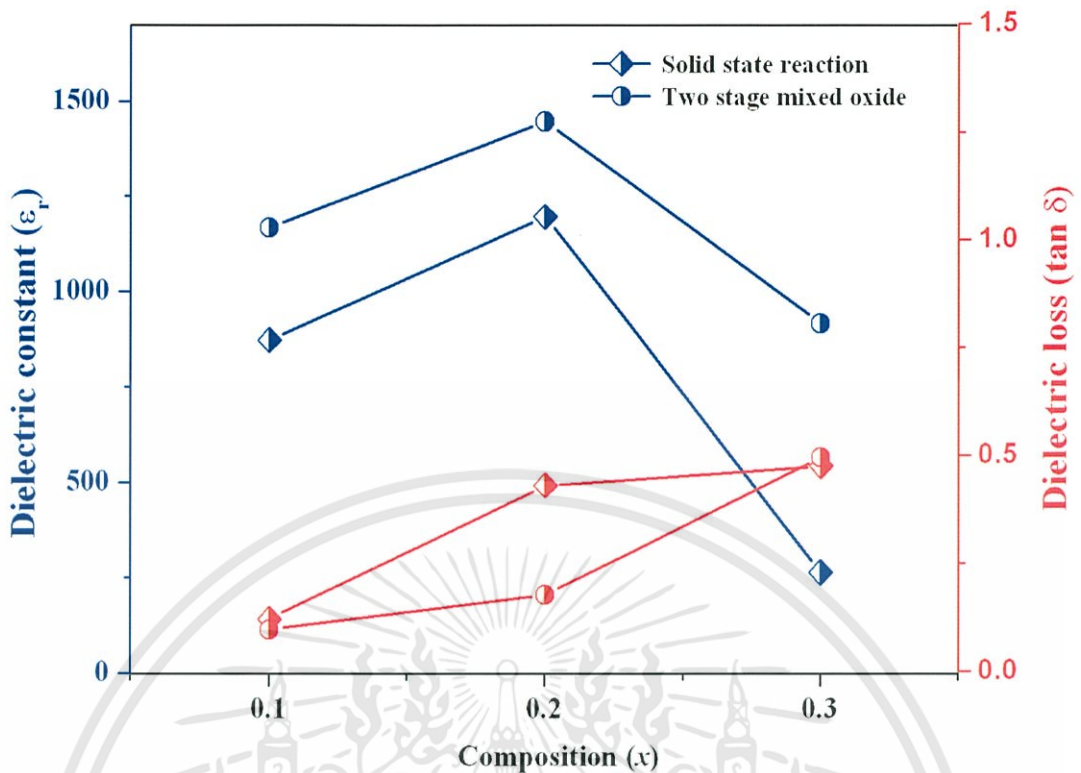
หลังจากนั้นได้นำเซรามิกซ์ที่เตรียมได้มาทำการตรวจสอบความหนาแน่น ด้วยหลักการแทนที่ น้ำของอาร์คิมิดีส (Archimedes) โดยอาศัยสมการที่ 3.10 และนำไปคำนวณความหนาแน่นสัมพัทธ์ โดยอาศัยสมการที่ 3.11 ได้ดังรูปที่ 4.16 จากกราฟแสดงให้เห็นว่า เซรามิกซ์ที่เตรียมได้ทุกสัดส่วน องค์ประกอบมีความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่าร้อยละ 90 ยิ่งไปกว่านั้น ความหนาแน่นสัมพัทธ์จะเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณของ BZT ที่เพิ่มขึ้น โดยเซรามิกซ์  $0.7\text{KNN}-0.3\text{BZT}$  ที่เตรียมด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน พบว่า มีความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่าร้อยละ 96 อย่างไรก็ตาม กระบวนการเตรียมสารไม่มีนัยสำคัญต่อความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกซ์



รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างการหดตัวเชิงปริมาตรกับสัดส่วนองค์ประกอบของสารของ เซรามิกซ์  $(1-x)\text{KNN} - (x)\text{BZT}$  ที่ทำการเตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน

หลังจากนั้นได้นำเซรามิกซ์ที่เตรียมได้ทั้งสองเทคนิคมาทำการตรวจสอบการหดตัวเชิงปริมาตร โดยอาศัยสมการที่ 3.12 และนำค่าไปคำนวณร้อยละการหดตัวเชิงปริมาตรโดยอาศัยสมการที่ 3.12 พบว่าได้ดังรูปที่ 4.17 จากกราฟแสดงให้เห็นว่า เซรามิกซ์ที่เตรียมได้มีค่าร้อยละการหดตัวเชิงปริมาตรในช่วง ร้อยละ 10 – 16 โดยค่าร้อยละการหดตัวจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ BZT ที่เจอเข้าไป ซึ่งสอดคล้องกับผลการวัดความหนาแน่นของเซรามิกซ์ที่มีค่ามากขึ้นตามปริมาณของ BZT สำหรับกระบวนการเตรียมไม่มีผลต่อการหดตัวเชิงปริมาตรของเซรามิกซ์มากนัก เนื่องจากทั้งสองเทคนิคได้การหดตัวเชิงปริมาตรของเซรามิกซ์ใกล้เคียงกัน

จากผลการตรวจสอบทางกายภาพของเซรามิกซ์ สามารถสรุปได้ว่า BZT สามารถช่วยปรับปรุงสมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์ KNN ให้ดีขึ้นได้ ซึ่งมีประโยชน์อย่างมากในการช่วยให้สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกซ์ให้ดีขึ้นได้ อย่างไรก็ตาม กระบวนการเตรียมไม่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพมากนัก เนื่องจากได้ผลที่มีลักษณะใกล้เคียงกัน



รูปที่ 4.18 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก ( $\tan \delta$ ) ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิกซ์  $(1-x)\text{KNN}-x\text{BZT}$  ที่ทำการเตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งและการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน

จากผลการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ( $\tan \delta$ ) ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิกซ์  $(1-x)\text{KNN}-x\text{BZT}$  ที่เตรียมได้ทั้งสองวิธี โดยเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยทำการวัดที่ 1 kHz แสดงดังรูปที่ 4.18 พบว่า เซรามิกซ์ที่เตรียมด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอนมีค่าไดอิเล็กทริกสูงกว่าทุกสัดส่วนของสาร ยิ่งไปกว่านั้นค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกยังมีค่าต่ำกว่าอีกด้วย เมื่อเทียบกับเซรามิกซ์ที่เตรียมได้จากเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก เซรามิกซ์ที่เตรียมด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอนมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่า ประกอบกับการมีเฟสไพโรคลออร์น้อยกว่าเมื่อเทียบกับเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

#### 4.4 ผลการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกซ์ในระบบ KNN – BZT

หลังจากทำการศึกษาเปรียบเทียบวิธีการเตรียมผงผลึกด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งและการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน พบว่า การสังเคราะห์ผงผลึกของ  $(1-x)\text{KNN}-x\text{BZT}$  ด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน เป็นเทคนิคที่ดีที่สุดสำหรับการสังเคราะห์ผงผลึกของ

สารในระบบนี้ ดังนั้นจึงได้นำเทคนิคดังกล่าวมาทำการเตรียมผงผลึก หลังจากนั้นนำผงผลึกที่ได้มาทำการเตรียมเป็นเซรามิกซ์โดยการเผาซินเตอร์แบบทั่วไป (Normal sintering) โดยใช้ครุชชีเบิ้ลแบบสองชั้น (Double crucibles) เพื่อหาเงื่อนไขในการเผาซินเตอร์ที่ดีที่สุดต่อไป หลังจากนั้นนำเซรามิกซ์ที่ได้มาตรวจสอบเอกลักษณ์ การเปลี่ยนเฟส สมบัติทางไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และสัญญาณวิทยาต่อไป

#### 4.4.1 สมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์

นำเซรามิกซ์ที่เตรียมได้จากการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ มาทำการตรวจวัดความหนาแน่น ( $\delta$ ) ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%TD) และค่าร้อยละการหดตัวของเซรามิกซ์ (s) ได้ผลแสดงดังตารางที่ 4.1 – 4.8

ตารางที่ 4.1 สมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์ KNN

อุณหภูมิ (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	TD (%)	s (%)
1000	4.07	90.18	17.4
1030	4.15	92.13	20.2
1050	4.20	93.11	22.1
1080	4.21	93.42	25.4
1100	4.19	92.91	25.6

ตารางที่ 4.2 สมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์ 0.99KNN – 0.01BZT

อุณหภูมิ (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	TD (%)	s (%)
1000	4.14	91.21	13.4
1030	4.23	93.18	16.8
1050	4.28	94.23	20.7
1070	4.27	94.11	21.2

ตารางที่ 4.3 สมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์ 0.97KNN – 0.03BZT

อุณหภูมิ (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	TD (%)	s (%)
1000	4.20	91.14	15.6
1030	4.29	93.02	19.0
1050	4.32	93.61	20.6
1070	4.30	93.21	19.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.4 สมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์ 0.95KNN – 0.05BZT

อุณหภูมิ (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	TD (%)	s (%)
1000	4.34	92.07	17.6
1030	4.36	93.41	19.4
1050	4.49	96.07	24.5
1070	4.48	95.86	24.6

ตารางที่ 4.5 สมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์ 0.90KNN – 0.10BZT

อุณหภูมิ (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	TD (%)	s (%)
1000	4.50	93.21	17.8
1030	4.63	95.86	21.2
1050	4.70	97.24	23.1
1070	4.60	95.28	25.5

ตารางที่ 4.6 สมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์ 0.85KNN – 0.15BZT

อุณหภูมิ (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	TD (%)	s (%)
1000	4.67	93.67	18.3
1030	4.83	96.78	24.8
1050	4.85	97.26	25.1
1070	4.76	95.48	25.4

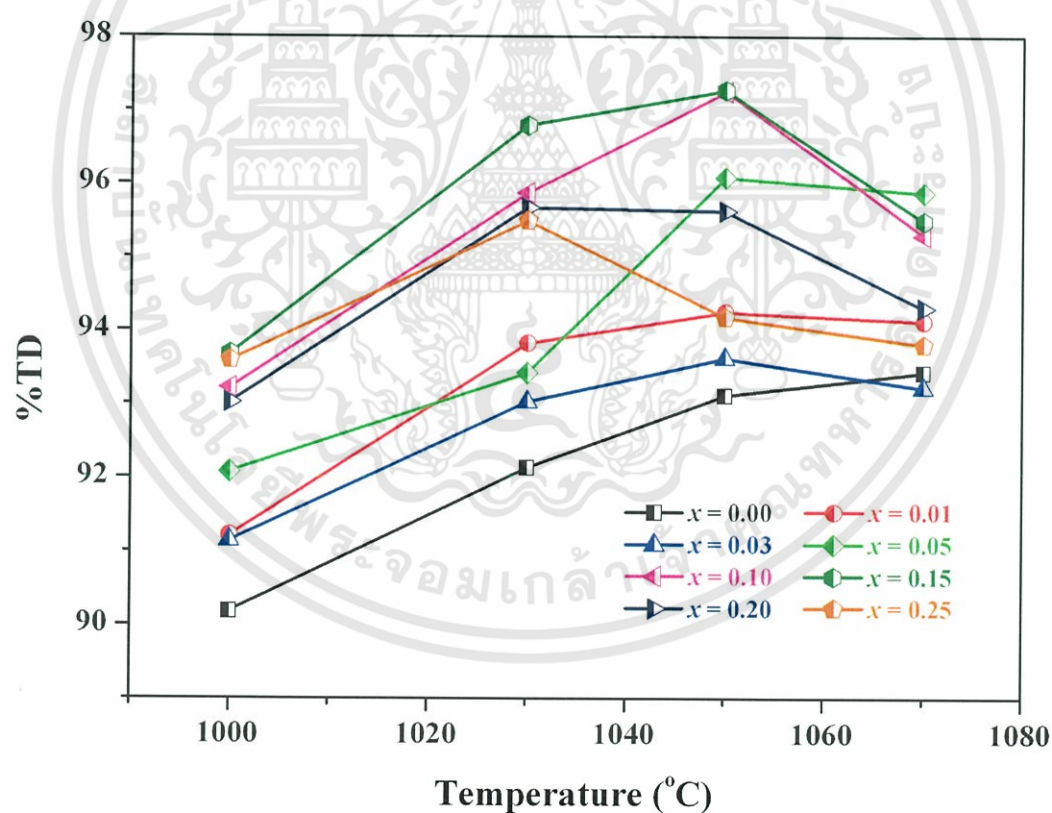
ตารางที่ 4.7 สมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์ 0.80KNN – 0.20BZT

อุณหภูมิ (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	TD (%)	s (%)
1000	4.79	93.01	21.6
1030	4.93	95.66	25.6
1050	4.92	95.61	25.3
1070	4.86	94.29	26.4

ตารางที่ 4.8 สมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์ 0.75KNN – 0.25BZT

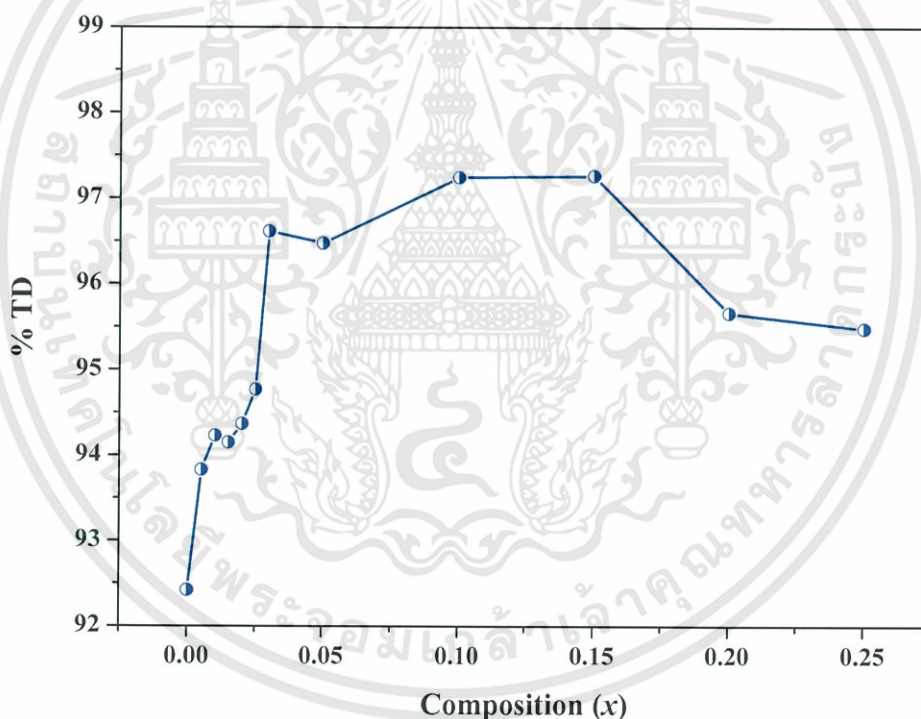
อุณหภูมิ (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	TD (%)	s (%)
1000	4.97	93.58	22.4
1030	5.07	95.48	25.6
1050	5.00	94.16	26.1
1070	4.98	93.79	29.1

จากตารางที่ 4.1 – 4.8 จะเห็นได้ว่าเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  ที่เตรียมได้ มีความหนาแน่นเปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบของสารและอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์อย่างมีนัยสำคัญ และเมื่อนำค่าความหนาแน่น มาคำนวณหาค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกซ์ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ มาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์กับอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ได้ดังรูปที่ 4.19



รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์กับอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ของเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$

จากรูปที่ 4.19 แสดงให้เห็นว่า ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกซ์ KNN – BZT ทุกสัดส่วนองค์ประกอบ จะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ จนกระทั่งถึงอุณหภูมิค่าหนึ่ง ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ทำให้ความหนาแน่นของเซรามิกซ์สูงสุด ( 1080°C สำหรับเซรามิกซ์ KNN 1050°C สำหรับเซรามิกซ์ 0.99KNN – 0.01BZT 0.98KNN – 0.02BZT 0.97KNN – 0.03BZT 0.95KNN – 0.05BZT 0.90KNN – 0.10BZT และ 0.85KNN – 0.15BZT และ 1030°C สำหรับเซรามิกซ์ 0.80KNN – 0.20BZT และ 0.75KNN – 0.25BZT) อย่างไรก็ตาม เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นกว่าอุณหภูมิดังกล่าว ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์กลับมีค่าลดลง ทั้งนี้คาดว่า น่าจะเป็นผลมาจากการสลายตัวของสารที่เป็นองค์ประกอบในเซรามิกซ์ ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลพฤติกรรมการสลายตัวด้วยความร้อนด้วยเทคนิค TG – DTA โดยพบว่า จะเกิดการสลายตัวของสารในช่วงอุณหภูมิมากกว่า 1070 °C จึงส่งผลให้เซรามิกซ์เกิดมีเฟสไพโรคลอไรด์และรูพรุนในปริมาณที่มากขึ้น ทำให้ค่าความหนาแน่นลดต่ำลงนั่นเอง

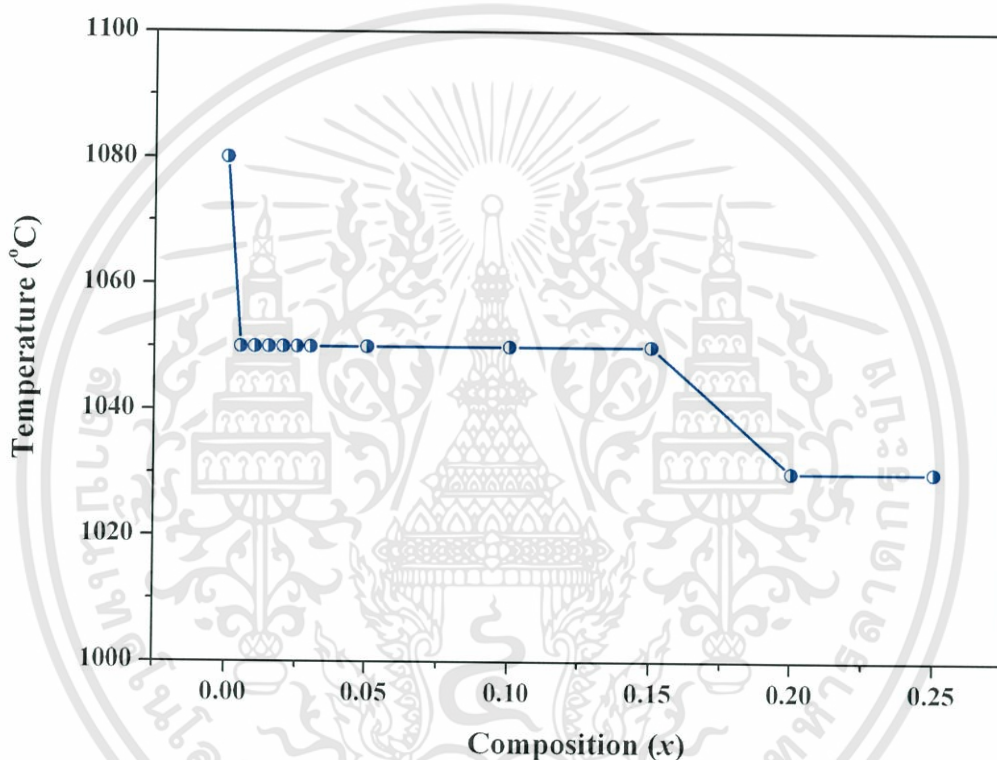


รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์กับสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$

จากรูปที่ 4.20 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุดที่เตรียมได้กับสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกซ์ จะเห็นได้ว่า สามารถเตรียมเซรามิกซ์ KNN ให้มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุดเพียง 92.4% เท่านั้น อย่างไรก็ตาม เมื่อได้ทำการเจือ BZT ลงไปเพียง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

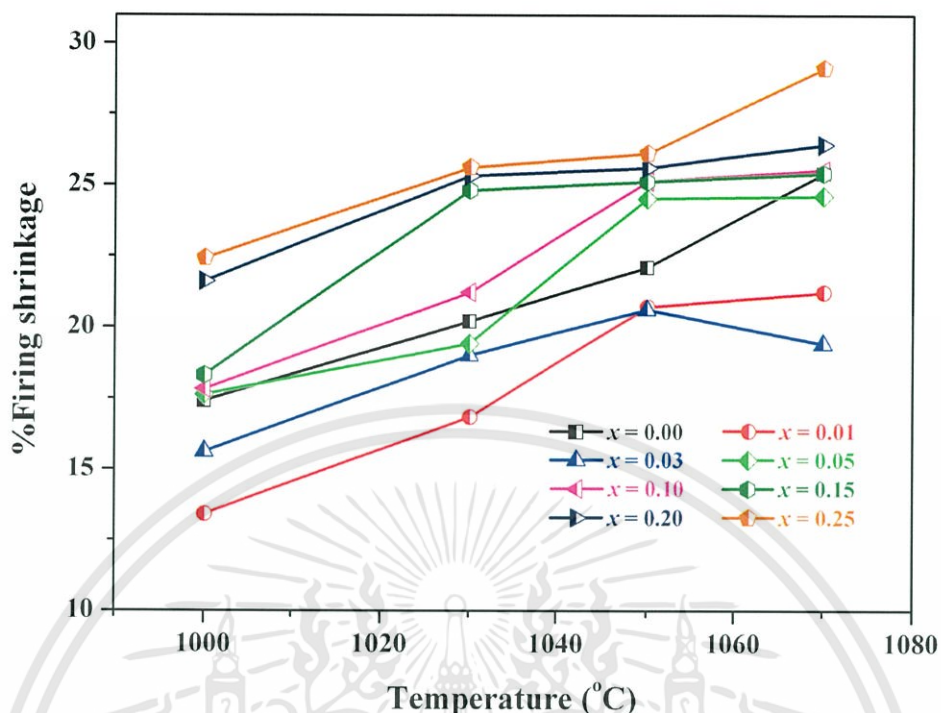
เล็กน้อย พบว่า เซรามิกซ์ที่ได้มีความหนาแน่นสูงขึ้นเป็นอย่างมาก โดยที่เซรามิกซ์  $0.99\text{KNN} - 0.01\text{BZT}$  มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงถึง 93.8% และความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ตามปริมาณของ BZT ที่เพิ่มขึ้น โดยพบว่า เซรามิกซ์  $0.85\text{KNN} - 0.15\text{BZT}$  มีความหนาแน่นสูงที่สุดถึง 97.3% อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้นมากกว่าเซรามิกซ์ดังกล่าว พบว่า ค่าความหนาแน่นกลับลดลงเหลือเพียง 95.7% และ 95.5% สำหรับเซรามิกซ์  $0.80\text{KNN} - 0.20\text{BZT}$  และ  $0.75\text{KNN} - 0.25\text{BZT}$  ตามลำดับ ทั้งนี้คาดว่า น่าจะเป็นผลมาจากการสลายตัวของสารบางชนิดที่เป็นองค์ประกอบในเซรามิกซ์ ซึ่งสืบเนื่องมาจากใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่สูงเกินไป



รูปที่ 4.21 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาซินเตอร์กับสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$

จากรูปที่ 4.21 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาซินเตอร์กับสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกซ์ จะเห็นได้ว่า เซรามิกซ์ KNN จะต้องใช้อุณหภูมิการเผาซินเตอร์สูงถึง  $1080^{\circ}\text{C}$  อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการเจือ BZT ลงไป พบว่า สามารถเตรียมเซรามิกซ์ที่มีความหนาแน่นสูงในช่วงอุณหภูมิต่ำลง และลดลงเรื่อยๆ ตามปริมาณของ BZT ที่เพิ่มขึ้น จากการศึกษาความหนาแน่นของเซรามิกซ์ สรุปได้ว่า BZT สามารถช่วยปรับปรุง KNN ให้มีความหนาแน่นสูงขึ้น นอกจากนี้ยังได้ทำการตรวจสอบพฤติกรรมการหดตัวเชิงปริมาตรของเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  ที่เตรียมได้ พบว่า ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.22

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

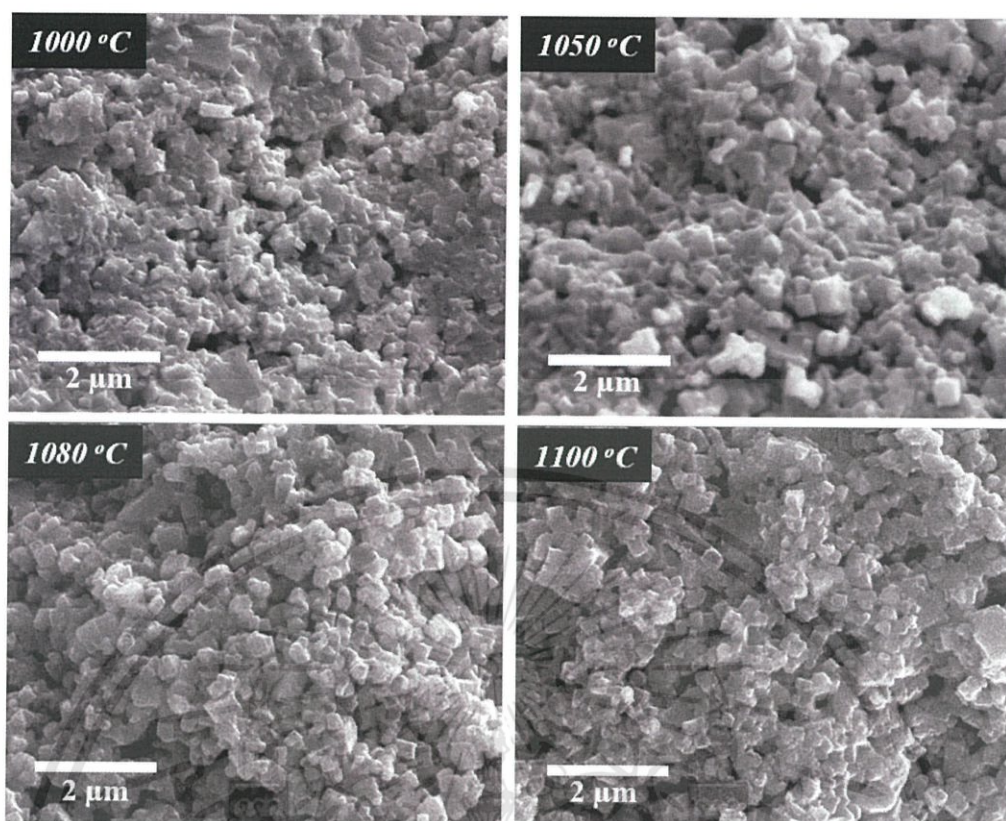


รูปที่ 4.22 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการหดตัวกับอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ของเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$

จากรูปที่ 4.22 แสดงให้เห็นว่า เซรามิกซ์ที่เตรียมได้มีค่าร้อยละการหดตัวแตกต่างกันไปตามสัดส่วนองค์ประกอบของสารและอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ และมีค่าร้อยละการหดตัวอยู่ในช่วง 13 – 27% โดยเป็นที่น่าสังเกตว่า ค่าการหดตัวจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่สูงขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นยังพบว่า ค่าการหดตัวจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ BZT ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการตรวจสอบความหนาแน่นที่มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์และปริมาณของ BZT ที่เพิ่มขึ้น ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว

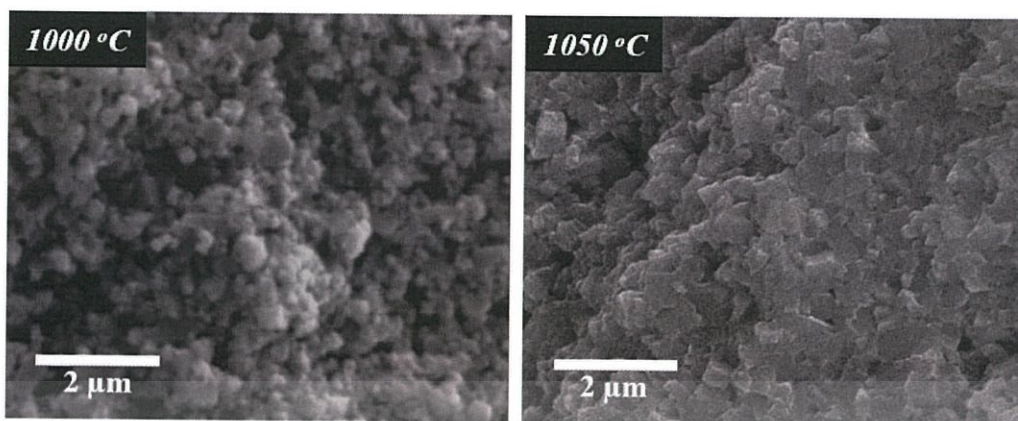
#### 4.4.2 ผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของเซรามิกซ์

จากการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยทำการตรวจสอบบริเวณรอยแตกหักของเซรามิกซ์ สำหรับเซรามิกซ์ KNN ที่ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1000 – 1100 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.23

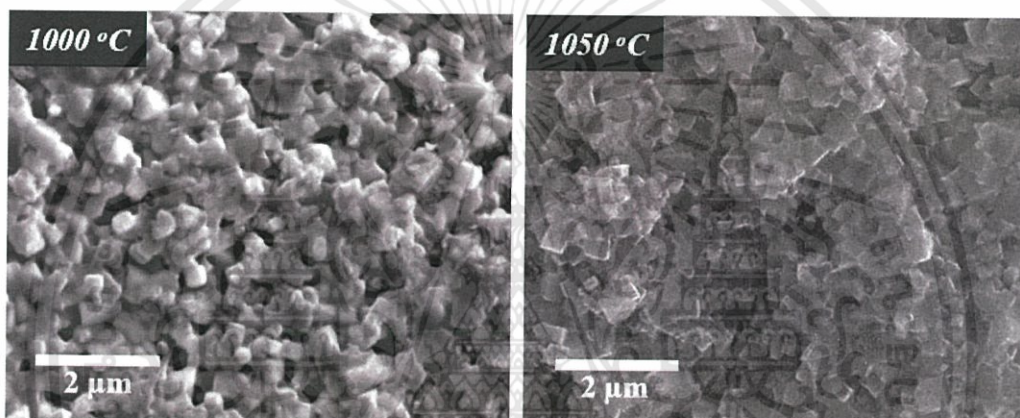


รูปที่ 4.23 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิกซ์ KNN ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

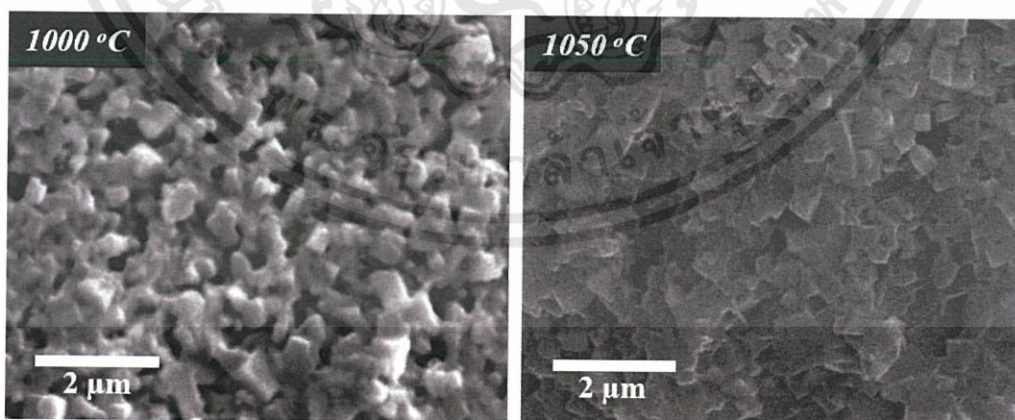
จากรูปที่ 4.23 แสดงให้เห็นถึงลักษณะของเกรนของเซรามิกซ์ KNN ที่มีรูปร่างเป็นลูกบาศก์ ขนาดของเกรนค่อนข้างสม่ำเสมอมีขนาดใกล้เคียงกัน การกระจายตัวค่อนข้างดี โดยที่อุณหภูมิต่ำ ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) พบว่า เซรามิกซ์ที่ได้ ยังไม่เกิดการแน่นตัวเท่าที่ควร ขนาดของเกรนมีขนาดเล็ก มีการเกาะกันอย่างหลวมๆ และมีรูพรุนในปริมาณที่มากและมีขนาดใหญ่ อย่างไรก็ตาม เมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้น พบว่า เกรนมีการจับตัวกันแน่นขึ้นและมีขนาดใหญ่ขึ้น การกระจายตัวค่อนข้างสม่ำเสมอ เกรนมีขนาดใกล้เคียงกันและไม่ปรากฏเกรนที่โตผิดปกติ นอกจากนี้ปริมาณของรูพรุนมีปริมาณน้อยและมีขนาดเล็กลงเรื่อยๆ ตามอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่สูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม ที่อุณหภูมิ  $1100^{\circ}\text{C}$  กลับพบว่า มีรูพรุนในปริมาณที่มากขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากสารที่เป็นองค์ประกอบบางชนิดของเซรามิกซ์เกิดการสลายตัวและเกิดการระเหยที่อุณหภูมิสูง ทำให้มีปริมาณรูพรุนเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับความหนาแน่นที่ต่ำลงดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้น สำหรับลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  แสดงดังรูปที่ 4.24 – 4.30



รูปที่ 4.24 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิกซ์ 0.99KNN – 0.01BZT

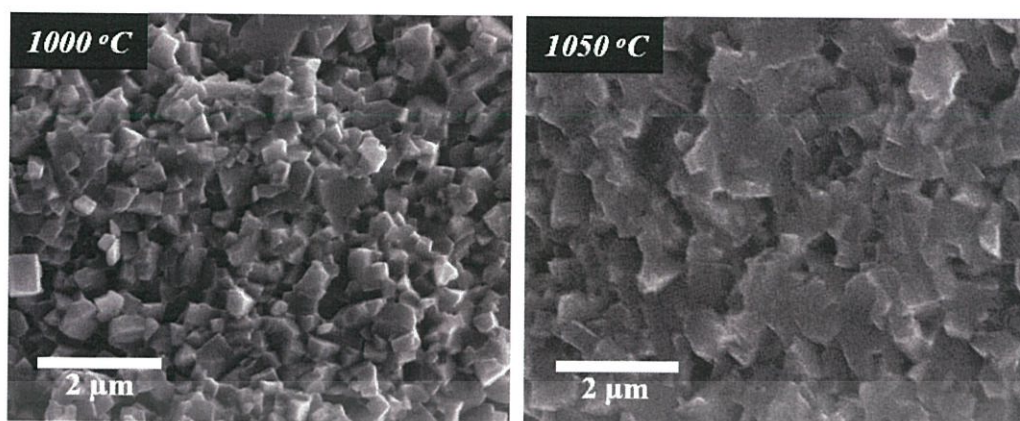


รูปที่ 4.25 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิกซ์ 0.97KNN – 0.03BZT

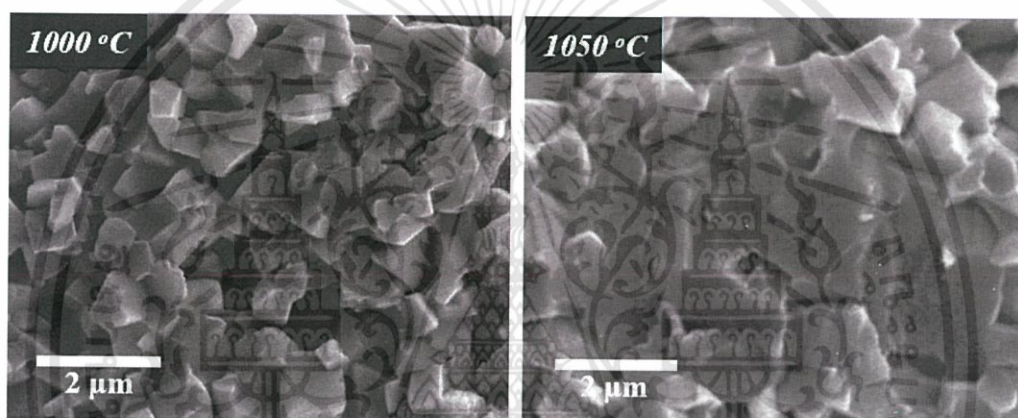


รูปที่ 4.26 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิกซ์ 0.95KNN – 0.05BZT

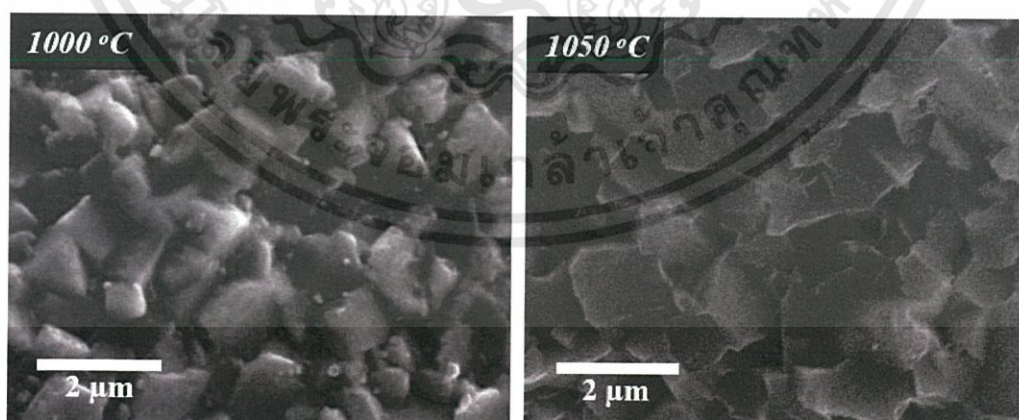
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.27 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิกซ์ 0.90KNN – 0.10BZT

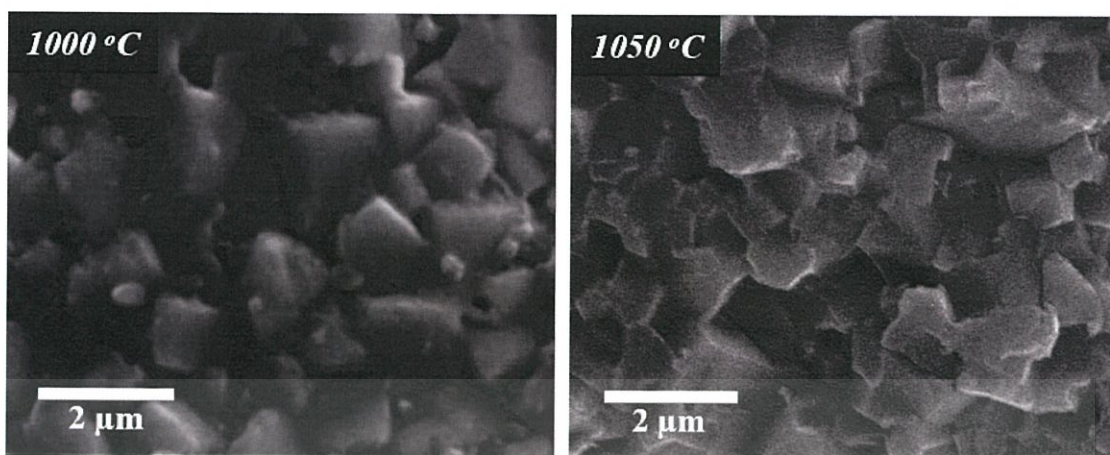


รูปที่ 4.28 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิกซ์ 0.85KNN – 0.15BZT

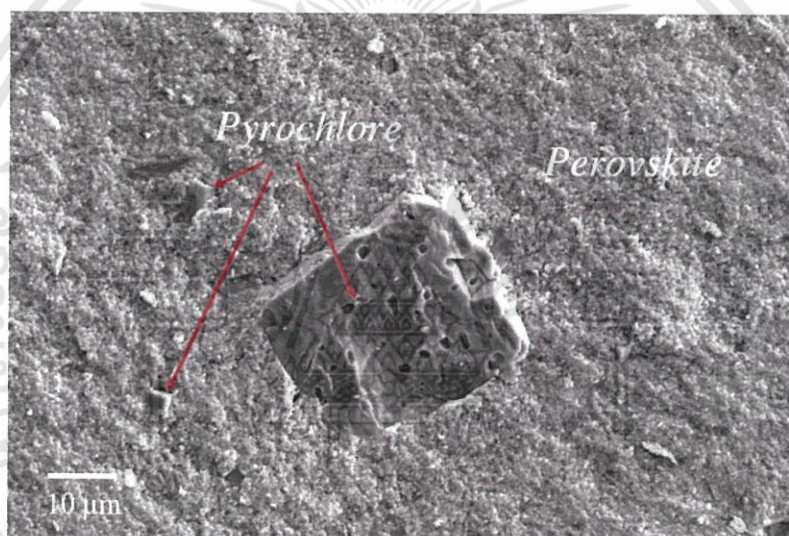


รูปที่ 4.29 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิกซ์ 0.80KNN – 0.20BZT

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



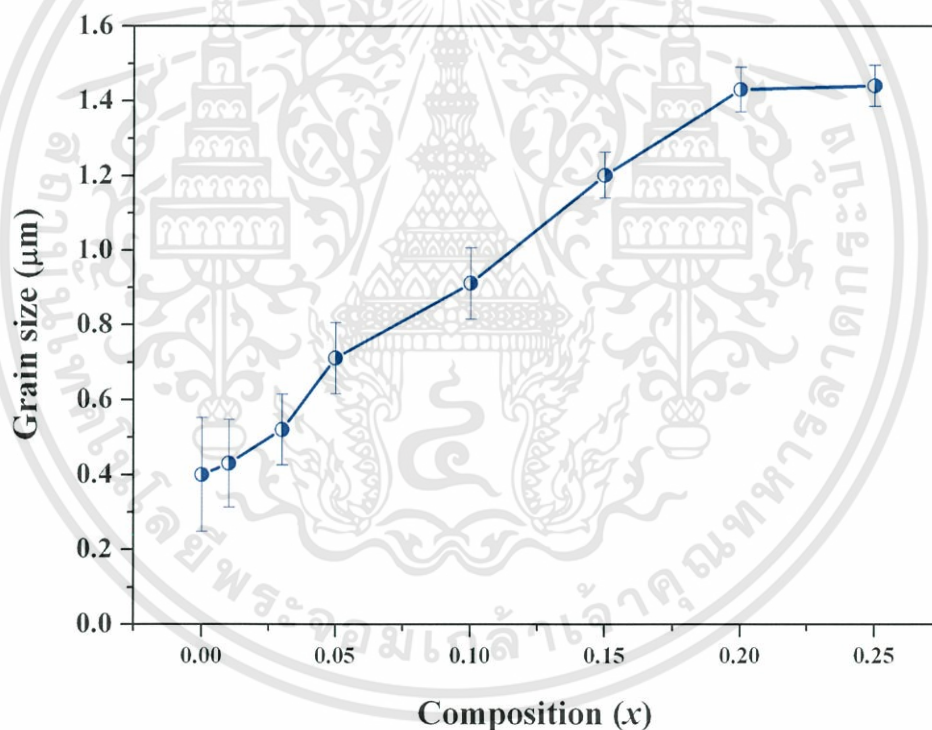
รูปที่ 4.30 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิกซ์ 0.75KNN – 0.25BZT



รูปที่ 4.31 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิกซ์ 0.70KNN – 0.30BZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1030°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.24 – 4.31 แสดงให้เห็นถึงการพัฒนารูปร่างของเกรนของเซรามิกซ์  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  ที่มีลักษณะคล้ายกันกับเซรามิกซ์ KNN ที่ได้กล่าวมาก่อนหน้านี้ กล่าวคือ ลักษณะเกรนของเซรามิกซ์ มีรูปร่างเป็นลูกบาศก์ ขนาดของเกรนค่อนข้างสม่ำเสมอ การกระจายตัวค่อนข้างดี โดยที่อุณหภูมิ 1000°C พบว่า เซรามิกซ์ที่ได้ ยังไม่เกิดการแน่นตัวเท่าที่ควร ขนาดของเกรนมีขนาดเล็ก มีการเกาะกันอย่างหลวมๆ และมีรูพรุนในปริมาณที่มากและมีขนาดใหญ่ อย่างไรก็ตาม เมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้น พบว่า เกรนมีการจับตัวกันแน่นขึ้นและมีขนาดใหญ่ขึ้น การกระจายตัวค่อนข้างสม่ำเสมอ เกรนมีขนาดใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ปริมาณของรูพรุนมีปริมาณน้อยและมีขนาดเล็กลงเรื่อยๆ ตามอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่สูงขึ้น เนื่องจากในการเผาซินเตอร์จะส่งผลให้เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บริเวณรอบนอกของอนุภาคผงเกิดการแพร่เข้าหากันและยึดกันเกิดเป็นเกรนขึ้น โดยเมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์เพิ่มขึ้นจะทำให้เกรนได้รับพลังงานมากขึ้นส่งผลให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย และเป็นที่น่าสังเกตว่า เมื่อทำการเจือ BZT ลงไปเพียง 1 % โมล พบว่า ที่อุณหภูมิเดียวกัน เกรนมีการจับตัวกันแน่นขึ้นมากและปริมาณของรูพรุนมีปริมาณน้อยลง เมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิกซ์ KNN ซึ่งสอดคล้องกับความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นสำหรับในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบของสาร ปริมาณของรูพรุนจะลดลง เซรามิกซ์จะเกิดการแน่นตัวมากขึ้น และขนาดของเกรนจะมีขนาดโตขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น อย่างไรก็ตาม สำหรับเซรามิกซ์ 0.70KNN – 0.30BZT สามารถตรวจพบเฟสไพโรคลออร์ของ  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  กระจายอยู่ทั่วไปในเนื้อเซรามิกซ์ ซึ่งมีลักษณะรูปร่างเป็นลูกบาศก์ มีรูพรุนภายในจำนวนมาก ขนาดของเกรนที่พบมีความแตกต่างกันมาก โดยอยู่ในช่วง 2 – 40  $\mu\text{m}$  ซึ่งสอดคล้องกับผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่สามารถตรวจพบเฟสไพโรคลออร์ที่สัดส่วนของสารนี้



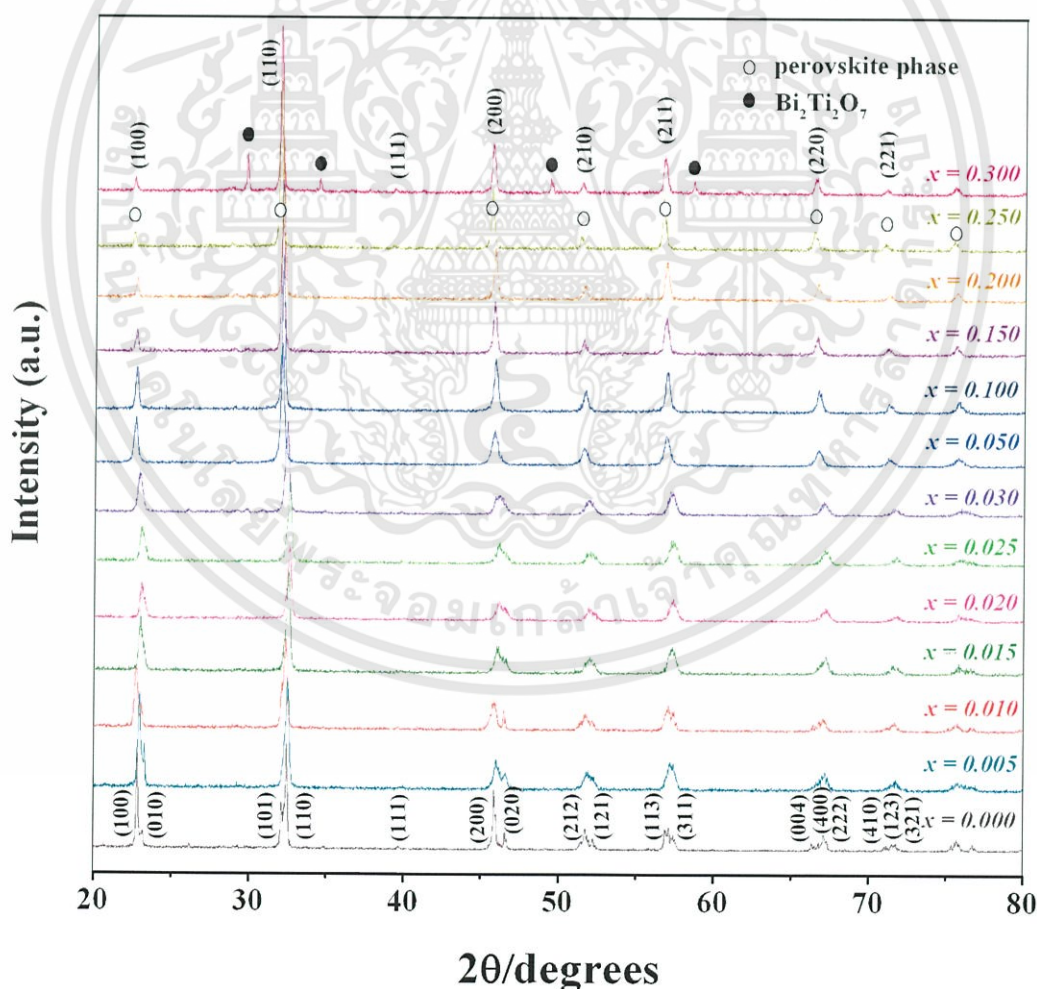
รูปที่ 4.32 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของเกรนเฉลี่ยของเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  ที่ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1050^\circ\text{C}$

สำหรับขนาดของเกรนเฉลี่ยของเซรามิกซ์ จะหาโดยวิธีนับช่วงตัดบนเส้นตรง (Linear intercept) พบว่า แสดงดังรูปที่ 4.32 จากรูปแสดงให้เห็นถึง ปริมาณ BZT มีผลต่อขนาดของเกรนเฉลี่ยอย่างเด่นชัด กล่าวคือ ขนาดของเกรนมีแนวโน้มจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ BZT บ่งบอกถึง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัดส่วนองค์ประกอบของ BZT นั้นมีผลต่อขนาดเกรนเฉลี่ยโดยเซรามิกซ์ KNN มีขนาดของเกรนเฉลี่ยประมาณ  $0.4 \mu\text{m}$  และเพิ่มขึ้นเป็น  $1.4 \mu\text{m}$  เมื่อเจือ BZT ไป 25 โมล% ทั้งนี้เนื่องมาจาก เมื่อเกิดการแทนที่ของ  $\text{Bi}^{3+}$  และ  $\text{Zn}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  ในตำแหน่ง A-site และ B-site ตามลำดับ ในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของ KNN โดยที่ช่องว่างที่เกิดจากไอออนของออกซิเจน (Oxygen vacancy) จะเป็นตัวช่วยกระตุ้นให้เกิดการแพร่เข้าไปสู่หน่วยเซลล์ของ KNN ได้ดีขึ้น ส่งผลให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นนั่นเอง ดังนั้นจากการศึกษาสมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  จึงสรุปได้ว่า BZT สามารถช่วยปรับปรุงสมบัติทางกายภาพให้ดีขึ้นได้ ได้แก่ ความหนาแน่นและโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกซ์ ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากในแง่ของการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าให้ดีขึ้นได้ ยิ่งไปกว่านั้น BZT ยังสามารถช่วยลดอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ให้ต่ำลงได้ ซึ่งมีประโยชน์อย่างมากในแง่ของการลดพลังงานที่ใช้ นั่นคือสามารถลดต้นทุนการผลิตนั่นเอง

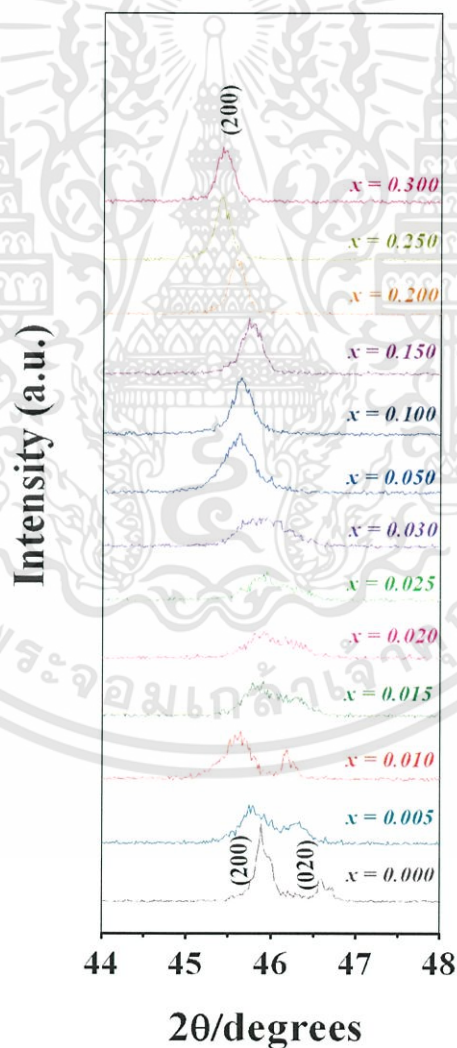
#### 4.4.3 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของเซรามิกซ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



รูปที่ 4.33 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

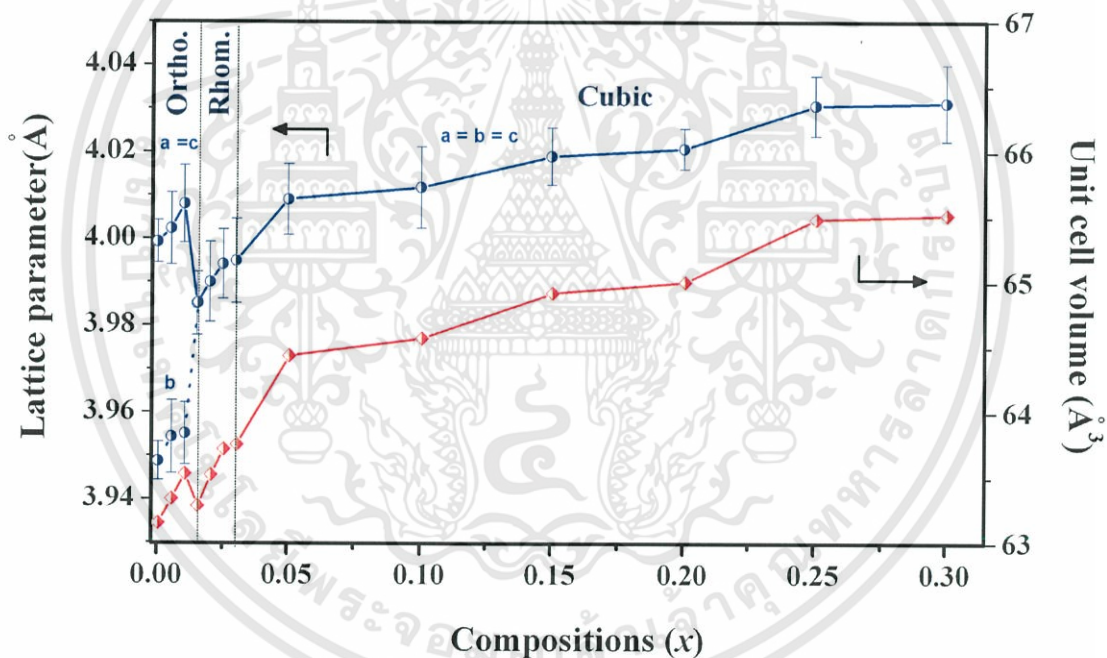
ได้ทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ของเซรามิกซ์ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1050^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าได้ผลดังแสดงดังรูปที่ 4.33 จากรูปจะเห็นได้ว่า สามารถเตรียมเฟสเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ของเซรามิกซ์ KNN-BZT ได้สูงสุด 25 โมล% ของ BZT ที่เจือเข้าไป เนื่องจากไม่สามารถพบฟีกของเฟสแปลกปลอมอื่นๆ ปรากฏอยู่เลย อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้นมากกว่า 25 โมล% สามารถที่จะพบเฟสไพโรคลออร์ของ  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  เกิดขึ้นเล็กน้อย สำหรับเซรามิกซ์ KNN ที่เตรียมได้ มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 32-0822 ของสาร  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  ซึ่งมีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์แบบออร์โธโรมบิก อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการเจือ BZT เข้าไปในสารระบบ KNN พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เปลี่ยนแปลงไป เพื่อให้เห็นความแตกต่างที่เด่นชัดขึ้นได้ทำการขยายฟีกในช่วง  $2\theta$  เท่ากับ 44 – 48 แสดงดังรูปที่ 4.34



รูปที่ 4.34 การขยายรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในช่วงระนาบของกลุ่ม (200) ของเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.34 แสดงให้เห็นถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในช่วงระนาบของกลุ่ม (200) สำหรับเซรามิกซ์ KNN จะสามารถสังเกตเห็นพีค 2 พีคที่แยกห่างจากกันอย่างเด่นชัด คือ 20 เท่ากับ 45.88 (ระนาบ 200 และ 002) และ 20 เท่ากับ 46.58 (ระนาบ 020) อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการเจือ BZT เข้าไป 0.5 % โมล พบว่า พีคทั้งสองเกิดการเลื่อนเข้าหากันและเลื่อนเข้าหากันมากขึ้นตามปริมาณของ BZT ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ความเป็นออร์โธโรมบิกของเซรามิกซ์ลดลง สำหรับเซรามิกซ์ 0.985KNN – 0.015BZT พบว่า ทั้งสองพีคเกิดการรวมกันมีลักษณะเป็นพีคฐานกว้าง (Broad peak) ซึ่งคาดว่า สารน่าจะเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากออร์โธโรมบิกไปเป็น รอมโบอีดรอลและเปลี่ยนแปลงไปเป็นโครงสร้างแบบคิวบิกในที่สุดเมื่อเจือ BZT มากกว่า 3 % โมล โดยสังเกตได้จากพีคมีลักษณะเป็นพีคแหลม ฐานพีคแคบ (Shape peak) นอกจากนี้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ยังสามารถนำมาคำนวณเลขทฤษฎารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ได้ แสดงดังรูปที่ 4.35



รูปที่ 4.35 ความสัมพันธ์ระหว่างเลขทฤษฎารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์กับสัดส่วนองค์ประกอบของสารในเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$

จากรูปที่ 4.35 แสดงให้เห็นถึง การเปลี่ยนแปลงของเลขทฤษฎารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ได้อย่างเด่นชัดเมื่อทำการเจือ BZT เข้าไป โดยพบว่า เลขทฤษฎารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ BZT ที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เมื่อพิจารณาจากการจัดเรียงตัวของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ที่ตำแหน่ง A-site ถึงแม้ว่า  $\text{Bi}^{3+}$  ที่เข้าแทนที่จะมีขนาดรัศมีไอออนที่เล็ก

กว่า  $(K_{0.5}Na_{0.5})^+$  ที่ถูกแทนที่ แต่เมื่อพิจารณาปริมาตรของหน่วยเซลล์กลับพบว่ามีความเพิ่มขึ้นทั้งนี้ เป็นผลมาจากที่ตำแหน่ง B-site  $Zn^{2+}$  (0.88Å) และ  $Ti^{4+}$  (0.745Å) มีขนาดรัศมีไอออนที่ใหญ่ได้เข้าแทนที่  $Nb^{5+}$  (0.78Å) ซึ่งมีขนาดรัศมีไอออนเล็กกว่า โดยเมื่อเปรียบเทียบเทียบปริมาตรของหน่วยเซลล์ของ BZT มีค่าเท่ากับ  $67.601\text{Å}^3$  [43] ซึ่งใหญ่กว่า KNN ( $V = 63.156\text{Å}^3$ ) อยู่ถึง  $4.445\text{Å}^3$  ดังนั้นจึงส่งผลให้เลขที่ซพามีเตอร์มีค่ามากขึ้นตามปริมาณของ BZT ที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง โดยที่เซรามิกซ์  $x \leq 0.01$  จะมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิก หลังจากนั้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปเป็นแบบรอมโบฮีดรอลจนถึงเซรามิกซ์ที่มีค่า  $x$  เท่ากับ 0.03 และเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปเป็นคิวบิกในที่สุดเมื่อ  $x > 0.3$  ซึ่งการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนี้มีลักษณะคล้ายกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในสารระบบ KNN -  $BiFeO_3$  ที่ทำการศึกษาโดย Zuo และคณะ [44] ซึ่งพบว่า เมื่อปริมาณของการเจือ  $BiFeO_3$  เพิ่มขึ้น โครงสร้างของสารจะเริ่มเปลี่ยนจากออร์โธโรมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอลและคิวบิกในที่สุด สำหรับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ KNN - BZT สามารถอธิบายได้ โดยการพิจารณาจากความสามารถในการจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของผลึก KNN - BZT จากค่าทอลอแรนซ์แฟกเตอร์ (Tolerance factor หรือ  $t$ ) โดยอาศัยสมการที่ 2.6 แสดงดังตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 แสดงรัศมีไอออนเฉลี่ยและค่าทอลอแรนซ์แฟกเตอร์ของเซรามิกซ์ KNN - BZT

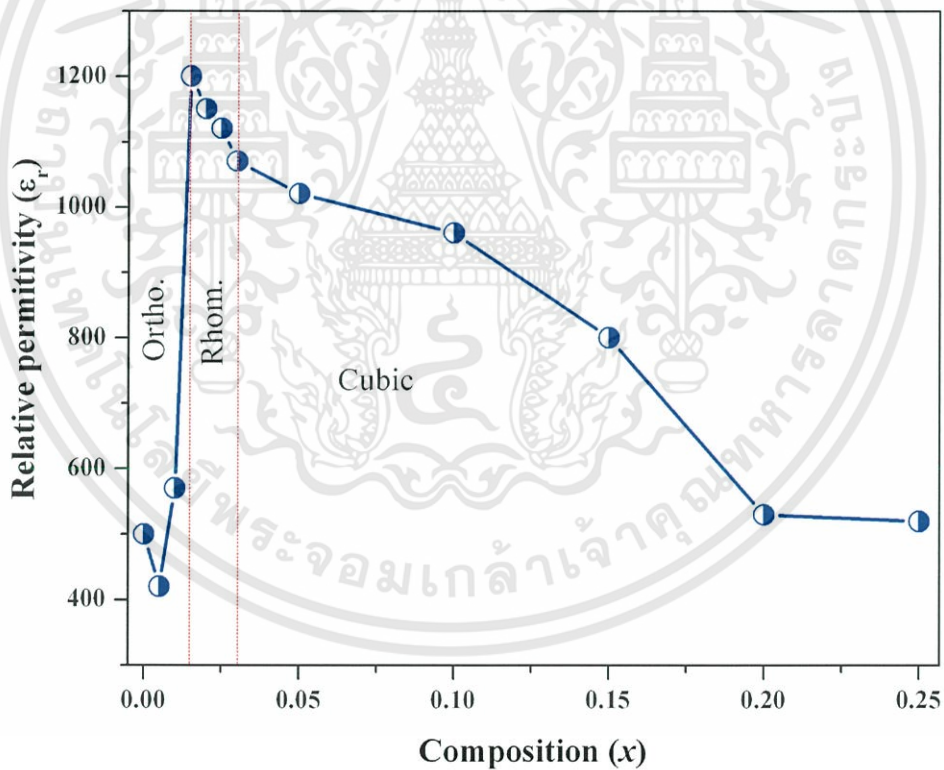
Composition	Ionic radii (Å)		Tolerance
	A-site	B-site	
$x = 0.00$	1.6550	0.7800	1.010
$x = 0.01$	1.6535	0.7803	1.009
$x = 0.02$	1.6520	0.7807	1.008
$x = 0.03$	1.6501	0.7810	1.008
$x = 0.05$	1.6472	0.7816	1.006
$x = 0.10$	1.6398	0.7833	1.003
$x = 0.15$	1.6324	0.7849	1.000
$x = 0.20$	1.6246	0.7865	0.997
$x = 0.25$	1.6168	0.7881	0.993
$x = 0.30$	1.6094	0.7898	0.989

จากตารางที่ 4.9 พบว่า ค่า  $t$  ของ KNN บริสุทธิ์ เท่ากับ 1.010 (มีค่ามากกว่า 1) ซึ่งชี้ให้เห็นว่าในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของ KNN นั้น  $Nb^{5+}$  ที่ตำแหน่ง B-site มีขนาดไอออนที่เล็กกว่า เมื่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

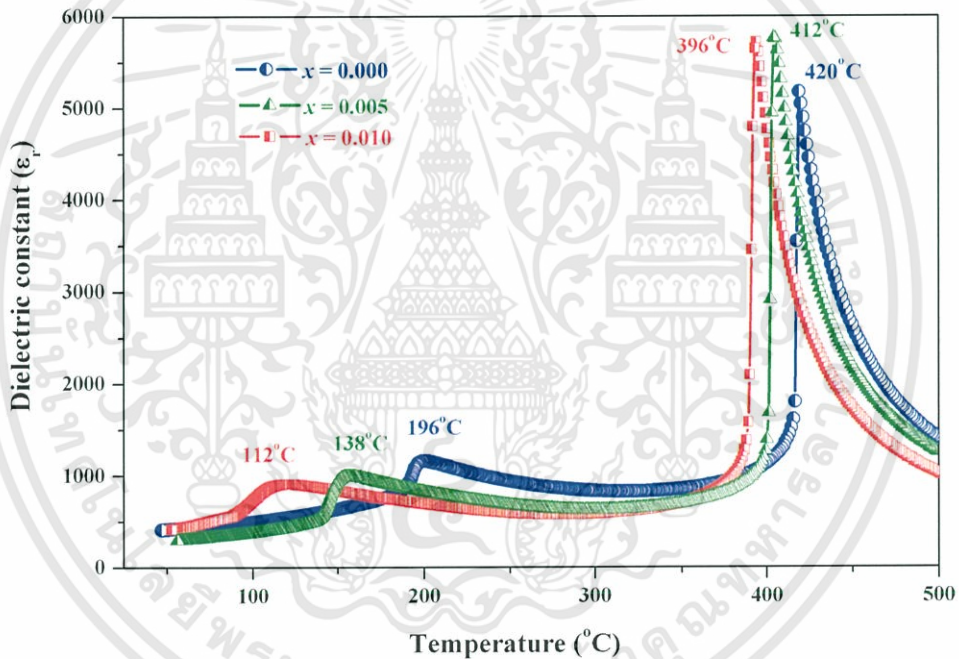
เทียบกับช่องว่างออกตะสีดรอลที่เกิดขึ้น และเมื่อมีการเจือ BZT ลงไปใน KNN พบว่าค่า  $\epsilon$  มีค่าลดลง โดยที่  $x = 0.10$  มีค่า  $\epsilon = 1.003$  และค่า  $\epsilon$  มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณของ BZT ทั้งนี้เนื่องจาก  $\text{Bi}^{3+}$  มีขนาดของไอออนเล็ก เข้าไปแทนที่  $\text{K}^+$  และ  $\text{Na}^+$  ซึ่งไอออนทั้งคู่มีขนาดใหญ่กว่า ทำให้ค่าเฉลี่ยของขนาดไอออนในตำแหน่ง A-site มีขนาดเล็กลง ส่งผลให้ช่องว่างออกตะสีดรอลมีขนาดเล็กลงเมื่อมีการจัดเรียงโครงสร้างแบบ FCC ยิ่งไปกว่านั้น ไอออนเฉลี่ยในตำแหน่ง B-site มีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้ค่า  $\epsilon$  มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณของ BZT โดยที่  $x = 0.15$  มีค่า  $\epsilon = 1.000$  ซึ่งมีค่าเท่ากับโครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติ (Ideal perovskite) มีโครงสร้างแบบคิวบิก ซึ่งสอดคล้องกับผลการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรวจพบพีกแหลม ฐานพีกแคบ (Shape peak) ซึ่งชี้ให้เห็นว่าเป็นลักษณะของโครงสร้างแบบคิวบิก

#### 4.4.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกและการเปลี่ยนเฟส (Dielectric properties and phase transition)

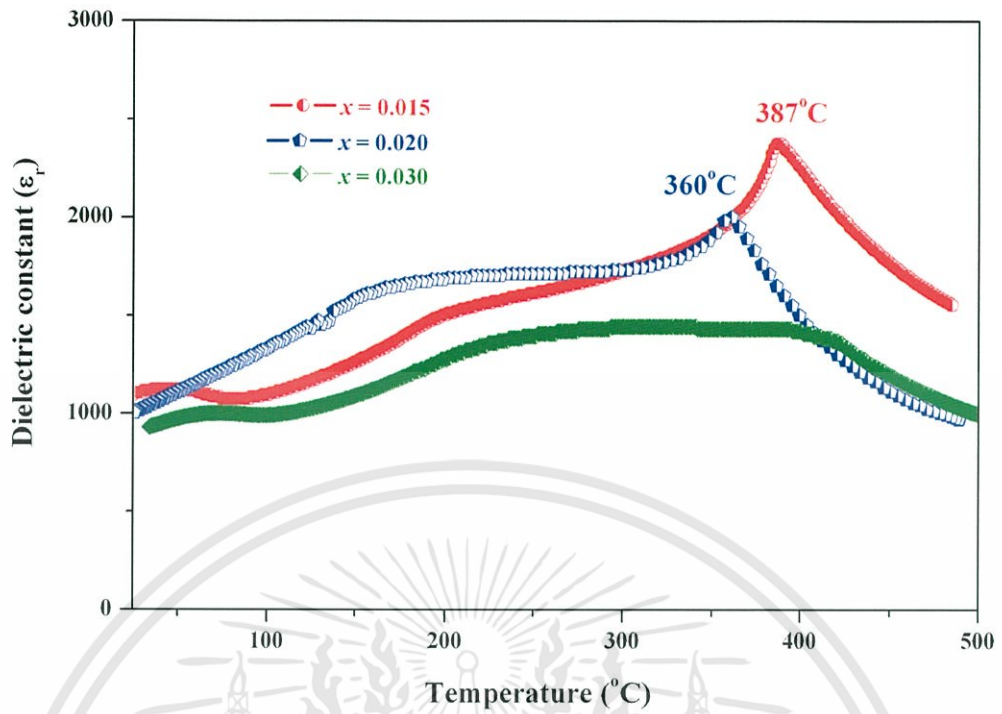


รูปที่ 4.36 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องกับสัดส่วนองค์ประกอบของ เซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$

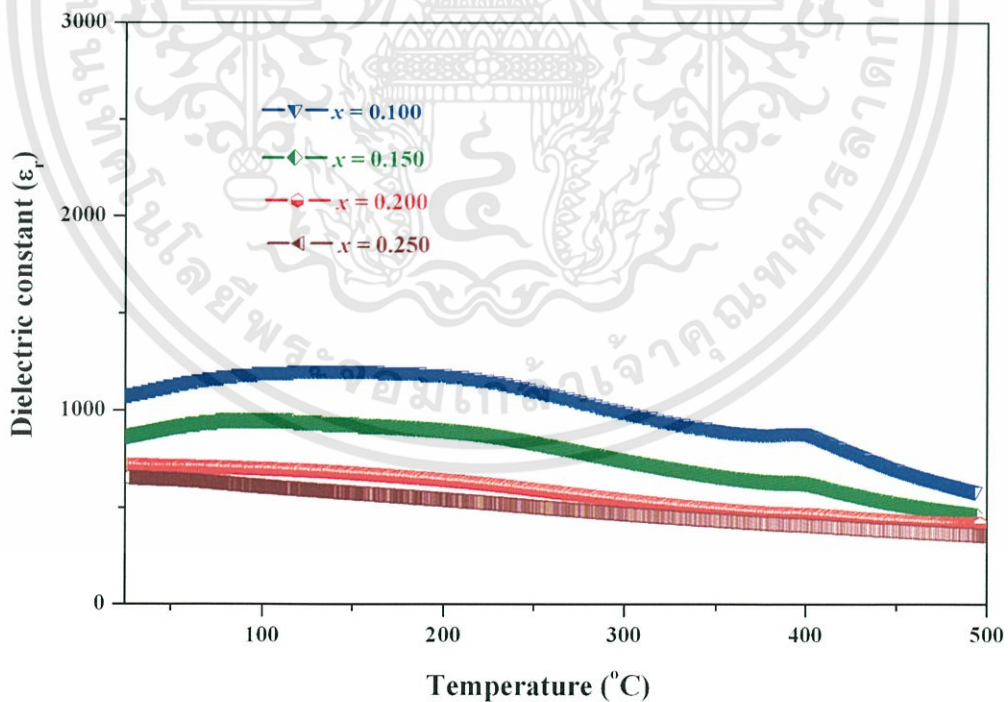
ทำการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้อง ที่ความถี่ 100 Hz ของเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  แสดงดังรูปที่ 4.36 จากรูปแสดงให้เห็นว่า ในช่วงสัดส่วนองค์ประกอบของสาร เป็น  $0 \leq x \leq 0.01$  จะมีการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในช่วงแคบๆ (400 – 600) อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้นเป็น  $x = 0.015$  พบว่า มีค่าพุ่งสูงขึ้นถึง 1200 ทั้งนี้จะเกิดจาก เซรามิกซ์เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในช่วงสัดส่วนองค์ประกอบของสารนี้ ซึ่งสอดคล้องกับ ผลการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งพบว่าเป็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจาก ออร์โธโรมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอล และเมื่อ  $x > 0.15$  พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเริ่มมีค่าลดลงเรื่อยๆ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะความเป็นรอมโบฮีดรอลของเซรามิกซ์ลดลงเรื่อยๆ และกลายเป็นคิวบิก ในที่สุด หลังจากนั้นได้ทำการวัดค่าไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกซ์ ที่ความถี่ 100 Hz แสดงดังรูปที่ 4.37 - 4.39



รูปที่ 4.37 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิของเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  เมื่อ  $x = 0.000 - 0.010$



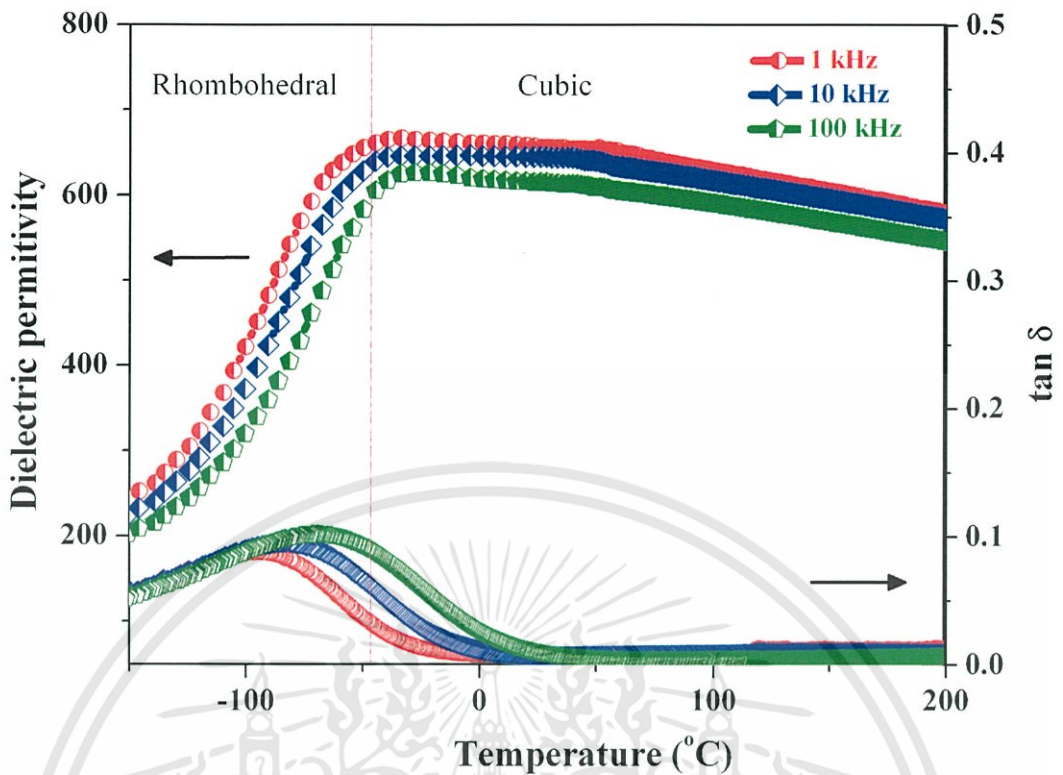
รูปที่ 4.38 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  เมื่อ  $x = 0.015 - 0.030$



รูปที่ 4.39 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  เมื่อ  $x = 0.100 - 0.250$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.37 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  เมื่อ  $x = 0.000 - 0.010$  เมื่อพิจารณาเซรามิกซ์ KNN พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิคูรี ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเกิดการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ทั้งนี้เกิดจากความเครียดในผลึกที่เพิ่มขึ้นและเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในที่สุด โดยพีคที่ได้มีลักษณะแหลม ฐานพีคแคบ บ่งบอกถึงเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างอย่างรวดเร็ว ซึ่งชี้ให้เห็นว่า KNN มีลักษณะการเปลี่ยนแปลงเฟสแบบอันดับที่หนึ่ง (First order phase transition) ซึ่งแสดงสมบัติเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดา (Normal ferroelectric) อย่างเด่นชัด โดยสามารถพบการเปลี่ยนเฟสอยู่ในสองช่วงอุณหภูมิคือ  $196$  และ  $420^{\circ}\text{C}$  ซึ่งเป็นการเปลี่ยนจากเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบออร์โธโรมบิกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบเทตระโกนอล ( $T_{0-T}$ ) และจากเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบเทตระโกนอลไปเป็นเฟสพาราอิเล็กทริกคิวบิก (อุณหภูมิคูรี หรือ  $T_C$ ) ตามลำดับ สำหรับเซรามิกซ์  $x = 0.005$  และ  $0.01$  พบว่า มีลักษณะการเปลี่ยนเฟสคล้ายกันกับการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกซ์ KNN โดยสามารถพบการเปลี่ยนเฟสอยู่สองช่วงอุณหภูมิเช่นเดียวกัน อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนเฟสทั้งสองช่วงกลับมีอุณหภูมิที่ลดลงตามปริมาณของ BZT ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า ที่  $x = 0.01$  มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_{\max}$ ) สูงที่สุด คือ  $5900$  สำหรับรูปที่ 4.38 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  เมื่อ  $x = 0.015 - 0.030$  จากรูปแสดงให้เห็นอย่างเด่นชัดว่า ลักษณะของพีคมีการเปลี่ยนแปลงไป คือเป็นพีคฐานกว้าง (Broad peak) มากขึ้น ตามปริมาณของ BZT บ่งบอกถึงลักษณะการเปลี่ยนแปลงของเฟสแบบต่อเนื่อง ซึ่งชี้ให้เห็นว่า รูปแบบการเปลี่ยนเฟสเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงไปเป็นการเปลี่ยนเฟสแบบอันดับที่สอง (Second order phase transition หรือ Diffuse phase transition) ซึ่งเป็นข้อบ่งชี้ว่าเซรามิกซ์เริ่มแสดงสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ (Relaxor ferroelectric) มากขึ้น สำหรับเซรามิกซ์  $x = 0.015$  ไม่ปรากฏการเปลี่ยนเฟสในช่วง  $T_{0-T}$  แต่กลับพบเซรามิกซ์ที่มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล โดยมีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ประมาณ  $387^{\circ}\text{C}$  และอุณหภูมิดังกล่าวมีค่าลดลงตามปริมาณของ BZT ที่เพิ่มขึ้น สำหรับรูปที่ 4.39 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  เมื่อ  $x = 0.100 - 0.250$  จากกราฟไม่สามารถตรวจพบการเปลี่ยนเฟสได้ ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าเซรามิกซ์ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบของสารอยู่ในช่วง  $0.01 < x \leq 0.03$  จะมีเฟสแบบรอมโบฮีดรอล สำหรับเซรามิกซ์  $x > 0.030$  ไม่สามารถตรวจพบการเปลี่ยนเฟสได้ ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสเกิดการเลื่อนต่ำลงกว่าอุณหภูมิห้อง ทำให้โครงสร้างของเซรามิกซ์ในช่วงนี้มีโครงสร้างแบบคิวบิก

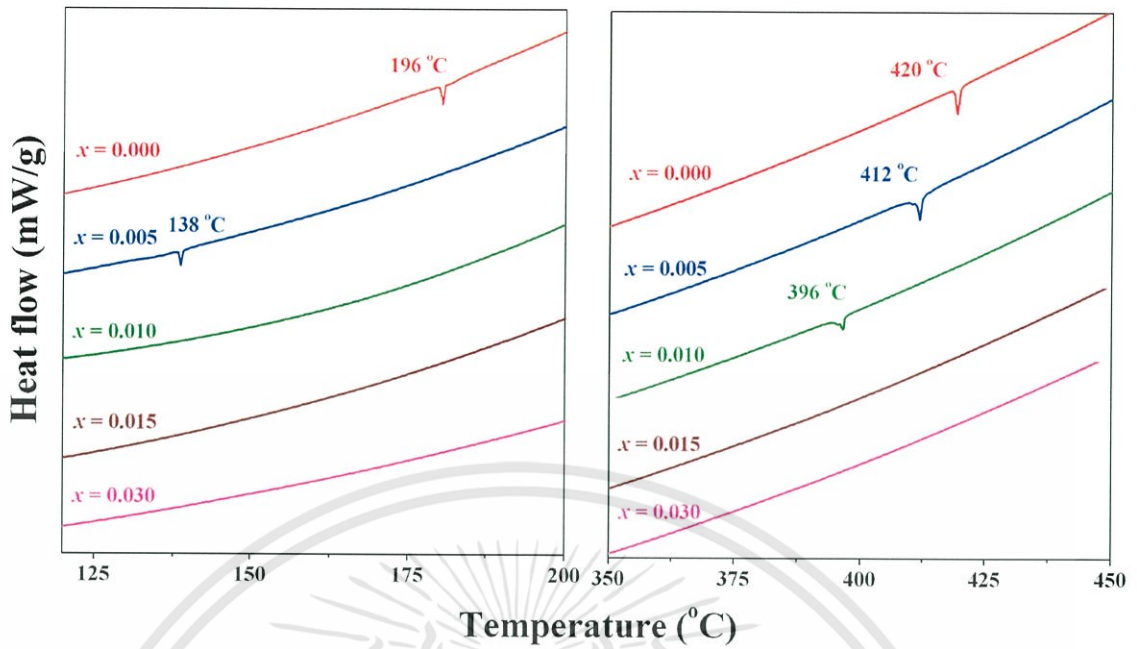


รูปที่ 4.40 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิกซ์ 0.75KNN – 0.25BZT

จากรูปที่ 4.40 แสดงให้เห็นว่า เซรามิกซ์ 0.75KNN – 0.25BZT แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ที่อุณหภูมิค่อนข้างชัดเจน กล่าวคือ พีกที่ได้มีลักษณะเป็นพีคฐานกว้าง (Broad peak) โดยมีการเปลี่ยนเฟสแบบอันดับที่สอง และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นอยู่กับความถี่ที่ใส่เข้าไป โดยมี  $T_m$  ที่ความถี่ 100 Hz อยู่ที่  $-35^{\circ}\text{C}$

#### 4.4.5 ผลการตรวจสอบการเปลี่ยนเฟสด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคัลอริมิเตอร์

สำหรับการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกซ์สามารถยืนยันได้อย่างชัดเจน โดยตรวจสอบพลังงานที่ใช้เปลี่ยนเฟสของเซรามิกซ์ โดยใช้เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคัลอริมิเตอร์ (DSC) แสดงดังรูปที่ 4.41



รูปที่ 4.41 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$

จากรูปที่ 4.41 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  โดยใช้อัตราการลดอุณหภูมิ (Cooling rate)  $10^\circ\text{C}$  สำหรับเซรามิกซ์ KNN สามารถตรวจพบพีคในสองช่วงอุณหภูมิ ซึ่งเป็นพีคการดูดพลังงานเพื่อใช้ในการเปลี่ยนเฟส  $T_C$  และ  $T_{O-T}$  ที่อุณหภูมิ 420 และ  $196^\circ\text{C}$  ตามลำดับ โดยการเปลี่ยนเฟสทั้งสองมีการดูดพลังงานอย่างรวดเร็ว ซึ่งเป็นการบ่งชี้ว่าการเปลี่ยนเฟสทั้งสองมีการเปลี่ยนเฟสแบบอันดับที่หนึ่ง (First order phase transition) อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้น จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสทั้งสองช่วงมีค่าลดลง ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนเฟสที่ได้จากการตรวจสอบโดยการวัดค่าไดอิเล็กทริก ยิ่งไปกว่านั้นยังพบว่า พีคมีลักษณะที่ฐานกว้างขึ้นและมีขนาดเล็กลงตามปริมาณของ BZT ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งชี้ให้เห็นว่าพลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสจะมีค่าลดลง ตามปริมาณของ BZT ที่เพิ่มขึ้น และจนในที่สุดไม่สามารถตรวจพบการเปลี่ยนแปลงพลังงานดังกล่าวได้ในเซรามิกซ์  $0.985\text{KNN} - 0.015\text{BZT}$  สำหรับเซรามิกซ์  $0.99\text{KNN} - 0.01\text{BZT}$  สามารถตรวจพบการเปลี่ยนเฟสได้เพียงช่วงเดียว คือ  $T_C$  ( $396^\circ\text{C}$ ) แต่กลับไม่พบการเปลี่ยนเฟสในช่วง  $T_{O-T}$  และเมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้นมากกว่านี้ ไม่สามารถตรวจพบการเปลี่ยนแปลงพลังงานได้เลย ซึ่งเป็นข้อบ่งชี้ว่า ลักษณะการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกซ์ มีการเปลี่ยนแปลงจากการเปลี่ยนเฟสอันดับที่หนึ่งไปเป็นอันดับที่สองอย่างเด่นชัด ทั้งนี้เนื่องจากการเปลี่ยนเฟสอันดับที่สองนั้น เป็นการเปลี่ยนเฟสในลักษณะต่อเนื่อง (Diffuse) มีการดูดพลังงานมาที่ละน้อยและต่อเนื่อง ทำให้เครื่องดีฟเฟอร์เรนเซียลสแกนนิ่งคัลอริมิเตอร์ไม่สามารถตรวจพบการเปลี่ยนแปลงพลังงานนี้ได้

เมื่อพิจารณาเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ( $ABO_3$ ) ในผลึกเซรามิกซ์ในระบบ  $(1-x)KNN - xBZT$  ไม่ว่าจะเป็ นไอออนในตำแหน่ง A-site ( $K^+$   $Na^+$  และ  $Bi^{3+}$ ) หรือ B-site ( $Nb^{5+}$   $Zn^{2+}$  และ  $Ti^{4+}$ ) ล้วนมีไอออนบวก หลากหลายชนิด เมื่อมีการจัดเรียงไอออนต่างๆ ในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ดังกล่าว จึงสามารถที่ จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในระดับโครงสร้างได้หลายแบบ ทำให้ผลึกของเซรามิกซ์ในระดับ โครงสร้างไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous) มากขึ้น ตามปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้นโดย โครงสร้างแต่ละแบบ จะตอบสนองต่อความถี่และช่วงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่แตกต่างกันไป ส่งผลให้เซรามิกซ์โดยรวมเกิดการดูดหรือคายพลังงานอย่างต่อเนื่อง ซึ่งแตกต่างจากเซรามิกซ์ KNN ที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน(Homogeneous) มากกว่านั่นเอง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

# สรุปผลและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผล

จากการศึกษาเปรียบเทียบกระบวนการและปัจจัยที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผงผลึก KNN – BZT ให้ได้ความบริสุทธิ์สูง เงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิกซ์ให้มีความหนาแน่นสูง รวมไปถึงการศึกษา โครงสร้างผลึก สมบัติทางกายภาพ การเปลี่ยนเฟส สมบัติไดอิเล็กทริกและสัญญาณวิทยา สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

#### 5.1.1 การศึกษาเปรียบเทียบผลของกระบวนการประดิษฐ์เซรามิกซ์ด้วยเทคนิคและการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน

1) เงื่อนไขที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ของผงผลึกในระบบ KNN - BZT คือ ที่อุณหภูมิ 850°C อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ 20°C/min เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

2) การสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ KNN – BZT ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งสามารถเตรียมเฟสเพอร์อฟสไกต์บริสุทธิ์ของผงผลึกได้ไม่เกิน 10 โมล% ของ BZT เท่านั้น โดยเมื่อเจือ BZT มากกว่า 10 โมล% สามารถพบเฟสไพโรคลอรัของ  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ได้ ของ BZT และปริมาณของเฟสไพโรคลอรัมีปริมาณสูงขึ้นตามปริมาณของ BZT อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์ผงผลึกด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน สามารถเตรียมเฟสเพอร์อฟสไกต์บริสุทธิ์ของผงผลึกได้ถึง 20 โมล% ของ BZT ที่เจือเข้าไป และที่  $x = 0.3$  สามารถพบเฟสไพโรคลอรัของ  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ได้เล็กน้อยเท่านั้น

3) จากผลการตรวจสอบทางกายภาพของเซรามิกซ์ (ความหนาแน่นสัมพัทธ์ การหดตัวเชิงปริมาตรและสัญญาณวิทยา) พบว่า กระบวนการเตรียมสารทั้งสองเทคนิคไม่มีนัยสำคัญต่อสมบัติทางกายภาพของเซรามิกซ์ KNN – BZT

4) ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก พบว่า เซรามิกซ์ที่เตรียมด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอนมีค่าไดอิเล็กทริกสูงกว่าทุกสัดส่วนของสาร ยิ่งไปกว่านั้น ค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกยังมีค่าต่ำกว่าเมื่อเทียบกับเซรามิกซ์ที่เตรียมได้จากเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เพราะเซรามิกซ์ที่เตรียมด้วยเทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอนมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่า ประกอบกับการมีเฟสไพโรคลอรัน้อยกว่า เมื่อเทียบกับเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

5) จากการสรุปผลการทดลอง ข้อ 1 – 4 ซึ่งให้เห็นว่ากระบวนการที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ KNN – BZT คือ เทคนิคการมิกซ์ออกไซด์แบบสองขั้นตอน

### 5.1.2 การหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกซ์ในระบบ KNN – BZT

1) สามารถเตรียมเฟสเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ของเซรามิกซ์ KNN-BZT ได้สูงสุด 25 โมล% ของ BZT ที่เจือเข้าไป

2) สามารถเตรียมเซรามิกซ์ KNN – BZT แต่ละสัดส่วนของสารให้มีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่าร้อยละ 92 โดยความหนาแน่นจะเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณของ BZT ที่เจือเข้าไป ซึ่งมีประโยชน์อย่างมากในการช่วยให้สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกซ์ให้ดีขึ้นได้ ยิ่งไปกว่านั้น ยังพบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาซินเตอร์ลดต่ำลงตามปริมาณของ BZT ซึ่งมีประโยชน์ในแง่ของการลดพลังงานทำให้สามารถลดต้นทุนในการผลิตลงได้

2) จากการศึกษาทางสัณฐานวิทยาของเซรามิกซ์ KNN – BZT พบว่า ลักษณะของเกรนของเซรามิกซ์มีรูปร่างเป็นลูกบาศก์ ขนาดของเกรนค่อนข้างสม่ำเสมอ การกระจายตัวค่อนข้างดี นอกจากนี้ยังพบว่า สัดส่วนองค์ประกอบของ BZT มีผลต่อขนาดของเกรนเฉลี่ย โดยขนาดของเกรนมีแนวโน้มจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ BZT โดยเซรามิกซ์ KNN มีขนาดของเกรนเฉลี่ยประมาณ  $0.4 \mu\text{m}$  และเพิ่มขึ้นเป็น  $1.4 \mu\text{m}$  เมื่อ  $x = 0.25$  สำหรับเซรามิกซ์  $x = 0.30$  สามารถตรวจพบเฟส ไพโรคลอรัของ  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  กระจายอยู่ทั่วไปในเนื้อเซรามิกซ์ ซึ่งมีลักษณะรูปร่างเป็นลูกบาศก์ มีรูพรุนภายในจำนวนมาก ขนาดของเกรนที่พบมีความแตกต่างกันมาก โดยอยู่ในช่วง  $2 - 40 \mu\text{m}$

3) การตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกซ์ KNN – BZT พบว่า ที่สัดส่วน  $0 \leq x \leq 0.010$  เซรามิกซ์จะมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิกและเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปเป็นรอมโบฮีดรอลในช่วงสัดส่วน  $0.015 \leq x \leq 0.030$  และเมื่อ  $x > 0.30$  จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกในที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่า สัดส่วนองค์ประกอบของ BZT มีอิทธิพลต่อค่าเลขทิตพารามิเตอร์และขนาดปริมาตรของหน่วยเซลล์ของผลึก KNN – BZT อย่างมีนัยสำคัญ

4) การตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง พบว่า ในสัดส่วนของ เซรามิกซ์ เป็น  $0 \leq x \leq 0.01$  จะมีการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในช่วงแคบๆ (400 – 600) อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้นเป็น  $x = 0.015$  พบว่า มีค่าพุ่งสูงขึ้นถึง 1200 ทั้งนี้เกิดจากเซรามิกซ์เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากออร์โธโรมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอล และเมื่อ  $x > 0.15$  พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเริ่มมีค่าลดลงเรื่อยๆ ทั้งนี้เนื่องจากความเป็นรอมโบฮีดรอลของ เซรามิกซ์ลดลงเรื่อยๆ และกลายเป็นคิวบิกในที่สุด

5) การตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่างๆ สามารถพบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุด ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) คือ 5900 ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.01$

6) สัดส่วนองค์ประกอบของ BZT มีอิทธิพลต่อลักษณะการเปลี่ยนแปลงเฟสของเซรามิกซ์จากการเปลี่ยนแปลงเฟสแบบอันดับที่หนึ่ง (First order phase transition) ไปเป็นการเปลี่ยนเฟส

แบบอันดับที่สอง (Second order phase transition หรือ Diffuse phase transition) แสดงให้เห็นว่า เซรามิกซ์เริ่มแสดงสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ (Relaxor ferroelectric)

7) สัดส่วนองค์ประกอบของ BZT มีผลทำให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกซ์ลดต่ำลง ตามปริมาณของ BZT ที่เพิ่มขึ้น

8) เมื่อ  $x > 0.03$  ไม่สามารถพบการเปลี่ยนเฟสได้ เนื่องจากอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสเกิดการเลื่อนต่ำลงกว่าอุณหภูมิห้อง ทำให้โครงสร้างของเซรามิกซ์ในช่วงนี้มีโครงสร้างแบบคิวบิก ซึ่งแสดงสมบัติเป็นพาราอิเล็กทริก (Paraelectric)

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1) สำหรับการเตรียมเซรามิกซ์ในระบบที่มีโพแทสเซียมเป็นองค์ประกอบ ควรเตรียมในสภาวะบรรยากาศที่ปราศจากไอน้ำ เช่น ในสภาวะแก๊สไนโตรเจน เพื่อลดปัญหาในการซังสารที่ผิดพลาดเนื่องจากการดูดความชื้นของสารอย่างรวดเร็ว

2) ศึกษาการเตรียมเซรามิกซ์ KNN - BZT ด้วยสารตั้งต้นอื่นๆ แทนสารประกอบประเภทอัลคาไลคาร์บอเนต เช่น สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่มีความเข้มข้นแน่นอน เป็นต้น เพื่อลดปัญหาในการซังสารที่ผิดพลาด

3) ควรทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่ปรากฏในเซรามิกซ์ KNN - BZT ด้วยเทคนิค EDX เพื่อประกอบการอธิบายผลของเทคนิค SEM

4) ทำการตรวจสอบสมบัติอื่นๆ เพิ่มเติม เช่น สมบัติเพียโซอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติเชิงกล เป็นต้น เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานที่จำเป็นในการกำหนดการประยุกต์ใช้งานของเซรามิกซ์และเป็นประโยชน์ต่อการหาแนวทางในการศึกษา และสร้างความเข้าใจในเซรามิกซ์ระบบนี้ให้มากขึ้น

## เอกสารอ้างอิง

- [1] T. R. Shrout and S. J. Zhang. 2007. "Lead- free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT". **Journal of Electroceramic**. Volume 19, 183.
- [2] Y. Xu. 1991. **Ferroelectric Materials and Their Application**. Elsevier Science Publishers. B.V.
- [3] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe. 1971. **Piezoelectric ceramics**. Academic. USA.
- [4] E. Cross. 2004. "Lead-free at last". **Nature**. Volume 432, 24.
- [5] ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. 2547. ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับสารปนเปื้อนในผลิตภัณฑ์. กรุงเทพฯ.
- [6] จิรภัทร จำญาติ. 2546. "ระเบียบ WEEE และ RoHS ของสหภาพยุโรปในผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์". **Engineering Today**. Volume 1, 25.
- [7] R. E. Jaeger and L. Egerton. 1962. "Hot pressing of potassium-sodium niobates". **Journal of American Ceramic Society**. Volume 45, 209-213.
- [8] G. Shirane, R. Newnham and R. Pepinsky. 1954. "Dielectric Properties and Phase Transition of  $\text{NaNbO}_3$  and  $(\text{Na, K})\text{NbO}_3$ ". **Journal of Physics Review**. Volume 96, 581-588.
- [9] M. R. Suchom, A. M. Fogg, M. Allix, H. Niu, J. B. Claridge and M.J. Rosscinsky. 2006. "Lead-free closed-shell polar perovskite with a calculate ionic polarization of  $150 \text{ Ccm}^{-2}$ ". **Journal of Chemical Material**. Volume 18, 4987-4989.
- [10] M. R. Suchomel and P. K. Davies. 2005. "Enhanced tetragonality in  $(x)\text{PbTiO}_3$ - $(1-x)\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  and related solid solution systems". **Applied Physics Letters**. Volume 86. 262905.
- [11] S. H. Park, C. W. Ahn and S. Nahm. 2004. "Microstructure and piezoelectric properties of ZnO-added  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  ceramics". **Japanese Journal of Applied Physics**. Volume 43, 1072-1074.
- [12] D. Lin, K. W. Kwok, H. L. W. Chan. (2007). Double hysteresis loop in Cu-doped  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. **Applied Physics Letters**. 90. 232903.
- [13] G.H. Haertling. 1999. "Ferroelectric ceramics: History and technology". **Journal of American Ceramic Society**. Volume 82, 797-818.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [14] J. Valasek. 1921. "Piezoelectricity and allied phenomena in Rochelle salt". **Journal of Physics Review**. Volume 17, 475-481.
- [15] A. Safari, R. K. Panda and V. F. Janas. 1996. "Ferroelectric Ceramics: Processing, properties and applications". **Key Engineering Material**. Volume 122-124. 35-70.
- [16] [online]. Available ; <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ferroelectrics/intro.php>
- [17] A. J. Moulson and J. M. Herbert. 2003. **Electroceramics**. 2<sup>nd</sup> ed. London : Johnwiley and Sons.
- [18] H. Jaffe. "Piezoelectric ceramics". 1958. **Journal of American Ceramic Society**. Volume 41. 494
- [19] D. Berlincourt. 1971. "**In ultrasonic transducer materials: Piezoelectric crystals and ceramics**". London : Plenum.
- [20] G. H. Haertling. 1967. "Properties of hot-pressed ferroelectric alkali niobate ceramics". **Journal of American Ceramic Society**. Volume 50. 329-330.
- [21] L. Egerton and D. M. Dillon. 1959. "Piezoelectric and dielectric properties of the ceramic in the system potassium-sodium niobate". **Journal of American Ceramic Society**. Volume 42. 438-442.
- [22] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic and N. Setter. 2005. "Piezoelectric properties of Li- and Ta- modified  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  ceramics". **Journal of Applied Physics Letters**. Volume 87. 18290-18295.
- [23] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nagamura. 2004. "Lead-free piezoceramics". **Nature**. Volume 84: 432.
- [24] R. Wang, R. Xie, K. Hanada, K. Matsusaki, H. Bando and M. Itoh. 2005. "Phase diagram and enhanced piezoelectricity in the strontium titanate doped potassium-sodium niobate solid solution". **Journal of Applied Physics Res**. Volume 202. R57-R59.
- [25] R. Wang, R. Xie, K. Hanada, K. Matsusaki, H. Bando, T. Sekiya and M. Itoh. 2006. "Phase diagram of the  $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ - $ATiO_3$  solid solutions". **Ferroelectrics**. Volume 336. 39-46.
- [26] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato. 2005. " $(Na_{0.5}K_{0.5})O_3$ - $LiTaO_3$  lead-free piezoelectric ceramics" **Journal of Material Letters**. Volume 59, 241-245

- [27] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato. 2004. "Phase transitional behavior and piezoelectric properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{O}_3\text{-LiNbO}_3$  ceramics" **Journal of Applied Physics Letters**. Volume 85, 4121-4123.
- [28] S. Zhang, R. Xia, T. R. Shrout, G. Zang and J. Wang. 2006. "Piezoelectric properties in perovskite  $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3)\text{-}0.052\text{LiSbO}_3$  lead-free ceramics" **Journal of Physics**. Volume 100, 104-108.
- [29] Y. Yuan, S. Zhang, X. Zhou and J. Liu. 2006 "Phase transition and temperature dependences of electrical properties of  $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Li}_y)_{0.5}]\text{TiO}_3$ ". **Japanese Journal of Applied Physics**. Volume. 45, 831-834.
- [30] J. S. Song, S. J. Jeong, I. S. Kim, D. S. Lee and E. C. Park. 2006. "Piezoelectric and dielectric properties in grain oriented  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  ceramics" **Ferroelectrics**. Volume 338, 69-79.
- [31] J. T. Zeng, K. W. Kwok and H. L. W. Chan. 2006. "Ferroelectric and piezoelectric properties of  $\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ " **Journal of American Ceramic Society**. Volume 89, 2828-2832
- [32] S. Zhao, G. Li, A. Ding, T. Wang and Q. Yin. 2006. "Ferroelectric and piezoelectric properties of  $(\text{Na,K})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  lead free ceramic" **Journal of Physics D: Applied Physics**. Volume 39, 2277-2281.
- [33] คมสัน จิระภัทรศิลป์. 2547. **Engineering metallurgy**, คณะวิศวกรรมศาสตร์อุตสาหกรรม สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, กรุงเทพฯ.
- [34] R. Zuo, X. Fang, C. Ye and L. Li. 2007. "Phase transitional behavior and piezoelectric properties of lead-free  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  ceramics". **Journal of American Ceramic Society**. Volume 90, 2424-2428.
- [35] C-C Huang, D. P. Cann, X. Tan and N. Vittayakorn. 2007. "Phase transitions and ferroelectric properties in  $\text{BiScO}_3\text{-Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$  solid solutions". **Journal of Applied Physics**. Volume 102. 044103.
- [36] สุรพล อนันตา, กระบวนการประดิษฐ์เซรามิกขั้นสูง, ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2543.
- [37] [online]. Available; <http://www.materials.co.uk/tga.html>
- [38] [online]. Available; [http://www.mtec.or.th/th/research/ceraparts/mea\\_physical.html](http://www.mtec.or.th/th/research/ceraparts/mea_physical.html)

- [39] P. Bomlai, P. Wichianrat, S. Muensit and S. J. Milne. 2007. "Effect of Calcination Conditions and Excess Alkali Carbonate on the Phase Formation and Particle Morphology of  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  Powders". **Journal of American Ceramic Society**, Volume 90, 1650–1655.
- [40] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, H. He, M. A. Marquardt and D. P. Cann. 2006. "Dielectric properties and morphotropic phase boundaries in the  $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  pseudo-binary system". **Journal of Electroceramics**. Volume 16, 141-149.
- [41] อรุษา หมั่นภักดิ์. 2544. โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเลดแมกนีเซียมไนโอเบตที่เตรียมจากสารตั้งต้นเลดเมตาไนโอเบตและเลดแมกนีเซียมออกไซด์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [42] B.-H. Lee and N.-K. Kim. 2008. "Phase developments in the  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  pseudo-ternary system" **Materials Letters**. Volume 62, 137–139
- [43] S.-H. Cho and N.-K. Kim. 2007. "Effect of  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$  introduction on perovskite development and dielectric properties of  $(\text{Ba},\text{Pb})\text{TiO}_3$ " **Materials Letters**. Volume 61, 256–258
- [44] J.-A. Lee and N.-K. Kim. 2008. "Development of perovskite in Fe-substituted  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  and dielectric characteristics". **Materials Research Bulletin**. Volume 40, 1839–1846
- [45] R. Zuo, C. Ye and X. Fang. 2008. " $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ - $\text{BiFeO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics" **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. Volume 69, 230–235.



## ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Influence of Fabrication Processing on Perovskite Phase Formation of KNN-BZT

M. Sutapun<sup>1</sup>, R. Muanghlua<sup>2</sup>, C-C Huang<sup>3</sup>, D. P. Cann<sup>3</sup>, W. C. Vittayakorn<sup>4</sup>  
and N. Vittayakorn<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand 10520

<sup>2</sup> Electronics Research Center, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok Thailand 10520

<sup>3</sup> Materials Science, School of Mechanical, Industrial, and Manufacturing Engineering, Oregon State University Corvallis, Oregon, 97331, USA

<sup>4</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand 50200

<sup>a</sup> e-mail: naratipcmu@yahoo.com

**Keywords:** Lead-free piezoelectric ceramics; Dielectric properties; perovskites;  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ;  $Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$

**Abstract** The binary system of  $(1-x)(K_{1/2}Na_{1/2})NbO_3-xBi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ ;  $x = 0.0-0.30$  ceramics was fabricated by conventionally mixed oxide and two-stage mixed oxide methods. Phase development of calcined powders and the crystal structure of sintered ceramics were analyzed by X-ray diffraction (XRD). The microstructure analyses were undertaken by scanning electron microscopy (SEM). In the conventional method, the perovskite phases were obtained for compositions containing only 10 mol % KNN. For compositions above this amount, a complex mixture of phases was observed. However, the complete solid solution of perovskite phase, prepared by two-stage mixed oxide, was retained up to 20 mole % BZT content. The experiments in this study suggest that the two-stage mixed oxide method helps to stabilize the perovskite phase better, when compared with the conventional method.

### Introduction

Piezoelectric materials based on  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  (PZT) ceramics have been widely used, due to their excellent piezoelectric and dielectric properties at the morphotropic phase boundary (MPB) [1]. However, the use of lead-based ceramics has caused serious environmental problems because of the high toxicity of lead oxide [2]. Alkali niobate  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  (KNN), a solid solution of ferroelectric  $KNbO_3$  and antiferroelectric  $NaNbO_3$ , is thought to be a promising candidate for lead-free piezoelectric ceramics because of its high Curie temperature (420 °C) and large electromechanical coupling factors [2].  $Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$  (BZT) is a ferroelectric, which has a  $Zn^{2+}$  and  $Ti^{4+}$  complex on the B-site of  $ABO_3$  perovskite structure, with a tetragonal symmetry [4, 5]. The BZT exhibits a high  $T_c$  and tetragonality enhanced through solid solution with  $PbTiO_3$  [4]. However, BZT is unstable in pure form and can only be stabilized under high pressures or in solid solutions with other perovskite end members [3, 4]. In order to develop lead-free piezoelectric materials, KNN was used for this research to stabilize the BZT perovskite phases in a solid solution. Both the conventionally mixed oxide and two-stage mixed oxide methods have been used in synthesizing the KNN-BZT ceramic. Finally, a comparison of the important dielectric properties was made to identify the optimum processing conditions.

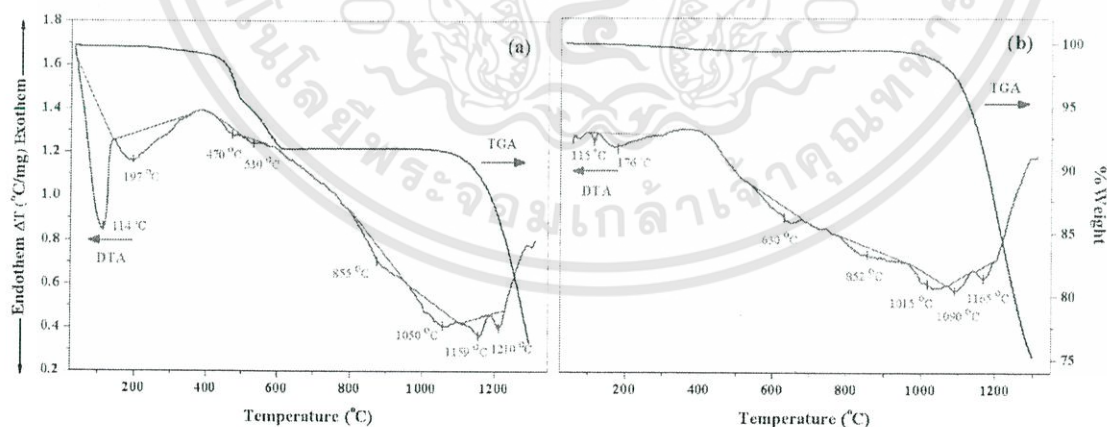
### Experimental

The  $(1-x)(K_{1/2}Na_{1/2})NbO_3-xBi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ ;  $x = 0.0-0.30$  lead-free ceramics were prepared by the conventionally mixed oxide and two-stage mixed oxide methods. Both methods used high purity

AR grade  $K_2CO_3$  (99.0%),  $Na_2CO_3$  (99.5%),  $Bi_2O_3$  (99.5%),  $Nb_2O_5$  (99.9%),  $ZnO$  (99.0%) and  $TiO_2$  (99.0%). Alkali carbonates were used as a starting material, which had been treated carefully by a special drying process before use. These powders were placed in an oven at  $230^\circ C$  for 2 days and then stored in a moisture-free vessel. For the conventionally mixed oxide method, KNN-BZT ceramics were prepared by mixing starting reagent powders in the desired stoichiometry and ball-milling in polyethylene, with ethanol and stabilized zirconia (YTZ) media, for 18 h. After drying, the mixture was calcined at  $850^\circ C$  for 4 h. For the two-stage mixed oxide method,  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  (KNN) powders were prepared first, followed by a reaction with  $Bi_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$  and  $TiO_2$  to form the KNN-BZT solid solution. Uncalcined powders were weighed according to the following chemical reaction equation and characterized by TG-DTA (Perkin Elmer). The microstructure analyses were undertaken by scanning electron microscopy (SEM, Leo 1455VP). The calcined powders, with polyvinyl alcohol (PVA) added as binder, were pressed into pellets of 15 mm diameter and  $\sim 2$  mm thickness, and sintered at  $1,000^\circ C$  in KNN-atmosphere for 2 h in a closed alumina crucible. For dielectric measurement, sample surfaces were polished and painted with silver paste. Dielectric properties were measured using an LCR meter (HP-4284, Hewlett-Packard Inc.).

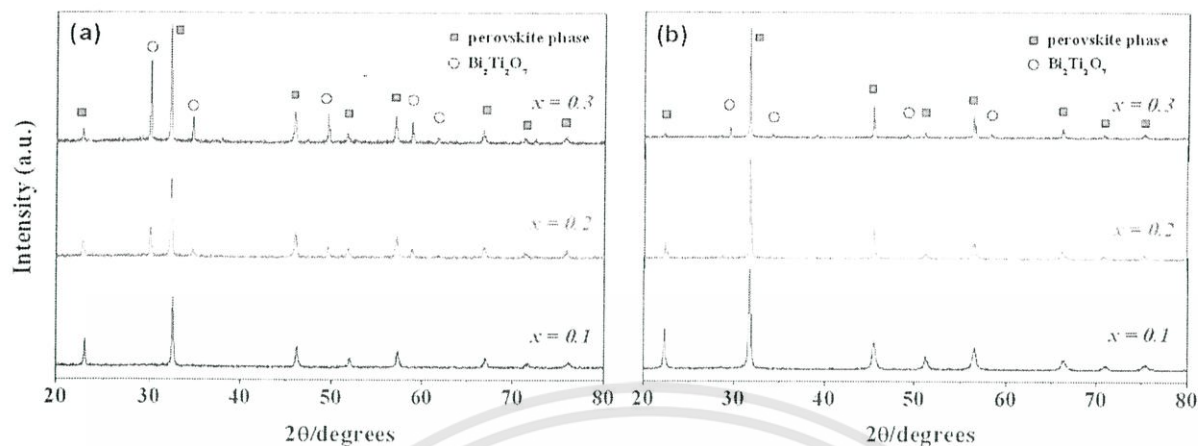
## Results and Discussion

TG-DTA curves are given in Figure 1(a) and (b) for the conventional method ( $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $ZnO$  and  $TiO_2$ ) and two-stage method (KNN,  $Bi_2O_3$ ,  $ZnO$  and  $TiO_2$ ), respectively. The TGA curve, showing overall weight loss, was equal to 32.5% for the conventional method and  $\sim 24.5\%$  for the two-stage method. The DTA curve showed an endothermic peak positioned at around  $114$ – $197^\circ C$  and  $115$ – $179^\circ C$  for the conventional method and two-stage method, respectively, which associated with the decomposition of water molecules. Furthermore, the TGA curve showed a 4.37 % and 3.51% weight loss at between  $400^\circ C$  and  $600^\circ C$  for the conventional method, which associated with the decarbonation of  $K_2CO_3$  and  $Na_2CO_3$ , respectively. However weight loss was not observed at all in the same temperature for the two-stage method. The endothermic peaks, appearing at  $850^\circ C$  for both methods, should be correlated to the phase transition of perovskite structure because there was no weight loss on the TGA curves. These data were used to define the calcined temperature of the perovskite phase.

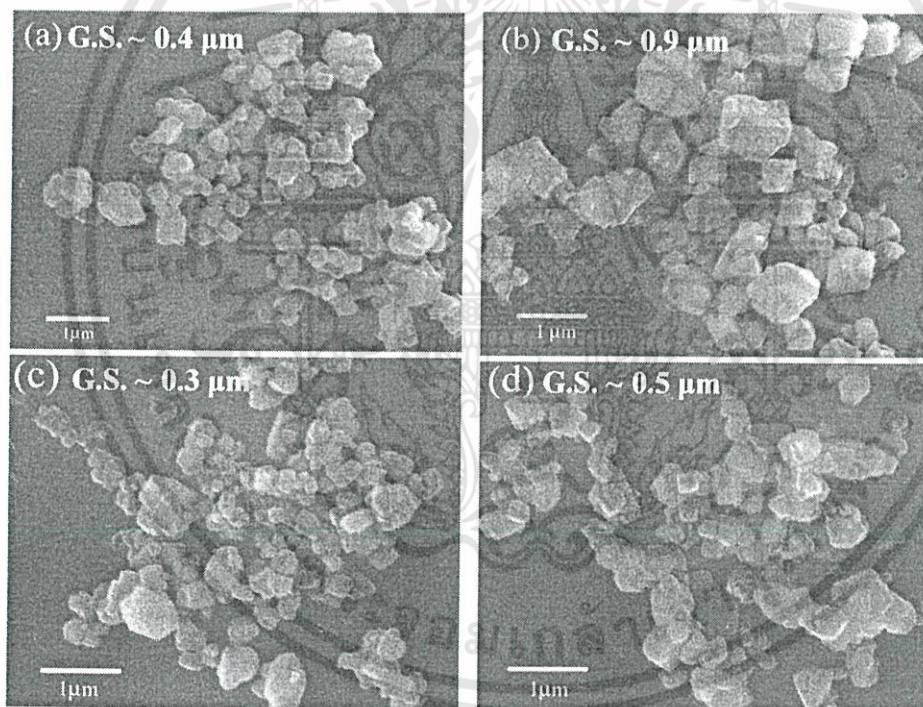


**Figure 1** TG-DTA curves for the powder mixture of the starting reagent for (a) the conventionally mixed oxide method and (b) the two-stage mixed oxide method.

XRD patterns of the sintered  $(1-x)$  KNN –  $x$ BZT ceramics for both methods are shown in Figure 2(a) and (b). In the conventional method, the perovskite phases were obtained for compositions containing only 10 mol % KNN. For compositions above this amount, a complex mixture of phases was observed. However the complete solid solution of perovskite phase prepared by two stages was retained up to 20 mole% BZT content. The experiments in this study suggest that the two-stage method helps to stabilize the perovskite phase better, when compared to the conventional method.



**Figure 2** XRD patterns of the  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  powders calcined at  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 4 h, obtained by (a) the conventional mixed oxide method and (b) the two-stage mixed oxide method.



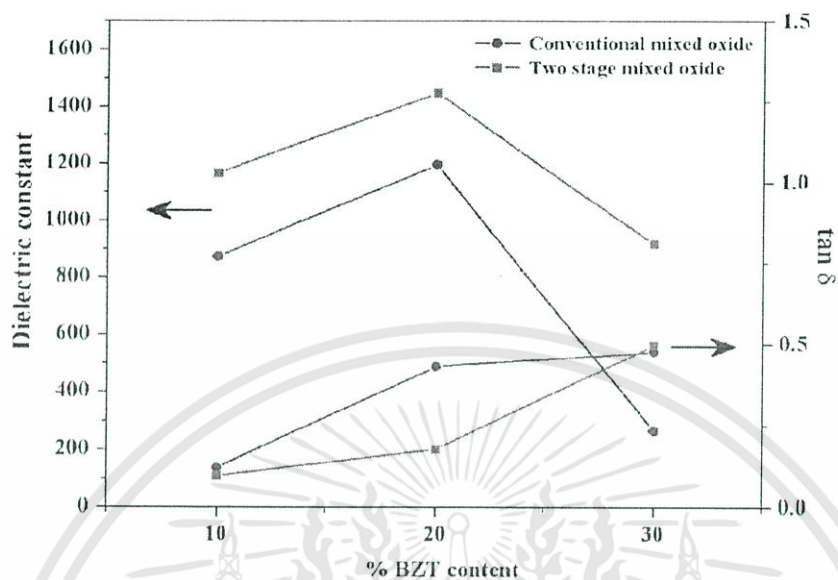
**Figure 3** SEM micrographs of the  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BZT}$  powders calcined at  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 4 h, obtained by the conventional mixed oxide method with (a)  $x = 0.1$ , (b)  $x = 0.2$ , and two-stage mixed oxide method with (c)  $x = 0.1$  and (d)  $x = 0.2$ .

Figure 3 (a), (b), (c) and (d) show SEM micrographs of KNN-BZT powders for both methods, in which the average particle size was seen to increase with increasing BZT. However, there were no significant changes in grain size in the different preparation methods. Dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and loss tangent ( $\tan \delta$ ) at room temperature in both methods are shown in Figure 4. When compared to the conventional method, the two-stage method produces a slightly higher dielectric constant as well as a lower loss tangent. This may be attributed to the heterogeneous composition of ceramics synthesized by the conventional method. These results indicated that the two-stage method helps to

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

stabilize the perovskite phase and produces ceramics with better dielectric properties when compared to the conventional method.



**Figure 4** Dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and loss tangent ( $\tan(\delta)$ ) of  $(1-x)\text{KNN}-x\text{BZT}$  ceramics at room temperature.

### Summary

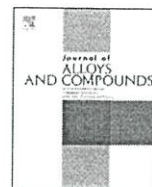
The properties of  $(1-x)\text{KNN}-x\text{BZT}$ ;  $x = 0.0-0.3$  ceramics prepared by conventional and two-stage methods were investigated. Perovskite phase formation behavior and dielectric properties were found to depend on the the methods of preparation. In the conventional method, the perovskite phases were obtained for compositions containing only 10 mol % KNN. For compositions above this amount, a complex mixture of phases was observed. However the complete solid solution of perovskite phase prepared by two-stage mixed oxide was retained up to 20 mole % BZT content. A better dielectric property was found for the ceramics synthesized by the two-stage method. The higher chemical homogeneity in ceramics synthesized by the two-stage method is the main reason for the higher dielectric constant.

### Acknowledgements

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), National Research Council of Thailand (NRCT) and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL).

### References

- [1] G. H. Haertling; J. Am. Ceram. Soc. Vol. 82 (1999), p. 797.
- [2] T. Takenaka and H. Nagata; J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 25 (2005), p. 2693.
- [3] M. R. Suchomel and P. K. Davids; Appl. Phys. Lett. Vol. 86 (2005), p. 262905.
- [4] M. R. Suchomel, A. M. Fogg, M. Allix, H. Niu, J. B. Claridge and M. J. Rosseinsky; Chem. Mater. Vol.18 (2006), p. 4987.



## Phase transitional behavior and dielectric properties of lead free $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics

Manoon Sutapun<sup>a</sup>, Chien-Chih Huang<sup>b</sup>, David P. Cann<sup>b</sup>, Naratip Vittayakorn<sup>a,c,\*</sup>

<sup>a</sup> Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>b</sup> Materials Science, Mechanical, Industrial, & Manufacturing Engineering, Oregon State University, Corvallis, OR 97331, USA

<sup>c</sup> Collage of KMITL Nanotechnology King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 25 November 2008

Received in revised form 21 December 2008

Accepted 23 December 2008

Available online 4 January 2009

#### Keywords:

Lead-free piezoelectric ceramics

Dielectric properties

Perovskites structure

$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$

$\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$

### ABSTRACT

Lead-free ceramics based on potassium sodium niobate  $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3; \text{KNN}]$ –bismuth zinc titanate  $[\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3; \text{BZT}]$  were prepared by the modified-conventional mixed oxide route with normal sintering. The crystal structure and ferroelectric phase transitions were studied by means of X-ray diffraction, thermal and dielectric measurements. The ceramics with perovskite structure were in orthorhombic phase at  $x \leq 0.010$ . When reaching  $0.01 < x \leq 0.03$ , they became a rhombohedral perovskite structure; and with increasing BZT content, cubic within the studied composition range. The phase  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  with cubic structure began to appear at  $x > 0.25$  and became dominant while increasing the content of BZT. Furthermore, the phase transition temperature of orthorhombic–tetragonal ( $T_{O-T}$ ) and tetragonal–cubic ( $T_C$ ) decreased when a small amount of BZT was added. As the amount of BZT concentration increased, the structure became denser, and well developed grain morphology with almost no porosity was finally obtained.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Lead-based piezoelectric ceramics have been a subject of fundamental researches and practical interest for many years [1]. They exhibit a great variety of physical behavior and, due to their excellent properties, are widely used as sensors, transducers, actuators and multilayer capacitors [1,2]. However, because of the toxicity of lead oxide and its high vapor pressure during processing and the requirement of environmental protection, lead-free piezoelectric ceramics have received much attention over the past decade [3,4].

In recent years,  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  (KNN) has been considered a promising candidate for lead-free piezoelectric ceramics because of its high Curie temperature (above 420 °C), good ferroelectric properties ( $P_r = 33 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), large piezoelectric longitudinal response ( $d_{33} \sim 160 \text{pC}/\text{N}$ ), and high planar coupling coefficient ( $k_p \sim 46\%$ ) [5,6]. However, it is very difficult to obtain dense KNN ceramics due to the high volatility of alkaline elements at high temperatures. To improve densification and piezoelectric properties of KNN ceramics, various additions are added into KNN to form new KNN-based ceramics, such as KNN–BaTiO<sub>3</sub> [7], KNN–SrTiO<sub>3</sub> [8], KNN–LiNbO<sub>3</sub> [9],

KNN–LiSbO<sub>3</sub> [10–12], KNN–LiTaO<sub>3</sub> [13], KNN– $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  [14] and KNN–LiTaO<sub>3</sub>–LiSbO<sub>3</sub> [15].

Bismuth zinc titanate  $[\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3; \text{BZT}]$  is a new lead-free polar compound with a calculated ionic polarization of over  $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , the largest calculated point-charge polarization of any previously reported Pb or Bi-based perovskite [16]. The tetragonal distortion of BZT, quantified by a  $c/a$  ratio of 1.211, is the highest reported for any lead based perovskite or Bi based compound [16]. However, BZT is unstable in its pure form and can only be stabilized under high pressures or in solid solutions with other perovskite end members [17,18]. Recently, it was shown that the addition of BZT is effective in enhancing the tetragonality and increasing the transition temperature of  $\text{PbTiO}_3$  ceramics [19]. However, there were no systematic investigations on the solid solution of KNN–BZT ceramics. In this study, a small amount of BZT was used to partially substitute KNN. The influence of BZT addition on the sinterability, phase transitions, and electrical properties of KNN ceramics was investigated. This article may provide an alternative approach for the development of lead-free piezoelectric materials.

### 2. Experimental procedure

$(1-x)\text{KNN}-x\text{BZT}$  ceramics ( $x=0.0-0.3$ ) were synthesized by means of a modified-conventional mixed oxide route. High-purity oxides and carbonates,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (99.0%),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99.5%),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.9%),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.97%),  $\text{ZnO}$  (99.9%) and  $\text{TiO}_2$  (99.9%) were used as starting materials, which had been treated carefully by a special drying process before use, particularly for sodium/potassium carbonates. These

\* Corresponding author at: Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand.

E-mail address: naratipcmu@yahoo.com (N. Vittayakorn).

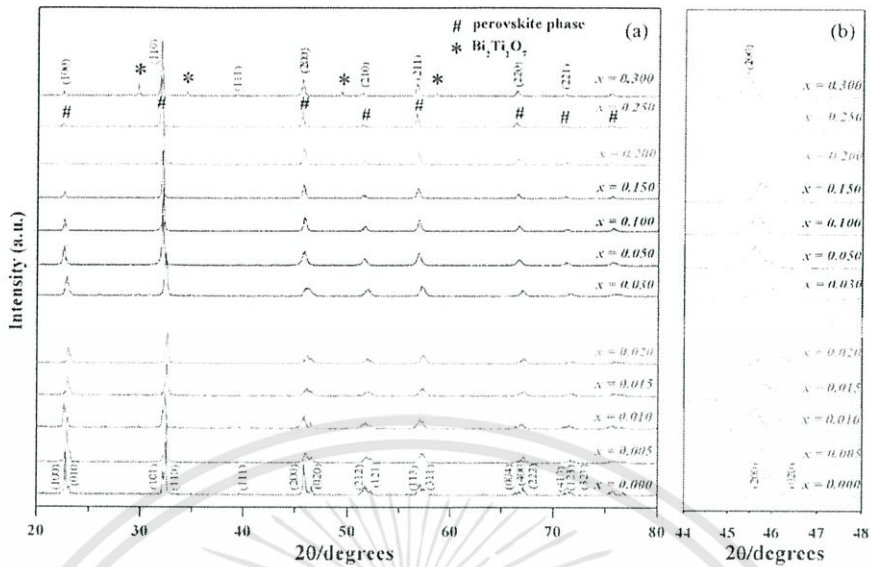


Fig. 1. XRD patterns of the ceramics with different BZT contents.

powders were placed in an oven at 240 °C for 2 days and then stored in a moisture-free vessel. In the first stage, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were thoroughly mixed in the stoichiometric ratio, and then calcined at 900 °C for 2 h to form (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>; KNN. In the second stage, the precursor (KNN) was mixed in the stoichiometric ratio with other starting materials. An excess of 2 mol% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> were added to all compositions. After drying, the calcination was carried out at temperatures ranging from 850 to 900 °C for 4 h according to the compositions in a covered alumina crucible. The calcined powders were mixed with 3 wt% poly(vinyl alcohol) (PVA) and then uniaxially cold-pressed at 150 MPa into 15 mm diameter pellets. Following binder burnout at 550 °C, the pellets were sintered in sealed crucibles at between 1000 and 1100 °C for 2 h. For phase determination, X-ray diffraction (Bruker-D8 Advance) was utilized in the 2θ scan range of 20–80° using sintered pellets. Prior to the electrical measurements, the pellets were polished to obtain smooth and parallel surfaces. After polishing, a silver electrode paste (Heraeus C1000) was applied and then fired at 650 °C. An Agilent 4284A LCR meter was used to measure the dielectric properties. The capacitance and dissipation factors of the samples were measured at 100 kHz; the temperature varied between 25 and 500 °C, and a heating rate of 2 °C/min was used during the measurements.

3. Results and discussion

Fig. 1(a) shows the XRD patterns of the (1-x)KNN-xBZT ceramics. It was clearly found that the phase structure in x ≤ 0.20 was a perovskite phase, with no any secondary impurity being detected, and a small amount of secondary phase Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> could be observed when the content of BZT increased to more than 0.20. The charac-

teristic peaks for Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> were identified by comparison with the Powder Diffraction File No. 23-0118.

Based on these results, it can be concluded that the BZT completely diffused into the KNN lattice to form a solid solution when the content of BZT was ≤ 0.20. At 0.0 ≤ x ≤ 0.01, the ceramics showed peak splitting consistent with orthorhombic symmetry. However, with increasing BZT content the separation between diffraction peaks corresponding to the orthorhombic phase became narrower and eventually merged into singlet peaks at about x = 0.015. The observed symmetry transition was diffused and there was no boundary composition seen separating the orthorhombic and rhombohedral phase. No morphotropic phase boundary was found between these phases. Fig. 1(b) shows a close up of the diffraction peaks illustrating the evolution of the structure as a function of composition. The (1-x)KNN-xBZT solid solution ceramics begin to exhibit rhombohedral structures approximately at x < 0.01. However, the rhombohedral symmetry remains in a limited composition range. The cubic structure starts to appear when x is greater than 0.03 until x = 0.25 approximately. This is because the addition of BZT

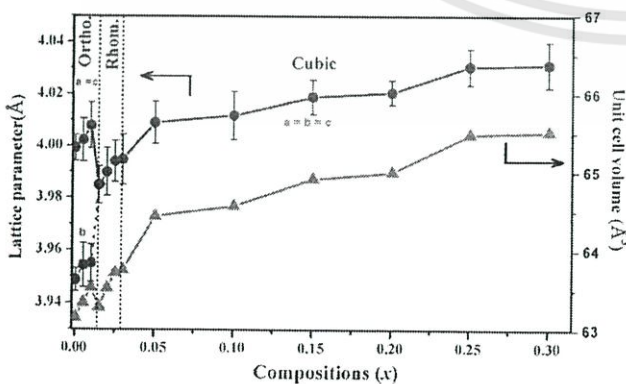


Fig. 2. Lattice parameters and unit cell volume of the ceramics with different BZT contents.

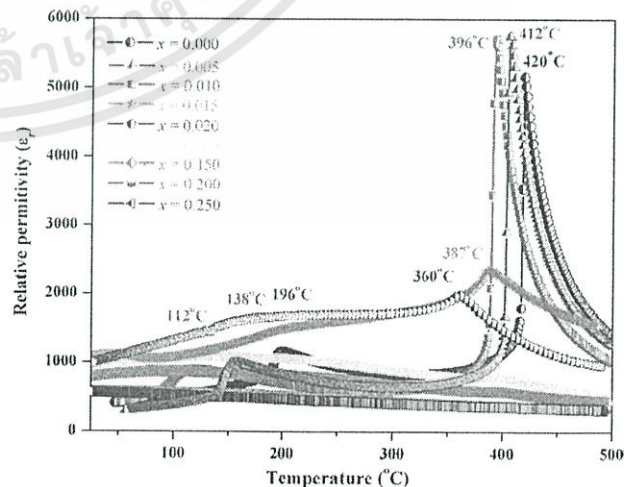


Fig. 3. Relative permittivity as a function of temperature of ceramics with different BZT contents.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table 1**  
Physical properties and dielectric data of  $(1-x)\text{KNN}-x\text{BZT}$ ;  $x = 0.0-0.3$  ceramics.

Composition (x)	Crystal structure	Density (g/cm <sup>3</sup> )	%T.D.	Relative permittivity ( $\epsilon_r$ )			Transition temperature (°C)	
				Room temperature	O-T	T-C	O-T	T-C
$x = 0.000$	O	$4.21 \pm 0.08$	93.42	500	1250	5300	196	420
$x = 0.005$	O	$4.25 \pm 0.05$	93.83	420	1100	5900	118	412
$x = 0.010$	O	$4.28 \pm 0.03$	94.23	570	1050	5800	112	396
$x = 0.015$	R	$4.29 \pm 0.09$	94.05	1200	-	2400	-	387 <sup>a</sup>
$x = 0.020$	R	$4.32 \pm 0.08$	94.37	1150	-	2100	-	360 <sup>a</sup>
$x = 0.025$	R	$4.35 \pm 0.09$	94.77	1120	-	-	-	-
$x = 0.030$	R	$4.45 \pm 0.04$	96.61	1070	-	-	-	-
$x = 0.050$	C	$4.49 \pm 0.07$	96.07	1020	-	-	-	-
$x = 0.100$	C	$4.70 \pm 0.03$	97.24	960	-	-	-	-
$x = 0.150$	C	$4.85 \pm 0.06$	97.26	800	-	-	-	-
$x = 0.200$	C	$4.93 \pm 0.11$	95.66	530	-	-	-	-
$x = 0.250$	C	$5.07 \pm 0.08$	95.48	520	-	-	-	-

%T.D. = percentage of theoretical density; O = orthorhombic; R = rhombohedral; C = cubic; O-T = orthorhombic to tetragonal; T-C = tetragonal to cubic.

<sup>a</sup> Rhombohedral to cubic.

shifts the Curie point of KNN ceramics below room temperature. Dielectric data described later further supports this assumption.

Furthermore, a slight shift to lower angles in the diffraction peaks indicates a change in the unit-cell parameters, and this can be seen in a detailed scan such as that shown in Fig. 1(b). This indicated that the unit cell volume increased with more BZT content. Although  $\text{Bi}^{3+}$  is slightly smaller than  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})^{2+}$  based on 12-fold coordination, the unit cell volume increased with increasing BZT content due to the substitution of larger average size of B-site cations  $\text{Zn}^{2+}$  (0.88 Å) and  $\text{Ti}^{4+}$  (0.745 Å) for  $\text{Nb}^{5+}$  (0.78 Å). The difference in the unit cell volume between BZT ( $V = 67.601 \text{ \AA}^3$ ) [16] and KNN ( $V = 63.156 \text{ \AA}^3$ ) is  $4.445 \text{ \AA}^3$ . With the peaks properly indexed, a lattice parameter was determined using UnitCell: a linear least squares refinement program. The calculated lattice parameters of the perovskite structures and the unit-cell volume are presented in Fig. 2. By combining Figs. 1(b) and 2, it can be seen that the ceramics have orthorhombic symmetry at  $x \leq 0.01$ . The structure changes from orthorhombic to rhombohedral when increasing  $x$  to 0.03, and to the cubic phase when increasing  $x$  to 0.3. The same phenomenon has also been observed by Zuo et al. [20] By adding  $\text{BiFeO}_3$  to  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ , the phase structure firstly changes firstly from orthorhombic to rhombohedral symmetry, and then to cubic symmetry.

The relative permittivity at the frequency of 100 kHz as a function of temperature for ceramics  $(1-x)\text{KNN}-x\text{BZT}$  is shown in Fig. 3. It is very clear from the data that, while pure KNN exhibited a strong first-order phase transition, the addition of BZT caused a shift toward diffuse phase transition behavior. For pure KNN, phase transitions were observed at 420 and 196 °C, corresponding to the phase transitions of paraelectric cubic-ferroelectric tetragonal ( $T_C$ ) and ferroelectric tetragonal-ferroelectric orthorhombic ( $T_{T-O}$ ), respectively. In the ceramics with  $x = 0.005$  and 0.010, similar to that of pure KNN, the two phase transitions were observed, however, both of these phase transitions are shifted to lower temperatures. The dielectric data, phase transition and other physical properties are listed in Table 1. When  $x = 0.015$ , the orthorhombic-tetragonal phase transition disappears and the ceramic becomes a solely rhombohedral structure with a Curie temperature of  $\sim 387$  °C. This result confirms that the compositions of  $0.01 < x \leq 0.03$  are rhombohedral ferroelectrics, not cubic paraelectrics. For samples with  $x > 0.15$ , no peaks in dielectric constant versus temperature curves can be observed, probably because the peaks shifted below room temperature. These results are consistent with XRD analysis. Moreover, it is noticeable that the rhombohedral ferroelectric compositions show much lower peak dielectric constants and broad phase transitions, compared to orthorhombic ferroelectric com-

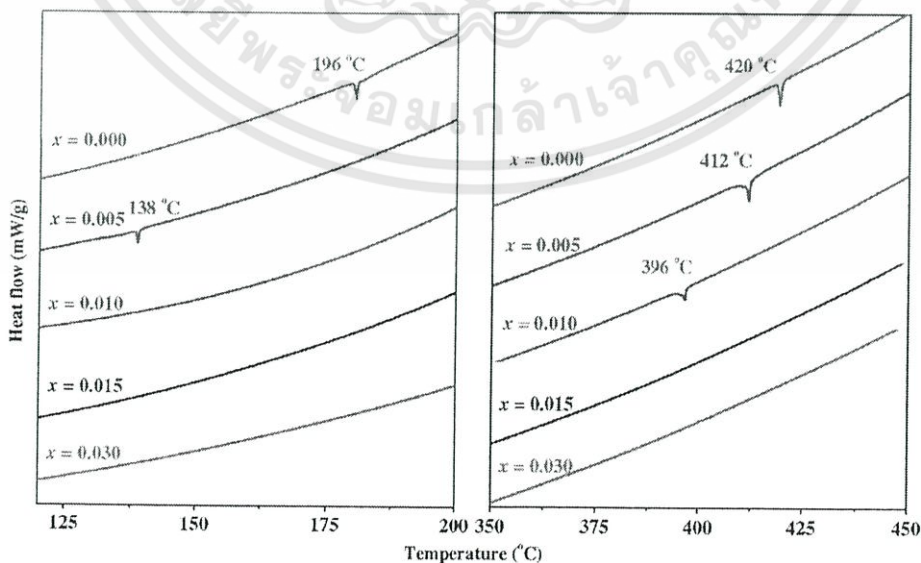


Fig. 4. DSC curves of the ceramics with different BZT contents.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

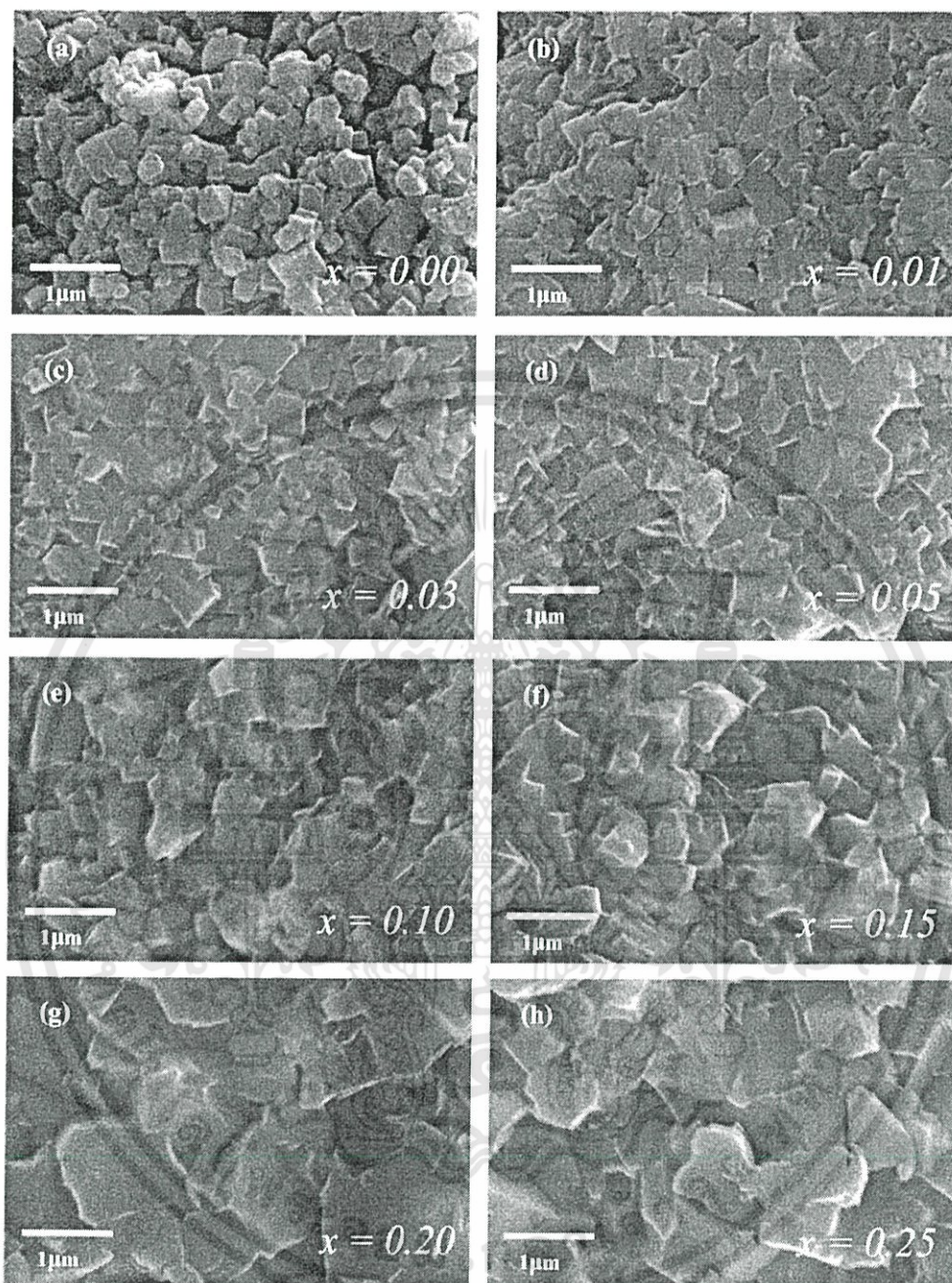


Fig. 5. SEM micrographs of the fractured surfaces of the ceramics with different BZT contents, (a)  $x=0.0$ , (b)  $x=0.01$ , (c)  $x=0.03$ , (d)  $x=0.05$ , (e)  $x=0.10$ , (f)  $x=0.15$ , (g)  $x=0.20$  and (h)  $x=0.25$ .

positions. This behavior can originate from the more complex occupation of the A and B sites in an  $ABO_3$  perovskite structure and heterogeneous compositions. This composition heterogeneity also gives rise to random fields, which tend to make the phase transition “diffuse” instead of sharp as in a normal ferroelectric. The general trend is also similar to that observed in the ternary  $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-BiScO}_3\text{-BaTiO}_3$  system [18].

From dielectric permittivity-temperature measurements and also differential scanning calorimetry (DSC), we investigated the nature of phase transitions in the KNN–BZT system. The transition temperature was determined from both the anomaly peaks in the DSC data and the peaks of the permittivity-temperature plots. Fig. 4 shows the results of the DSC for the KNN–BZT system. It was clear

that pure KNN and the compositions,  $x=0.005$  and  $0.01$ , showed two peaks, indicating existence of two first order phase transitions. The lower temperature corresponds to the transition temperature of the orthorhombic  $\rightarrow$  tetragonal phase transition, while the higher temperature corresponds to the tetragonal  $\rightarrow$  cubic phase transition. There is a sharp decrease in phase transition energy with increasing BZT contents. The tricritical point, the composition at which a first-order transition becomes a second-order transition, is close to the composition,  $x=0.015$ , which has a tolerance factor of  $t\sim 1.0$  using the ionic radii of Shannon and Prewitt [21]. Choi et al. [22] reported that in the  $\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (BNiT–PT), the tricritical point in the solid solution also corresponded closely to  $t\sim 1.0$ . Similar phenomena have been observed in the  $\text{Bi}(\text{Mg}_{3/4}\text{W}_{1/4})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(BMW-PT) system by Stringer et al. [23] and our previous work on  $\text{PbZrO}_3$  related materials [24,25].

The SEM micrographs of fractured surface KNN-BZT ceramics were obtained in Fig. 5. No abnormal or plate-like grains were observed in the samples, indicating an absence of pyrochlore formation. It was clearly seen that pure KNN could not be sintered to sufficient densities and the theoretical densities of ceramics in this range were about 92.0–93.4%. It is possible that volatilization of potassium and sodium during firing is the main reason for the failure in preparing dense ceramics in this composition. As the amount of BZT concentration increased, the structure became denser, and well developed grain morphology with almost no porosity was finally obtained. Average values of grain size, as measured by the linear intercept method, increased from  $\sim 0.4 \mu\text{m}$  for the pure KNN to  $\sim 1.4 \mu\text{m}$  for the sample composition,  $x=0.25$  sample. Table 1 also shows the density of sample with difference BZT contents. The density of the pure KNN without BZT added is lower. When BZT is added, the density increases markedly. It can be illustrated by the fact that  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  ions are considered to enter the A and B-sites of the ceramics, respectively, and a large amount of oxygen vacancies could be found in the samples, which expedites lattice diffusion, and leads to the enhancement of the bulk density of the ceramics [26]. As the concentration  $x$  up to 0.20, excess BZT beyond the solubility limit will be segregated at the grain boundary and make the density of ceramics decreases slightly.

#### 4. Conclusions

Lead free piezoelectric ceramics KNN-BZT have been prepared the modified-conventional mixed oxide route with normal sintering. At room temperature, the ceramics with a perovskite structure are in the orthorhombic phase at  $x \leq 0.01$ . At  $0.01 < x \leq 0.03$ , they become a rhombohedral perovskite structure; and with increasing BZT content, cubic within the studied composition range. The phase  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  with cubic structure begins to appear at  $x > 0.25$  and becomes dominant while increasing the content of BZT. Furthermore, the phase transition temperature of orthorhombic-tetragonal ( $T_{O-T}$ ) and tetragonal-cubic ( $T_C$ ) decreases when a small amount of BZT is added. SEM micrographs of the pure KNN ceramics showed a rather porous structure. As the amount of BZT concentration increased, the structure became

denser, and well developed grain morphology with almost no porosity was finally obtained. The results show that KNN-BZT ceramics possess good dielectric properties and sintering characteristics, which indicate their promise as lead free piezoelectric ceramics.










#### Acknowledgments

This work has partially been supported by the Thailand Research Fund (TRF) and the National Nanotechnology Center (NANOTEC) NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand through its program of Center of Excellence Network.

#### References

- [1] G.H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 797–818.
- [2] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000.
- [3] T. Takenaka, H. Nagata, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2693–2700.
- [4] E. Ringgaard, T. Wurlitzer, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2701–2706.
- [5] R.E. Jaeger, L. Egerton, *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 209–213.
- [6] K.-I. Kakimoto, I. Masuda, H. Ohsato, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2719–2722.
- [7] C.-H. Choi, C.-W. Ahn, S. Nahma, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 132905.
- [8] R. Wang, R. Xia, K. Hanada, K. Matsusaki, H. Bando, M. Itoh, *J. Appl. Phys. Res.* 202 (2005) R57–R59.
- [9] Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 4121–4123.
- [10] S. Zhang, R. Xia, T.R. Shrout, G. Zang, J. Wang, *Solid State Commun.* 141 (2007) 675–679.
- [11] Z. Yang, Y. Chang, B. Liu, L. Wei, *Mater. Sci. Eng. A* 432 (2006) 292–298.
- [12] S. Zhang, R. Xia, T.R. Shrout, G. Zang, J. Wang, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 104108.
- [13] Y. Dai, X. Zhang, G. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 262903.
- [14] R. Zuo, X. Fang, C. Ye, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 9290–9294.
- [15] G.-Z. Zang, J.-F. Wang, H.-C. Chen, W.-B. Su, C.-M. Wang, P. Qi, B.-Q. Ming, J. Du, L.-M. Zheng, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 212908.
- [16] M.R. Suchomel, A.M. Fogg, M. Allix, H. Niu, J.B. Claridge, M.J. Rosseinsky, *Chem. Mater.* 18 (2006) 4987–4989.
- [17] M.R. Suchomel, P.K. Davids, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 262905.
- [18] C.-C. Huang, D.P. Cann, X. Tan, N. Vittayakorn, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 044103.
- [19] T.R. Shrout, R. Eitel, C.A. Randall, *IEEE Tr. UFFC.* 44 (2002) 1140.
- [20] R. Zuo, C. Ye, X. Fang, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 230–235.
- [21] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
- [22] S.M. Choi, C.J. Stringer, T.R. Shrout, C.A. Randall, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 034108.
- [23] C.J. Stringer, R.E. Eitel, T.R. Shrout, C.A. Randall, I.M. Reaney, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 024101.
- [24] S. Wirunchit, P. Laoratanakul, N. Vittayakorn, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 125406.
- [25] S. Wirunchit, N. Vittayakorn, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 024103-6.
- [26] C.-W. Ahn, S.-Y. Noh, S. Nahm, J. Ryu, K. Uchino, S.-J. Yoon, J.-S. Song, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) 5676–5680.

## Current Manuscripts

- |   |                              |   |
|---|------------------------------|---|
|    | <p>Ready for Publication</p> | <p>PREPARATION OF LEAD ZIRCONATE-LEAD NICKEL NIOBATE CERAMICS BY THE REACTION SINTERING PROCESS<br/> <b>Ferroelectrics</b><br/> <a href="#">Click to view</a></p>   |
|    | <p>Ready for Publication</p> | <p>CROSSOVER FROM ANTIFERROELECTRIC TO NORMAL FERROELECTRIC BEHAVIOR IN LEAD ZIRCONATE – LEAD NICKEL NIOBATE CERAMICS PREPARED BY THE REACTION SINTERING PROCESS<br/> <b>Ferroelectrics</b><br/> <a href="#">Click to view</a></p>                                |
|    | <p>Ready for Publication</p> | <p>Effect of Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> additions on phase structure, ferroelectric and dielectric properties of PbZrO<sub>3</sub> ceramics<br/> <b>Ferroelectrics</b><br/> <a href="#">Click to view</a></p>                              |
|   | <p>Ready for Publication</p> | <p>Synthesis, ferroelectric phase stabilization, phase transition and thermal properties in (1-x)PbZrO<sub>3</sub>-xPb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> solid solution<br/> <b>Ferroelectrics</b><br/> <a href="#">Click to view</a></p>            |
|  | <p>Action Required!</p>      | <p>Hysteresis Response of Lead Zirconate – Lead Nickel Niobate Ferroelectric Ceramic<br/> <b>Ferroelectrics</b><br/> <a href="#">Click to view</a></p>  |
|  | <p>Ready for Publication</p> | <p>Phase transition and dielectric properties of lead free (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> - Bi(Zn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> piezoelectric ceramics<br/> <b>Ferroelectrics</b><br/> <a href="#">Click to view</a></p>          |
|  | <p>Ready for Publication</p> | <p>Preparation and properties of lead free bismuth sodium titanate □ bismuth zinc titanate ceramics<br/> <b>Ferroelectrics</b><br/> <a href="#">Click to view</a></p>   |
|  | <p>Ready for Publication</p> | <p>Synthesis and Morphology evolution of lead-free piezoelectric K<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>NbO<sub>3</sub> powder at low temperature<br/> <b>Ferroelectrics</b><br/> <a href="#">Click to view</a></p>   |
|  | <p>Action Required!</p>      | <p>Effect of Annealing Time on Electrical and Mechanical Properties of 0.7(Pb(Zr<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>) – 0.3(Pb(Zn<sub>1/2</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>) Ceramics<br/> <b>Ferroelectrics</b><br/> <a href="#">Click to view</a></p> |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับก...  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัด...  
 Effect of Firing Temperatures on Phase Formation



Action Required!

and Microstructure of Ba(Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics  
Prepared via Mixed Oxide Method  
**Ferroelectrics**  
[Click to view](#)

### Published Manuscripts

- |   |  |   |
|---|--|---|
| <p>The effect of post-sintering annealing induced extrinsic dielectric properties in PZT-PZN ceramics. <i>Ferroelectrics</i>, <b>348</b>(01), pp. 94 - 105.<br/>DOI: 10.1080/00150190701196229</p>  | <p><a href="#">View<br/>Online</a></p> | <p><a href="#">Order<br/>Reprints</a></p> |
| <p>Effects of strontium on the characteristics of Pb(Zr<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb (Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics. <i>Phase Transitions</i>, <b>80</b>(08), pp. 813 - 821.<br/>DOI: 10.1080/01411590701288038</p> | <p><a href="#">View<br/>Online</a></p> | <p><a href="#">Order<br/>Reprints</a></p> |
| <p>PEROVSKITE PHASE FORMATION, PHASE TRANSFORMATIONS AND ELECTRICAL PROPERTIES OF LEAD NICKEL NIOBATE -LEAD ZIRCONATE CERAMICS. <i>Ferroelectrics</i>, <b>358</b>(01), pp. 42 - 48.<br/>DOI: 10.1080/00150190701533884</p>                                      | <p><a href="#">View<br/>Online</a></p> | <p><a href="#">Order<br/>Reprints</a></p> |
| <p>INFLUENCE OF STRONTIUM DOPING ON THE FERROELECTRIC AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF LEAD ZINC NIOBATE- LEAD ZIRCONATE TITANATE CERAMICS. <i>Ferroelectrics</i>, <b>358</b>(01), pp. 54 - 59.<br/>DOI: 10.1080/00150190701533967</p>                           | <p><a href="#">View<br/>Online</a></p> | <p><a href="#">Order<br/>Reprints</a></p> |
| <p>EFFECT OF BARIUM SUBSTITUTION ON PHASE TRANSITIONS OF LEAD BARIUM ZIRCONATE CERAMICS PREPARED BY SOLID STATE REACTION METHOD. <i>Ferroelectrics</i>, <b>355</b>(01), pp. 84 - 89.<br/>DOI: 10.1080/00150190701516053</p>                                     | <p><a href="#">View<br/>Online</a></p> | <p><a href="#">Order<br/>Reprints</a></p> |

Trouble with this page? Contact CatsHelpDesk ([catshelpdesk@informa.com](mailto:catshelpdesk@informa.com))

# Phase Transition and Dielectric Properties of Lead Free $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ - $Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ Piezoelectric Ceramics

MANOON SUTAPUN<sup>1</sup> AND NARATIP VITTAYAKORN<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand  
<sup>2</sup>Department of Electronics, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok Thailand 10520

Lead-free piezoelectric ceramics of  $(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - x(Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3)$ ;  $x = 0.00-0.30$  were prepared via the two-stage mixed oxide fabrication technique. The crystal structure and ferroelectric phase transitions were studied by means of x-ray diffraction and thermal measurements. XRD results showed that a single-phase perovskite structure was formed in the ceramics with  $x \leq 0.25$ . For the ceramics with  $x = 0.30$ , a small amount of secondary phase  $Bi_2Ti_2O_7$  with a cubic structure was formed. The ceramics with a perovskite structure showed an orthorhombic phase at  $0.00 \leq x \leq 0.010$  and became rhombohedral at  $0.010 < x \leq 0.015$  before transforming to a cubic phase at  $0.015 < x \leq 0.25$ . In addition, DSC results showed that the phase transition temperature of orthorhombic-tetragonal ( $T_{O-T}$ ) and tetragonal-cubic ( $T_C$ ) decreased when a small amount of BZT was added. The trend of enthalpy for orthorhombic  $\rightarrow$  tetragonal phase transition and tetragonal  $\rightarrow$  cubic phase were found to reduce with progressive increases in small amounts of BZT content. This behavior could originate from the more complex occupation of the A and B sites in an  $ABO_3$  perovskite structure.

**Keywords** Lead-free piezoelectric ceramics; Dielectric properties; perovskites structure;  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ;  $Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$

**PACS:** 64.70.K-, 77.22.Ch, 81.05.Jc, 85.80.-n and 77.84.Dy

## Introduction

Lead zirconate titanate ( $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ; PZT) and lead-based perovskite ceramics have been widely used for various applications such as buzzers, transducers, and piezoelectric transformers, due to their outstanding piezoelectric properties [1]. However, from an environmental viewpoint, lead-free piezoelectric materials have been desirable over the last few years because of draft directives on waste from electrical and electronic equipment (WEEE), and restriction of hazardous substances (RoHS) [2, 3]. A number of lead-free piezoelectric ceramics, such as alkaline niobate-based systems,  $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$  based systems, Bi-layer structure systems,  $BaTiO_3$ -based systems and tungsten bronze structure systems, have been investigated [2, 3]. Among them, much attention has been paid to

Received April 3, 2008; in final form December 31, 2008.  
\*Corresponding author. E-mail: naratipemu@yahoo.com

[1]/1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. Please kindly change our affiliation to this new address

Manoon Sutapun<sup>1</sup> and Naratip Vittayakorn<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> Materials Science Research Units, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup> College of KMITL Nanotechnology King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand

ADD TO PG 1

GFER # 387174, VOL 382, Page 7

2. Page 7 line 155, Please kindly change our acknowledgements to

ADD TO PG 6, LINE 155

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), and the National Nanotechnology Center (NANOTEC) NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand through its program of Center of Excellence Network.

3. Page 8 line 196

"Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-based" change to "Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-based"

$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  (KNN)-based ceramics, since Saito et al. [4] had developed KNN-based textured ceramics with properties comparable to those of basic, unmodified PZT ceramics. However, it is very difficult to obtain dense KNN ceramics because of the high volatility of alkaline elements at high temperatures. To improve densification and piezoelectric properties of KNN ceramics, different additions are added into KNN to form new KNN-based ceramics, such as KNN-BaTiO<sub>3</sub> [5], KNN-SrTiO<sub>3</sub> [5], KNN-LiNbO<sub>3</sub> [6], KNN-LiSbO<sub>3</sub> [7] and KNN-LiTaO<sub>3</sub> [8].

$Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$  (BZT) is a ferroelectric material, which has a  $Zn^{2+}$  and  $Ti^{4+}$  complex on the B-site of ABO<sub>3</sub> perovskite structure, with a tetragonal symmetry [9]. The solid solution of  $(x)PbTiO_3-(1-x)Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$  has been studied by Suchomel et al. [10]. The  $(x)PbTiO_3-(1-x)Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$  system exhibits a high  $c/a$  ratio of 1.11 for  $x = 0.60$ . Accordingly, the Curie temperature ( $T_C$ ) also increases to over 700°C at the same composition [10]. However, there have been no systematic investigations on the solid solution of KNN-BZT ceramics. The purpose of our research was to investigate the effect of BZT in perovskite KNN materials on the phase formation and thermal and dielectric properties in order to elaborate on new lead-free ceramics and ceramics with interesting properties for applications.

### Experimental Procedure

The new polycrystalline ceramic samples of  $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-xBi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$  with  $x = 0.00-0.30$  were prepared by a two-stage technique. High-purity oxides and carbonates;  $K_2CO_3$  (99.0%),  $Na_2CO_3$  (99.5%),  $Nb_2O_5$  (99.9%),  $Bi_2O_3$  (99.97%),  $ZnO$  (99.9%) and  $TiO_2$  (99.9%) were used as starting materials, which had been treated carefully by a special drying process before use, particularly for sodium/potassium carbonates. These powders were placed in an oven at 240°C for 2 days and then stored in a moisture-free vessel. In the first stage,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  and  $Nb_2O_5$  were thoroughly mixed in the stoichiometric ratio, and then calcined at 900°C for 2 h to form  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ; KNN. In the second stage, the precursor (KNN) was mixed in the stoichiometric ratio with other starting materials. After drying at 120°C for 2 h, the reaction of the uncalcined powders, taking place during heat treatment, was investigated by differential thermal analysis (DTA; Shimadzu) and thermogravimetry analysis (TGA; Shimadzu), using a heating rate of 10°C/min in air from room temperature up to 1,400°C. In order to investigate the perovskite phase formation based on the TG-DTA results, the mixture was calcined at various temperatures ranging from 650 to 850°C, with a dwell time of 4 h and heating/cooling rates ranging from 20°C/min [11] in a closed alumina crucible. The calcined powders were mixed with 3 wt% poly (vinyl alcohol) (PVA) and then uniaxially cold-pressed at 150 MPa into 15 mm diameter pellets. Following binder burnout at 550°C, the pellets were sintered in sealed crucibles at between 1,000-1,100°C for 2h. For phase determination, x-ray diffraction (Bruker-D8 Advance) was utilized in the  $2\theta$  scan range of 20°-80° using sintered pellets.

For measuring the dielectric characteristics, the specimens were polished to a 1 mm thickness. After ultrasonic cleaning in an ethanol bath, silver-paste was coated on both sides of the polished samples by the screen printing method, and subsequently fired at 650°C for 30 min. For the dielectric property measurement, capacitance was measured at 1 kHz using an automated measurement system consisting of an LCR meter (HP-4284, Hewlett-Packard Inc.). The dielectric constant was then calculated from  $\epsilon_r = Cd/\epsilon_0 A$ , where  $C$  was the capacitance of the sample, and  $d$  and  $A$  were the thickness and area of the electrode, respectively, and  $\epsilon_0$  was the dielectric permittivity of vacuum ( $8.854 \times 10^{-12}$  F/m).

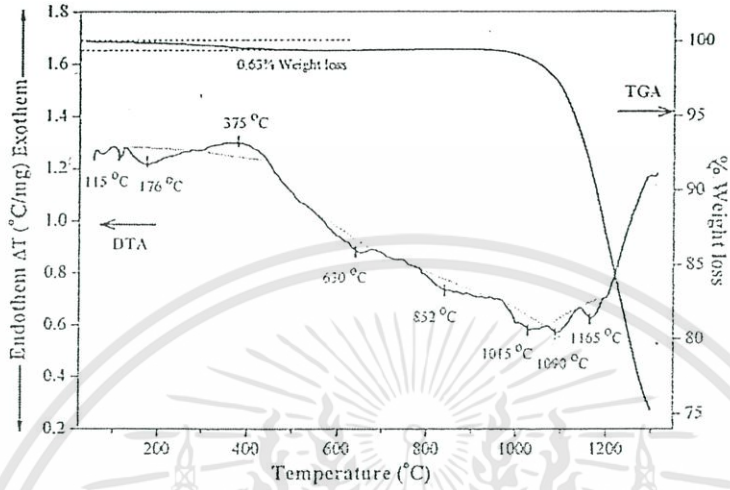


Figure 1. TG-DTA curves for the powder mixture of the starting reagent for the two-stage mixed oxide method.

### Results and Discussion

The simultaneous TG-DTA analysis of a powder mixed in the stoichiometric proportions of KNN-BZT is illustrated in Fig. 1. The TGA curve, showing overall weight loss, was equal to 24.5% in this fabrication technique. The DTA curve showed an endothermic peak

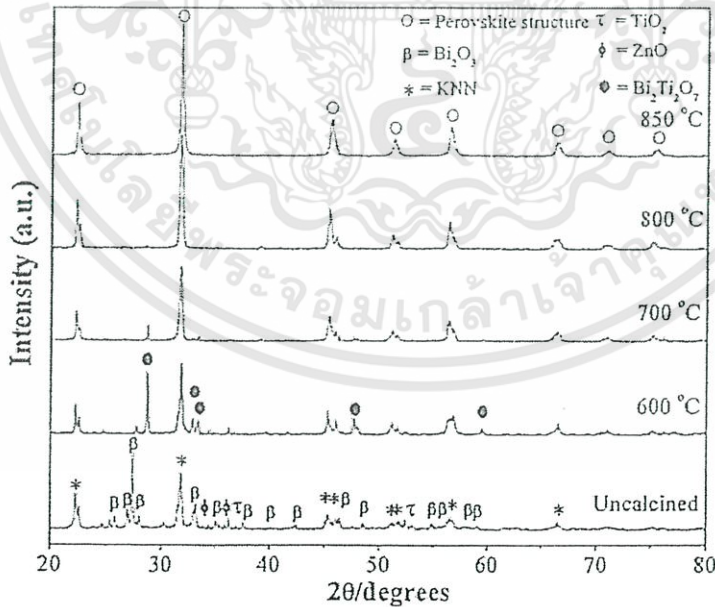


Figure 2. XRD patterns of  $(1-x)KNN-xBZT$  ceramics with  $x = 0.01$  powder calcined at various temperatures for 4 h.

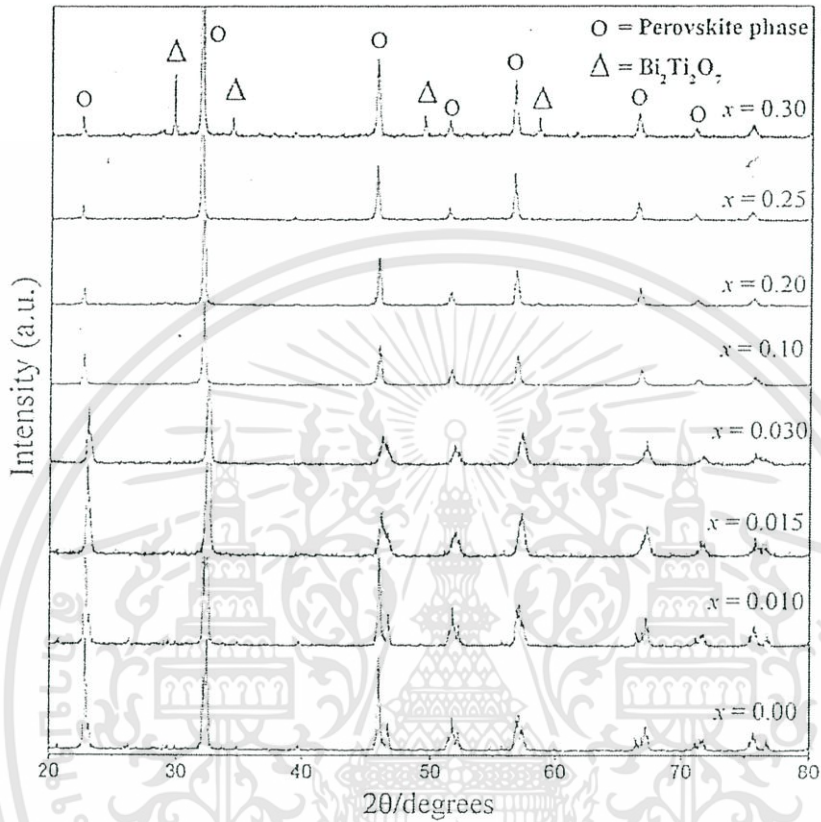


Figure 3. XRD patterns of  $(1-x)\text{KNN}-x\text{BZT}$ ;  $x = 0.00-0.30$  ceramics.

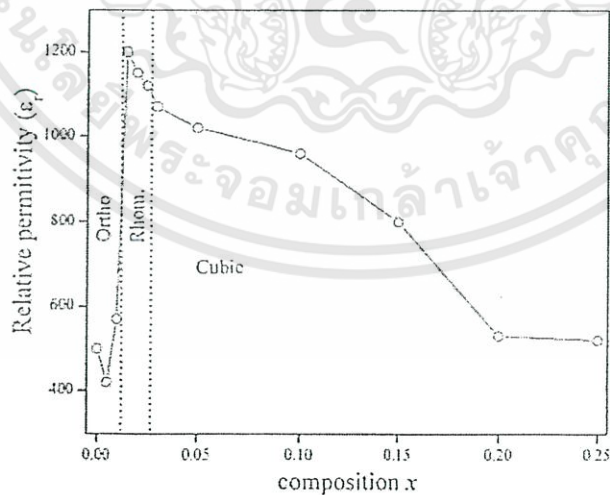


Figure 4. Relative permittivity of  $(1-x)\text{KNN}-x\text{BZT}$  as a function of compositions.

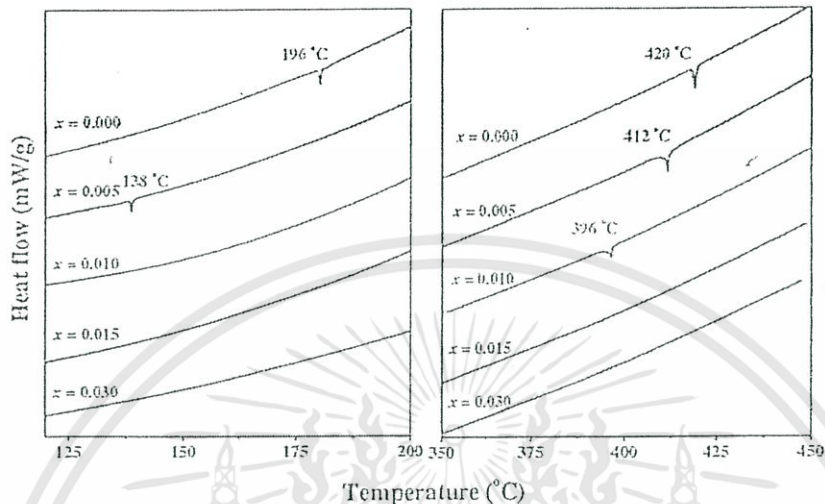


Figure 5. DSC curves of the ceramics with different BZT contents. (See Color Plate xxx)

UPDATE

positioned at around 115–179°C, which associated with the decomposition of water molecules [12, 13]. Because the two-stage method used  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$  as a starting material, the decarbonation of  $K_2CO_3$  and  $Na_2CO_3$  were not observed at all in temperatures between 400°C to 600°C, as expected [14]. Furthermore, weight loss was not observed at all at the same temperature. The endothermic peaks at 850°C should have correlated to the formation of perovskite structure because there was no weight loss on the TGA curves. These data were used to define the range of temperatures (600–850°C) for XRD investigation. To study the phase development with increasing calcination temperature, all compositions were calcined at various temperatures for 4 h in air, with constant heating/cooling rates of 20°C/min, followed by phase analysis using the XRD technique. Figure 2 shows the XRD patterns of the  $(1-x)KNN-xBZT$  with  $x = 0.1$  ceramics. As shown in Fig. 2, in uncalcined powders, only the x-ray peaks of precursors  $Bi_2O_3$  ( $\beta$ ),  $TiO_2$  ( $\tau$ ) and  $ZnO$  ( $\Phi$ ) could be matched with JCPDS file numbers 76–1730, 84–1284 and 80–0075, respectively, from the International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA (2000). This indicated that at the time, no reaction had yet been triggered during the milling processes. As the temperature increased to 600°C, it was found that the intensity of the precursor phases of  $TiO_2$  and  $ZnO$  completely disappeared, and crystalline KNN-BZT (O) started to materialize, accompanied by  $Bi_2O_3$  and  $Bi_2Ti_2O_7$  as separated phases in the powder. Consistent with JCPDS file numbers 32–0118, this  $Bi_2Ti_2O_7$  phase was indexable according to a cubic pyrochlore structure with lattice parameters  $a = 20.68$  pm and space group  $Fd\bar{3}m$  (no. 227). Upon calcination at 800°C, the desired KNN-BZT phase became the predominant phase, only detectable in the powders after calcination at 850°C, which was consistent with the TG-DTA results. Figure 3 shows the XRD patterns of the  $(1-x)KNN-xBZT$  ceramics with  $0.0 \leq x \leq 0.3$ . Single-phase perovskite structure could be seen to form in the ceramics with  $x \leq 0.25$ . For the ceramics with  $x = 0.30$ , a small amount of secondary phase  $Bi_2Ti_2O_7$  with the cubic structure was formed. These results indicated that the presence of BZT in the solid solution decreases the structural stability of KNN perovskite phase by its tolerance factor and electronegativity [15–17].

At  $x \leq 0.010$ , ceramics could be seen to have an orthorhombic perovskite structure. As  $x$  increases, a rhombohedral phase appears and increases continuously until  $x \leq 0.015$ . With  $x > 0.015$ , the ceramic becomes a cubic perovskite phase. This suggests that the (perovskite) orthorhombic and rhombohedral phases coexist in the  $(1-x)\text{KNN}-x\text{BZT}$  ceramics with  $0.010 < x < 0.020$ . Figure 4 shows the relative permittivity at room temperature as a function of composition  $x$ . The maximum value of relative permittivity at room temperature was observed in the composition,  $x = 0.015$ . Combined with the XRD examination described above, the anomaly in dielectric properties clearly indicates a phase transformation over that compositional range. Therefore, a phase separating the orthorhombic phase from the rhombohedral exists at the composition,  $x \sim 0.015$ . To investigate the role of BZT content on ferroelectric phase transition of KNN ceramics, the Differential scanning calorimetry (DSC) was performed. The DSC technique is a technique for measuring the energy necessary to establish a nearly zero temperature difference between a sample and an inert reference material. A typical result of the DSC of KNN-BZT for composition  $x = 0.0-0.03$  is presented in Fig. 5. It was clearly seen that pure KNN and the composition,  $x = 0.005$ , showed two peaks, indicating existence of two first order phase transitions. The lower temperature corresponds to the transition temperature of the orthorhombic  $\rightarrow$  tetragonal phase transition, while the higher temperature corresponds to the tetragonal  $\rightarrow$  cubic phase transition [5]. There is a sharp decrease in phase transition energy with increasing BZT contents. The peaks shift to lower temperatures with the higher compositions of  $x$ . The trend of enthalpy for orthorhombic  $\rightarrow$  tetragonal phase transition and tetragonal  $\rightarrow$  cubic phase were found to reduce with the progressive increase of BZT content, as seen in Fig. 5. This behavior can originate from the more complex occupation of the A and B sites in an  $\text{ABO}_3$  perovskite structure and heterogeneous compositions. This composition of heterogeneity also gives rise to random fields, which tend to make the phase transition "diffuse" instead of sharp, as in a first-order phase transition.

## Conclusions

In this work, the phase structure and thermal properties of the binary solid solution,  $\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3 - \text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  (KNN - BZT), were examined. A combination of XRD and thermal data indicated that a stable perovskite phase with orthorhombic symmetry was observed for compositions rich in KNN. Addition of the BZT phase in KNN ceramics caused a systematic change in the crystal structure from distorted orthorhombic KNN-rich solid solution phase to distorted rhombohedral solid solution phase, and then to cubic solid solution phase. Furthermore, DSC results showed that orthorhombic  $\rightarrow$  tetragonal phase transition temperature and tetragonal  $\rightarrow$  cubic phase transition temperature progressively decreased with a continuous increase of BZT concentration in the composition  $0.00 \leq x \leq 0.01$ . The peaks shifted to lower temperatures with higher compositions of  $x$ . The trend of enthalpy for orthorhombic  $\rightarrow$  tetragonal phase transition and tetragonal  $\rightarrow$  cubic phase were found to reduce with a progressive increase of BZT content. This behavior can originate from the more complex occupation of the A and B sites in an  $\text{ABO}_3$  perovskite structure and heterogeneous compositions.

## Acknowledgments

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE) and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL).

ADD FROM  
ATT'D

## References

- 160 1. G. H. Haertling, Ferroelectric ceramics: History and technology. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797–818 (1999).
2. E. Ringgaard and T. Wurlitzer, Lead-free piezoceramics based on alkali niobates. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2701–2706 (2005).
3. T. Takenaka and H. Nagata, Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2693–2700 (2005).
- 165 4. Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, Lead-free piezoceramics. *Nature* **432**, 84–87 (2004).
5. B. Malic, J. Bernard, J. Holc, D. Jenko, and M. Kosec M, Alkaline-earth doping in  $(K,Na)NbO_3$  based piezoceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2707–2711 (2005).
6. Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, Phase transitional behavior and piezoelectric properties of  $(Na_{0.5}K_{0.5})O_3$ - $LiNbO_3$  ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4121–4123 (2004).
- 170 7. S. Zhang, R. Xia, T. R. Shrout, G. Zang, and J. Wang J, Characterization of lead free  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ - $LiSbO_3$  piezoceramic. *Solid State Commun.* **141**, 675–679 (2007).
8. Y. Dai, X. Zhang, and G. Zhou, Phase transitional behavior in  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ - $LiTaO_3$  ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 262903 (2007).
- 175 9. M. R. Suchomel, A. M. Fogg, M. Allix, H. Niu, J. B. Claridge, and M. J. Rosseinsky,  $Bi_2ZnTiO_6$ : A Lead-free closed-shell polar perovskite with a Calculated Ionic polarization of  $150 \mu C cm^{-2}$ . *Chem. Mater.* **18**, 4987–4989 (2008).
10. M. R. Suchomel and P. K. Davids, Enhanced tetragonality in PT-BZT and related solid solution systems. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 262905 (2005).
- 180 11. S. Wirunchit, P. Laoratanakul, and N. Vittayakorn, Physical properties and phase transitions in perovskite  $Pb[Zr_{1-x}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_x]O_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 125406 (2008).
12. N. Vittayakorn, S. Wirunchit, S. Traisak, R. Yimnirun, and G. Rujijanagul, Development of perovskite and phase transition in lead cobalt niobate modified lead zirconate titanate system. *Curr. Appl. Phys.* **8**, 128–133 (2008).
- 185 13. N. Vittayakorn and S. Wirunchit, Perovskite formation, dielectric and ferroelectric properties of  $PbZrO_3$ - $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  ceramics via a columbite precursor synthetic route. *Smart Mater. Struct.* **16**, 851–857 (2007).
14. K. Singh, V. Lingwal, S. C. Bhatt, N. S. Panwar, and B. S. Semwal, Dielectric properties of potassium sodium niobate mixed system. *Mat. Res. Bull.* **36**, 2365–2374 (2001).
- 190 15. T. R. Shrout and A. Halliyal, Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 704 (1987).
16. A. S. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology. *Mat. Res. Innovat.* **4**, 3 (2000).
- 195 17. X. H. Zhao, W. G. Qu, H. He, N. Vittayakorn, and X. L. Tan, Influence of cation order on the electric field-induced phase transition in  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -based relaxor ferroelectrics. *Journal of the American Ceramic Society.* **89**, 202–209 (2006).

SUB-  
SCRIPT  
x3



# PROCEEDINGS MST25



## 25<sup>th</sup> Annual Conference MICROSCOPY SOCIETY OF THAILAND

January 9-11, 2008  
Phitsanulok, Thailand

Organized by

**NARESUAN UNIVERSITY**  
**PIBULSONGKRAM RAJABHAT UNIVERSITY**  
and  
**THE MICROSCOPY SOCIETY OF THAILAND**

Oral Presentation

## Phase and Morphology Investigation of Lead-Free Potassium Sodium Niobium – Bismuth Zinc Titanate Ceramics

M. Sutapun and N. Vittayakorn\*

Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520 Thailand

Lead-based piezoelectric materials such as  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT) ceramics are most widely used piezoelectric due to their superior piezoelectric performances [1]. However, the toxicity of lead oxide which contain more than 60 wt% can cause damage to the kidney, brain and nervous system [2]. Lead-free piezoelectric ceramics have attracted considerable attention as new piezoelectric materials in place of  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  based ceramics because of environmental protection and human health. Recently, much attention for lead-free piezoelectric ceramics has been paid to  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  (KNN) based piezoelectric ceramics because of their relatively strong piezoelectric properties and high Curie temperature [2]. However, it is well known that pure KNN ceramics are difficult to density by ordinary sintering method. To improve densification and piezoelectric properties of KNN ceramics, the different additions are added into KNN to form new KNN-based ceramics, such as  $\text{KNN-BaTiO}_3$ ,  $\text{KNN-SrTiO}_3$ ,  $\text{KNN-LiNbO}_3$ ,  $\text{KNN-LiSbO}_3$ ,  $\text{KNN-LiTaO}_3$ , and  $\text{KNN-(Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ . Bi-based perovskite,  $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ , exhibits a high  $T_c$  with an enhanced tetragonality through solid solution with  $\text{PbTiO}_3$ . However,  $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  is unstable in their pure form and can only be stabilized under high pressures or in solid solutions with other perovskite end members. In order to develop lead-free piezoelectric materials,  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  (KNN) was used for this research in order to stabilize the BZT perovskite phases in a solid solution. Figure 1 show that X-ray powder diffraction patterns of  $(1-x)$  KNN –  $(x)$  BZT ceramics at room temperature. It is evidence that  $(1-x)$  KNN –  $(x)$  BZT ceramics ( $x \leq 0.25$ ) show pure perovskite phases and no secondary phases could be certified. The result indicates that the BZT has completely diffused into the KNN lattice to form a new solid solution when  $x \leq 0.25$ . However, at  $x = 0.3$ , the trace amount of second phase can be detected. This result indicates that the second phase has formed at  $x=0.3$ . In other words, this result indicates that the BZT has a limited solubility in KNN ceramics, tending to soive at concentration about 0.3mol. Figure 2 presents a scanning electron microscopy (SEM) image of a typical fracture surface, showing a grain size of 0.3-1.2  $\mu\text{m}$ . It is also observed from Figure 2 that the sintered KNN-BZT material exhibits intergranular fracture with cubic shaped grains, in contrast to the equiaxial microstructure generally observed in lead based perovskite materials.

### Acknowledgements

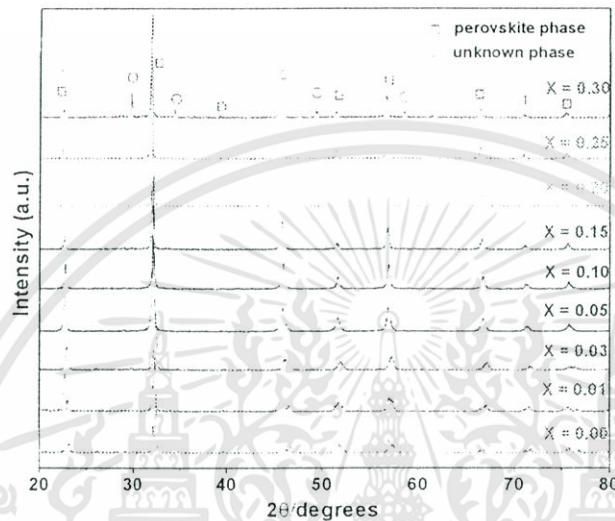
This work supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), National Research Council of Thailand (NRCT) and King Mongkut's Institute of Technology Ladkabang.

### References

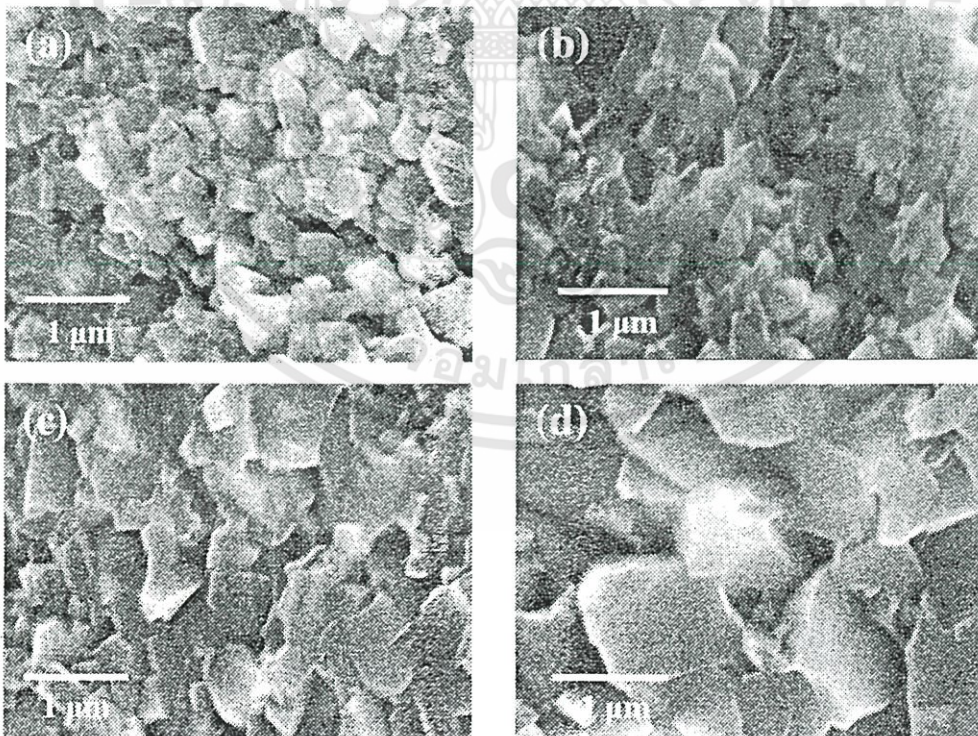
1. Jaffe, B., Cook, W.R. and Jaffe, H. Piezoelectric ceramics, *Academic*, 1971, 115.
2. Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, T., Takatori, K., Homma, T., Nagaya, T. and Nagamura, M. Lead-free piezoceramics. *Nature* 2004, 84: 432.
3. Shrout, T.R. and Zhang, S.J. Lead-free piezoelectric ceramics. *J. Electroceram.* 2007, 19: 183

4. Egerton, L. and Dillon, D.M. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium—sodium niobate. *J. Am. Ceram. Soc.* 1959, 42: 438-442.
5. Suchomel, M.R., Fogg, A.M., Allix, M., Niu, H., Claridge, J.B. and Rosseinsky M.J. A lead-free closed-shell polar perovskite with a calculated ionic polarization of  $150 \mu\text{C cm}^{-1}$ . *J. Chem. Mater.* 2006, 18: 4987-4989.
6. Suchomel, M.R. and Davies, P. K. Enhanced tetragonality in  $(x)\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  and related solid solution systems *J. Appl. Phys. Lett.* 2005, 86: 262905.

\*Corresponding author: [naratipcmu@yahoo.com](mailto:naratipcmu@yahoo.com)



**Figure 1** XRD patterns of the  $(1-x)\text{KNN}-(x)\text{BZT}$  ceramics sintering at  $1050^\circ\text{C}$  for 2 h with heating/cooling rate of  $5^\circ\text{C}/\text{min}$



**Figure 2** SEM micrographs of fracture surfaces of the  $(1-x)\text{KNN}-(x)\text{BZT}$  ceramics sintered at  $1050^\circ\text{C}$  for 2 h with (a)  $x = 0.02$ , (b)  $x = 0.05$ , (c)  $x = 0.10$  and (d)  $x = 0.20$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

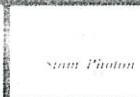
# Abstract Book

International Conference on Smart Materials  
Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology  
and  
2<sup>nd</sup> International Workshop on  
Functional Materials and Nanomaterials

## Smartmat-'08 & IWOFM-2

22-25 April 2008  
Chiang Mai, Thailand

Supported by





AP00187

## Influence of Fabrication Processing on Perovskite Phase Formation of KNN-BZT Ceramics

M. Sutapun\* and N. Vittayakorn

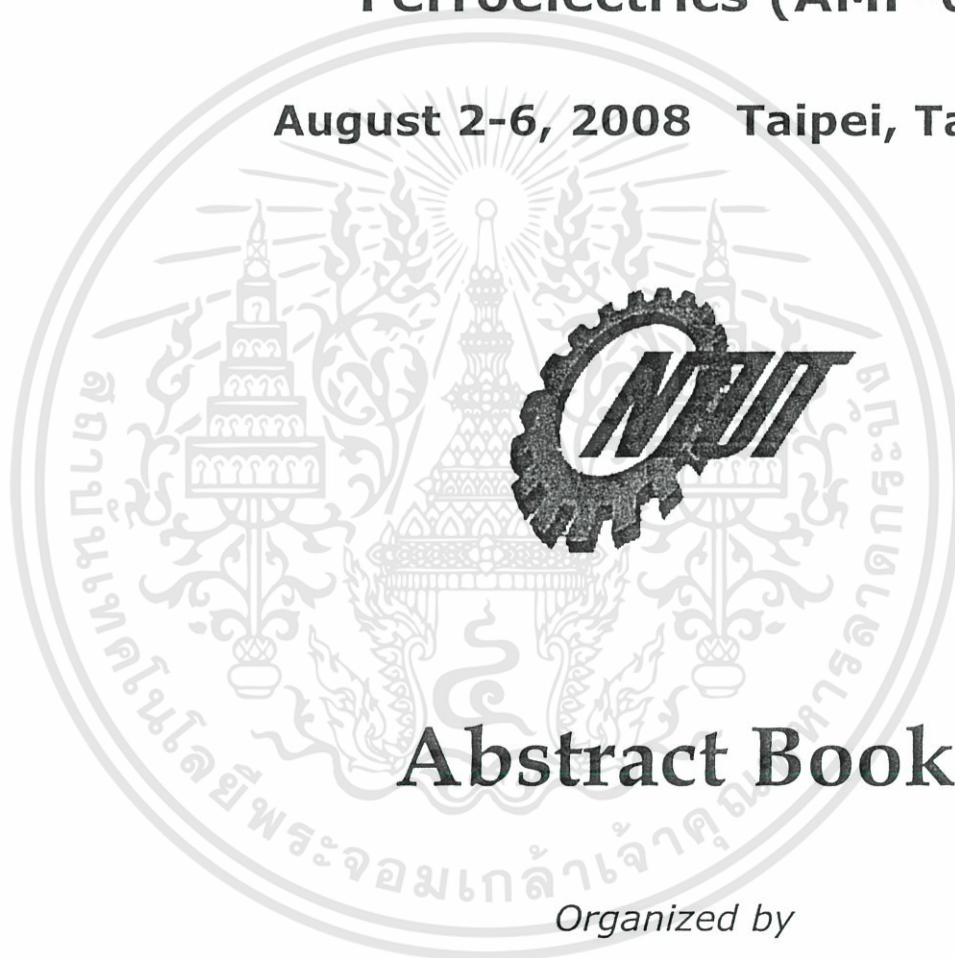
Materials Science Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,  
Bangkok, Thailand 10520

\* Corresponding author: manoonsut@yahoo.com, naratipemu@yafai00.com

The binary system of  $(1-x)(K_{1/2}Na_{1/2})NbO_3-xBi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ ;  $x = 0.0-0.30$  ceramics were fabricated by conventional mixed oxide and two-state mixed oxide. Phase development of calcined powders and the crystal structure of sintered ceramics were analyzed by X-ray diffraction. The phase structure of the calcined powders was determined by X-ray diffraction. The microstructure analyses are undertaken by a scanning electron microscopy (SEM). In conventional method, the perovskite phases were obtained for compositions containing only 10 mol % KNN. For compositions upper this amount, a complex mixture of phases was observed. However the complete solid solution of perovskite phase prepared by two states mixed oxide was retained up to 20 mole % BZT content. The experiments in this study suggest that the two-state mixed oxide method helps to stabilize the perovskite phase compared with the conventional method.

# The 6th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-6)

August 2-6, 2008 Taipei, Taiwan



## Abstract Book

*Organized by*

*Asian Ferroelectric Association (AFA)*

**National Taipei University of Technology**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# PHASE TRANSITIONS AND DIELECTRIC PROPERTIES OF LEAD FREE $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ PIEZOELECTRIC CERAMICS

Manoon Sutapun and Naratip Vittayakorn

Materials Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's

Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520 Thailand

E-mail: [naratipemu@yahoo.com](mailto:naratipemu@yahoo.com)

## Abstract

Lead-free ceramics based on sodium potassium niobate ( $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ; KNN) - bismuth zinc titanate ( $Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ ; BZT) were prepared by the two stages mixed oxide method with normal sintering. The crystal structure and ferroelectric phase transitions were studied by means of x-ray diffraction and dielectric measurements. The ceramics with perovskite structure is orthorhombic phase at  $x \leq 0.010$  and becomes cubic phase at  $x = 0.015$ , a phase  $Bi_2Ti_2O_7$  with cubic structure begins to appear at  $x > 0.25$  and becomes dominant with increasing the content of BZT. The phase transition temperature of orthorhombic-tetragonal ( $T_0$ -T) and tetragonal-cubic ( $T_C$ ) slightly decreased when a small amount of BZT was added. The dielectric characterization revealed that as BZT content increased the transition temperature decreased and the transition peak became very diffuse.

**Keywords:** Lead-free piezoelectric ceramics; Dielectric properties; perovskites structure;  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ;  $Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$

# ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล (ภาษาไทย) มนูญ สุตะพันธ์  
(ภาษาอังกฤษ) Manoon Sutapun  
วัน เดือน ปีเกิด 26 ตุลาคม 2524  
ที่อยู่ บ้านเลขที่ 16 หมู่ 6 ตำบลไผ่ อำเภอรายีไศล  
จังหวัดศรีสะเกษ 33160  
E-mail Address manoonsut@yahoo.com  
ประวัติการศึกษา พ.ศ. 2542 มัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนสตรีสิริเกศ จังหวัดศรีสะเกษ  
พ.ศ. 2546 การศึกษาระดับบัณฑิต (เคมี) มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ  
ผลงานวิจัย

## ผลงานที่น่าสนใจในการประชุม

1. **Manoon Sutapun** and Naratip Vittayakorn “Phase and Morphology Investigation of Lead-Free Potassium Sodium Niobium – Bismuth Zinc Titanate Ceramics” The 25<sup>th</sup> Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand, Phitsanulok, Thailand January 9-11, 2008
2. **Manoon Sutapun** and Naratip Vittayakorn “Influence of Fabrication Processing on Perovskite Phase Formation of KNN-BZT” The International conference on Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology and 2<sup>nd</sup> International Workshop on Functional Materials and Nanomaterials (SmartMat-'08 & IWOFM-2), Chiang mai, Thailand, April 22-25, 2008
3. **Manoon Sutapun** and Naratip Vittayakorn “Phase Transition and dielectric properties of lead free  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$  piezoelectric ceramics” The 6th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-6) Taipei, Taiwan, August 2-6, 2008

## ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

1. **Manoon Sutapun**, Rangson Muanghlua, Chian-Chih Huang, David P. Cann, Wanwilai C. Vittayakorn and Naratip Vittayakorn. “Influence of Fabrication Processing on Perovskite Phase Formation of KNN-BZT” *Advance Material Research*, Vol. 55-57 (2008) 113-116

2. **Manoon Sutapun**, Chien-chih Huang, David P. Cann and Naratip Vittayakorn  
“Phase transitional behavior and dielectric properties of lead free  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$  ceramics” *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 479 (2009) 462-466
3. **Manoon Sutapun** and Naratip Vittayakorn, “Phase Transition and dielectric properties of lead free  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$  piezoelectric ceramics” *Ferroelectric*, Vol. Inpress.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้