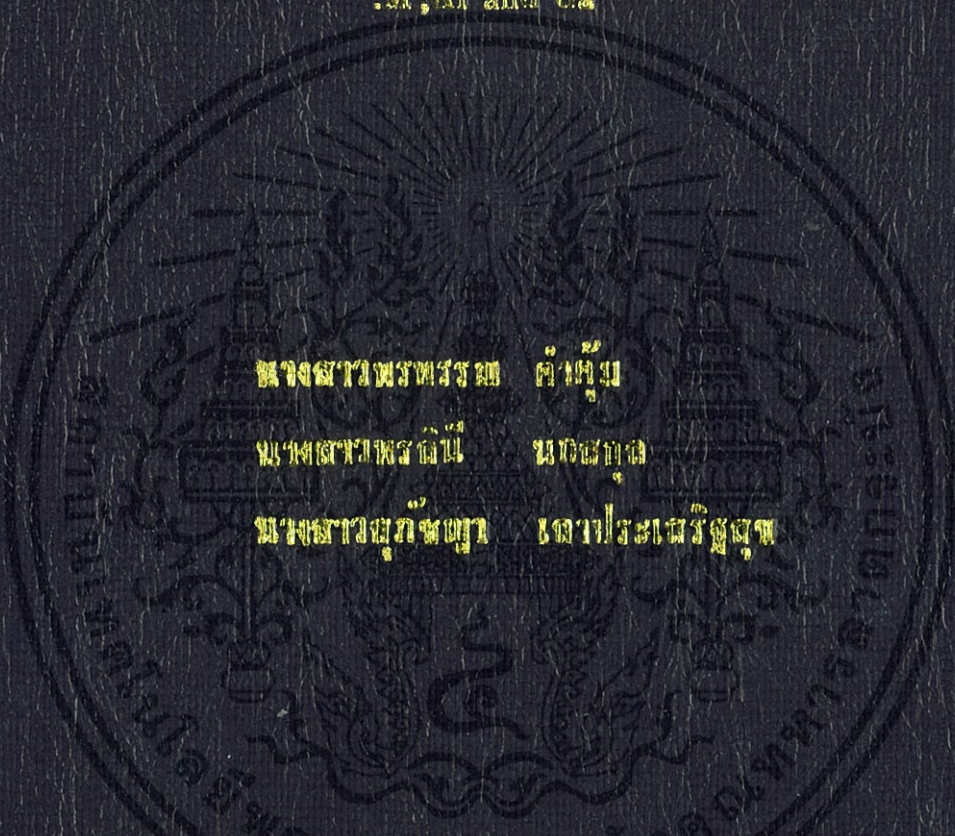


การประดิษฐ์และพอลิเมอไรเซชันของเพียโซอิเล็กทริกไร้ตะกั่ว  
 $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}(\text{M}^n)\text{O}_3$ : $\text{M}^n$ ; Al and Ca  
**FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF LEAD FREE  
 PIEZOELECTRIC  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}(\text{M}^n)\text{O}_3$   
 : $\text{M}^n$ ; Al and Ca**



นางสาวพรพรรณ คำคุ้ม  
 นางสาวพรณิณี นนทชาน  
 นางสาวณัฐชญา เตจประเสริฐสุข

โครงการนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากกองทุนวิจัยและพัฒนากิจการวิทยาสاتรร บัณฑิต  
 สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม  
 คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
 ปีการศึกษา 2558

การประดิษฐ์และหาลักษณะเฉพาะของเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว

$\text{BaTiO}_3 - \text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 - \text{Bi}(\text{M}')\text{O}_3$  :  $\text{M}'$ ; Al และ Ga

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF LEAD FREE

PIEZOELECTRIC  $\text{BaTiO}_3 - \text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 - \text{Bi}(\text{M}')\text{O}_3$

:  $\text{M}'$ ; Al and Ga



โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการใช้งานภายในของสถาบันฯ ใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้  
พ.ศ. 2555

**FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF LEAD FREE**

**PIEZOELECTRIC  $\text{BaTiO}_3 - \text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 - \text{Bi}(\text{M}')\text{O}_3$**

**:  $\text{M}'$ ; Al and Ga**



**MISS PHONPHAN KAMKUM**  
**MISS PORNLINEE NOKSAKUL**  
**MISS SUPATCHAYA LAOPRASERTSUK**

**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF  
SCIENCE**

**MAJOR OF INDUSTRIAL CHEMISTRY**

**FACULTY OF SCIENCE**



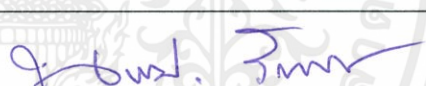
**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ภายในเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**LADKRABANG**  
**ACADEMIC YEAR 2012**

หัวข้อโครงการพิเศษ	การประดิษฐ์และหาลักษณะเฉพาะของเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว $BaTiO_3 - Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3 - BiM'O_3 : M' ; Al$ และ Ga	
ชื่อนักศึกษา	นางสาวพรพรรณ	คำคุ้ม
	นางสาวพรลณี	นกสกุล
	นางสาวสุกัญญา	เถาประเสริฐสุข
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต	
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร	

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2555

คณะกรรมการสอบโครงการพิเศษ		ลายมือชื่อ
ดร.ภิเชก	รุ่งโรจน์ชัยพร	
ดร.ปานไพลิน	สีหาราช	
ผศ.ดร.นราธิป	วิทยากร	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงการพิเศษ	การประดิษฐ์และหาลักษณะเฉพาะของเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว $\text{BaTiO}_3 - \text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 - \text{Bi}(\text{M}')\text{O}_3$ ; $\text{M}'$ ; Al และ Ga
ชื่อนักศึกษา	นางสาวพรพรรณ คำคุ้ม นางสาวพรลินี นกสกุล นางสาวสุภัชญา เลาประเสริฐสุข
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม
ปีการศึกษา	2555
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร

### บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสารละลายของแข็งของเซรามิกแบเรียมไททานेट – บิสมัทโซเดียมไททานेट – บิสมัทแกเลต ( $\text{BaTiO}_3 - \text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 - \text{BiGaO}_3$ ) และแบเรียมไททานेट – บิสมัทโซเดียมไททานेट – บิสมัทอลูมินेट ( $\text{BaTiO}_3 - \text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 - \text{BiAlO}_3$ ) โดยทำการศึกษารูปแบบการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ การเปลี่ยนเฟส สันฐานวิทยาและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้โดยทำการเตรียมผงผลึกของ  $0.9\text{BaTiO}_3 - (0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{BiGaO}_3$  และ  $0.9\text{BaTiO}_3 - (0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{BiAlO}_3$  เมื่อ  $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$  และ  $0.10$  ด้วยเทคนิคปฏิบัติการสถานะของแข็ง โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีการควบคุมบรรยากาศในการเผาซินเตอร์ (Sintering) การพัฒนาการของเฟสของผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์โครงสร้างผลึกและการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ถูกทดสอบโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เครื่องวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและเครื่องตรวจสอบวงฮิสเทอรีซิสทำการตรวจสอบสันฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สำหรับผลของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงให้เห็นว่าสามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ได้ในช่วงสัดส่วน  $0.00 \leq x \leq 0.06$  ของ BT-BNT-BG และในช่วงสัดส่วน  $0.00 \leq x \leq 0.04$  ของ BT-BNT-BA โดยเมื่อปริมาณของ BG และ BA เพิ่มขึ้นสามารถตรวจพบเฟสแปลกปลอม สำหรับเซรามิกที่มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์จะมีเฟสเป็นแบบเตตระโกนอลในช่วงสัดส่วนของสารเป็น  $0.00 - 0.02$  ของ BT-BNT-BG และ  $0.00 \leq x \leq 0.10$  ของ BT-BNT-BA และเมื่อปริมาณของ BG เพิ่มขึ้น มีการเปลี่ยนเฟสไปเป็นแบบซูโดคิวบิก ในช่วงสัดส่วนของสารเป็น  $0.04 \leq x \leq 0.10$  นอกจากนี้ผลของค่าไดอิเล็กทริกของ BT-BNT-BG แสดงให้เห็นถึงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากเตตระโกนอลไปเป็นซูโดคิวบิก ( $T_c$ ) มีค่าลดลงเมื่อเจือ BG ส่วนผลของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ BT-BNT-BA มีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสมีค่าใกล้เคียงกันทำให้ไม่มีการเปลี่ยนเฟส สำหรับสันฐานวิทยาของเซรามิก พบว่าเมื่อปริมาณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษายเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น ผู้ที่นำข้อมูลไปลงเผยแพร่ และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งหากนำไปใช้

BG และ BA เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เซรามิกมีความหนาแน่นลดลงและมีการพัฒนาของเกรนที่แย่ง  
ปรากฏรูพรุนในเนื้อเซรามิกเยอะขึ้น

คำสำคัญ : เพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว บิสมัทไททานิต บิสมัทโซเดียมไททานิต  
บิสมัทแคลเซต บิสมัทสอลูมิเนต โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ สมบัติไดอิเล็กทริก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Title</b>	Fabrication and characterization of lead-free piezoelectric BaTiO <sub>3</sub> - Bi <sub>1/2</sub> Na <sub>1/2</sub> TiO <sub>3</sub> - Bi(M')O <sub>3</sub> : M'; Al and Ga
<b>Students</b>	MISS Phonphan Kamkum MISS Pornlinee Noksakul MISS Supatchaya Laoprasertsuk
<b>Degree</b>	Bachelor of Science
<b>Major Program</b>	Chemical Industry
<b>Academic Year</b>	2012
<b>Advisor</b>	Asst. Prof. Dr. Naratip Vittayakorn

### ABSTRACT

The aim of study is to investigate the solid solution of barium titanate – bismuth sodium titanate – bismuth gallate (BaTiO<sub>3</sub>-Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>-BiGaO<sub>3</sub>) and barium titanate – bismuth sodium titanate – bismuth aluminate (BaTiO<sub>3</sub>-Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>-BiAlO<sub>3</sub>) in terms of perovskite phase formation, phase transition, morphology and electrical properties. The polycrystalline sample of 0.9BaTiO<sub>3</sub>-(0.1-x)Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>-xBiGaO<sub>3</sub> and 0.9BaTiO<sub>3</sub>-(0.1-x) Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>-xBiAlO<sub>3</sub> when x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 and 0.10 was prepared by the solid state reaction method 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), dielectric measurement and hysteresis loop measurement. The morphology analyses were undertaken by scanning electron microscopy (SEM). XRD results showed that a single phase perovskite structure was formed in the ceramic at 0.00 ≤ x ≤ 0.06 of BT-BNT-BG and 0.00 ≤ x ≤ 0.04 of BT-BNT-BA. As the amount of BG and BA concentration increased, pyrochlore phase was found. The ceramics with a perovskite structure showed a tetragonal at 0.00 – 0.02 of BT-BNT-BG and 0.00 – 0.10 of BT-BNT-BA. As the amount of BG concentration increased structure, pseudocubic was found at 0.04 ≤ x ≤ 0.10. In addition, dielectric results showed that the phase transition temperature of BT-BNT-BA from tetragonal-pseudocubic (T<sub>c</sub>) decreased when a small amount of BG was added. As for BT-BNT-BA dielectric results showed that the phase transition temperature was similarly cause of phase transition. As the

amount of BG and BA concentration increased, the ceramic became denseless and poor developed grain morphology with almost lots of porosity was finally obtained.

**Keywords :** Lead-free piezoelectric,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{BiGaO}_3$ ,  $\text{BiAlO}_3$ , perovskite structure, dielectric properties.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ก็เพราะความกรุณาจาก ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร ที่ให้โอกาสในการเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาหัวข้อโครงการพิเศษ และเป็นผู้ให้ความรู้ สอนทักษะในการทำงาน และความเอาใจใส่ต่อลูกศิษย์กลุ่มนี้เสมอมา จึงขอขอบพระคุณอย่างสูงมา ณ ที่นี้ด้วย

ขอขอบพระคุณอย่างสูง ดร. ภิชะภักดิ์ รุ่งโรจน์ชัยพร ที่กรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษ และช่วยกรุณาแก้ไขโครงการพิเศษฉบับนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณอย่างสูง ดร. ปานไพลิน สีหาราช ที่กรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษ และช่วยกรุณาแก้ไขโครงการพิเศษฉบับนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณอาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ และให้คำปรึกษา

ขอขอบพระคุณนักวิทยาศาสตร์ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมี และศูนย์เครื่องมือคณะวิทยาศาสตร์ทุกท่านที่เอื้อเฟื้อความสะดวกในเรื่องอุปกรณ์และสารเคมี ตลอดจนเครื่องมือต่างๆ

ขอขอบพระคุณนางสาวนพศิริ ไชโย สำหรับกำลังใจ ความห่วงใย ความปรารถนาดี และทุกๆ ความช่วยเหลือในขณะทำงานวิจัย ทำให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และขบใจน้องสำหรับกำลังใจ ความห่วงใย ความปรารถนาดี และทุกๆ ความช่วยเหลือในขณะทำงานวิจัย ทำให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ สำหรับทุกสิ่งทุกอย่างที่มอบให้ลูกคนนี้เสมอมา แม้ว่าท่านจะลำบากตรากตรำทำงานหนักขนาดไหนก็ตาม

สำหรับคุณงามความดีอันใดซึ่งเกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ผู้เขียนขอมอบให้ผู้ที่มิมีพระคุณ และผู้ที่มีความปรารถนาดีต่อผู้เขียนตลอดมา หากมีสิ่งใดขาดตกบกพร่อง ผู้เขียนต้องขอภัยเป็นอย่างสูง และหวังว่าวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้สนใจในงานด้านนี้ต่อไป

พรพรรณ คำคุ้ม

พรลินี นกสกุล

สุภัชญา เล่าประเสริฐสุข

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	V
สารบัญ.....	VI
สารบัญตาราง.....	IX
สารบัญรูปภาพ.....	X
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนการวิจัย.....	3
1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	5
2.1 สมบัติเพียโซอิเล็กทริก.....	5
2.1.1 โพลาริเซชัน.....	6
2.1.2 สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก.....	7
2.2 สมบัติเพอโรอิเล็กทริก.....	8
2.3 สมบัติไดอิเล็กทริก.....	10
2.3.1 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์.....	10
2.3.2 ค่าความคงทนไดอิเล็กทริก.....	11
2.3.3 ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก.....	12
2.4 โครงสร้างของเพอโรฟสไกต์.....	12
2.5 เลดเซอร์โคเนตไททานเนต.....	13
2.6 มาตรการควบคุมผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ของสหภาพยุโรป.....	15
2.6.1 ระเบียบเศษเหลือทิ้งของผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์.....	15
2.6.2 ระเบียบการจำกัดการใช้สารอันตรายบางชนิดในผลิตภัณฑ์ เครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์.....	16
2.7 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว.....	17
2.7.1 โครงสร้างวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว.....	19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงชื่อของเอกสารทุกครั้งที่มีกรนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.8 แบเรียมไททานต.....	23
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	24
2.10 กระบวนการเตรียมผงเพียโซอิเล็กทริกด้วยวิธีปฏิบัติวิยาสถานะของแข็ง.....	36
2.10.1 กระบวนการบดผสมด้วยลูกบอลล.....	37
2.10.2 การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	38
2.11 การอัดผง.....	39
2.12 กระบวนการเผาซินเตอร์.....	40
บทที่ 3 การทดลอง.....	42
3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	42
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	43
3.3 กระบวนการเตรียมผงในระบบ.....	44
3.3.1 การเตรียมผงกลบ $0.9\text{BaTiO}_3-0.1\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ .....	44
3.3.2 การเตรียมผงในระบบ $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$ และระบบ $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ.....	45
3.3.3 กระบวนการเตรียมเซรามิกในระบบ $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$ และ ระบบ $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$ .....	46
3.3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิกในระบบ $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$ และ ระบบ $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$ โดยการอัดด้วยแรงดันทุกทิศทาง.....	47
3.4 การตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	48
3.5 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ.....	49
3.5.1 การหาค่าความหนาแน่น (Density หรือ $\rho$ ).....	49
3.5.2 การหาค่าการหดตัวของเซรามิกส์หลังการเผาซินเตอร์ (Firing shrinkage).....	50
3.6 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า.....	50
3.6.1 ตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) และค่าตัวประกอบการสูญเสีย ไดอิเล็กทริก (Dielectric loss).....	50
3.6.2 ตรวจสอบวงฮิสเทอรีซิส.....	51
3.7 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของผงผลึกและเซรามิก.....	51
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	52

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มาไปใช้

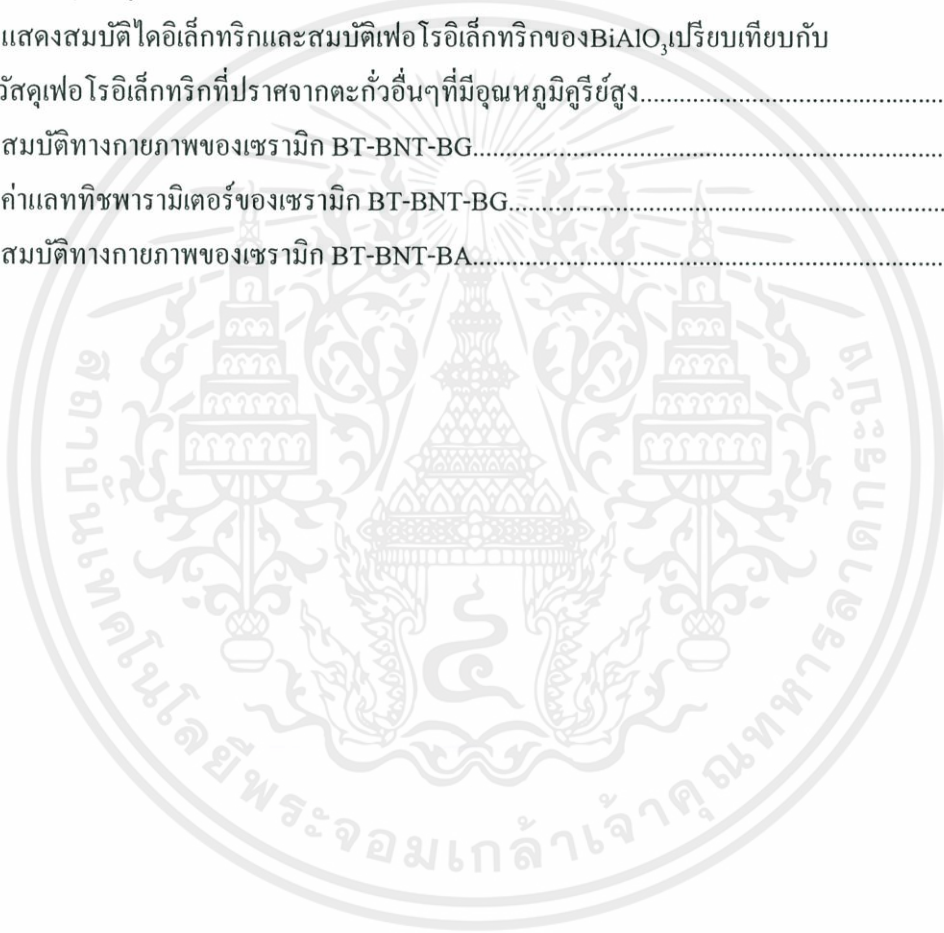
## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
4.1 การหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกในระบบ BT-BNT-BG.....	52
4.1.1 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก.....	52
4.1.2 ผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของเซรามิก.....	53
4.1.3 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของเซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน ของรังสีเอกซ์.....	55
4.1.4 สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BT-BNT-BG.....	57
4.1.4.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกและการเปลี่ยนเฟส.....	57
4.1.4.2 ผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	60
4.2 การหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกในระบบ BT-BNT-BA.....	62
4.2.1 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก.....	62
4.2.2 ผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของเซรามิก.....	64
4.2.3 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของเซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน ของรังสีเอกซ์.....	65
4.2.4 สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BT-BNT-BG.....	67
4.2.4.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกและการเปลี่ยนเฟส.....	67
4.2.4.2 ผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	70
บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ.....	73
5.1 สรุปผล.....	73
5.1.1 การหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกในระบบ BT-BNT-BG.....	73
5.1.2 การหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกในระบบ BT-BNT-BA.....	74
5.1.3 การศึกษาการเปรียบเทียบผลของลักษณะเฉพาะของเซรามิกในระบบ $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$ และ $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ $-x\text{BiAlO}_3$ .....	75
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	76
เอกสารอ้างอิง.....	77
ภาคผนวก.....	80

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

	หน้า
2.1 แสดงปริมาณความเข้มข้นของสารอันตรายต้องห้าม 6 ชนิด.....	16
2.2 สมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วทั้งในอดีตและปัจจุบัน.....	18
2.3 สมบัติของเซรามิก $BaTiO_3$ ที่เวลาการบดต่างๆ.....	24
2.4 แสดงอุณหภูมิซินเตอร์ของแต่ละองค์ประกอบ.....	27
2.5 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเฟอโรอิเล็กทริกของ $BiAlO_3$ เปรียบเทียบกับวัสดุเฟอโรอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วอื่นๆที่มีอุณหภูมิคูรีสูง.....	32
4.1 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก BT-BNT-BG.....	52
4.2 ค่าแลททิซพารามิเตอร์ของเซรามิก BT-BNT-BG.....	56
4.3 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก BT-BNT-BA.....	62



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูปภาพ

หน้า

2.1 เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric).....	5
2.2 ตัวอย่างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีวัสดุเพียโซอิเล็กทริกเป็นองค์ประกอบ.....	6
2.3 แสดงการจัดเรียงไดโพลภายในเนื้อสารก่อน และภายหลังจากให้สนามไฟฟ้า.....	6
2.4 แสดงทิศทางการเคลื่อนที่ของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก.....	7
2.5 แผนภาพแสดงการแบ่งผลึกตามสมมาตร.....	9
2.6 ผลของไดอิเล็กทริกระหว่างตัวเก็บประจุแผ่นคู่ขนาน โดยใช้อิเล็กทริกโพรมิเตอร์ วัดความต่างศักย์ เมื่อให้ประจุเข้าไป.....	11
2.7 โครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์.....	12
2.8 ภูมิภาคที่เสถียรของ $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	14
2.9 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกบริเวณ morphotropic phase boundary.....	14
2.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรี (T <sub>c</sub> ) ของเซรามิกในระบบ BITN และ BITV กับความเข้มข้นของ Nb และ V.....	20
2.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรี (T <sub>c</sub> ) กับปริมาณ $(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ ของเซรามิกในระบบ BTBK ที่ความถี่ 1 MHz.....	21
2.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า tan δ กับ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ε <sub>r</sub> ) ของเซรามิก ในระบบ BTBK ที่ความถี่ 1 MHz.....	21
2.13 แสดงลักษณะการเกิดเรโซแนนซ์-แอนติเรโซแนนซ์ของ $(K_{0.47}Pb_{0.03}Na_{0.5})NbO_3$ .....	22
2.14 โครงสร้างของสาร BaTiO <sub>3</sub> .....	23
2.15 การเปลี่ยนแปลงยูนิทเซลล์ของผลึกเดี่ยว BaTiO <sub>3</sub> .....	24
2.16 แสดงผล XRD ของเซรามิก $(1-x)BaTiO_3-x(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ .....	25
2.17 แสดง P-E ฮิสเทอรีซิสของเซรามิกที่มีโมลของ BNT เป็น (a) 0.02 mol (b) 0.05 mol (c) 0.1 mol (d) 0.2 mol ที่อุณหภูมิห้อง.....	26
2.18 แสดงอุณหภูมิคูรีของเซรามิกแต่ละ โมลของ BNT.....	26
2.19 แสดงค่าโพลาริเซชันตกค้างและค่าสนามไฟฟ้าลบล้างของเซรามิกแต่ละ โมลของ BNT.....	27
2.20 แสดงผล XRD ของเซรามิก.....	28
2.21 แสดงโครงสร้างของระบบ BiAlO <sub>3</sub> .....	28
2.22 แสดงโครงสร้างของระบบ BiGaO <sub>3</sub> .....	29
2.23 แสดงผล XRD ของเซรามิก $Ba_{1-x}(Bi_xTi)O_3$ (a) x=0.005 (b) x=0.01 (c) x=0.02 (d) x=0.03 (e) x=0.04.....	29

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คัดแปลงเนื้อที่ และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

หน้า

2.24 แสดง P-E ฮิสเทอรีซิสของเซรามิก $Ba_{1-x}(Bi_xTi)O_3$ (a) $x=0.005$ (b) $x=0.01$ (c) $x=0.02$ (d) $x=0.03$ (e) $x=0.04$ ที่ $25^\circ C$ และ $50\text{ Hz}$ .....	30
2.25 แสดงค่าความเครียดและค่าสนามไฟฟ้าของเซรามิก $Ba_{1-x}(Bi_xTi)O_3$ (a) $x=0.005$ (b) $x=0.01$ (c) $x=0.02$ (d) $x=0.03$ (e) $x=0.04$ .....	30
2.26 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกของ $BiAlO_3$ ที่เป็นฟังก์ชัน ของอุณหภูมิ ที่ $10^2-10^6\text{ Hz}$ .....	31
2.27 แสดงอุณหภูมิและค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของเซรามิก $(1-x)BaTiO_3-xBiAlO_3$ (a) $x=0.02$ (b) $x=0.05$ (c) $x=0.10$ (d) $x=0.15$ .....	32
2.28 แสดงอุณหภูมิที่ขึ้นกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกของเซรามิก $(1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-xBiAlO_3$ .....	33
2.29 แสดง P-E ฮิสเทอรีซิสของเซรามิก $(1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-xBiAlO_3$ ( $x=0, 0.02, 0.05$ และ $0.08$ ).....	33
2.30 แสดงการเปรียบเทียบของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริก ของเซรามิก $(1-x)BNBT-xBA$ ที่ $1\text{ kHz}$ .....	34
2.31 แสดงค่าคงที่เพียโซอิเล็กตริกและค่าแฟกเตอร์การเชื่อมต่อพลังงานกล-ไฟฟ้าของ เซรามิก $(1-x)BNBT-xBA$ ที่เป็นฟังก์ชันของปริมาณ BA.....	34
2.32 แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก $(1-x-y)BNT-xBKT-yBG$ (a) $x=0.18,$ $y=0.00$ (b) $x=0.18, y=0.01$ (c) $x=0.18, y=0.02$ (d) $x=0.18, y=0.0502$ (e) $x=0.12, y=0.01$ (f) $x=0.21, y=0.01$ (g) $x=0.24, y=0.01$ .....	35
2.33 แสดงอุณหภูมิดีโพลาร์ไรเซชัน ที่เป็นฟังก์ชันของปริมาณ BKT และ BG สำหรับ เซรามิก $(1-x-y)BNT-xBKT-yBG$ $x=0.18$ (b) $y=0.01$ .....	36
2.34 แสดงการบดผสมด้วยลูกบด.....	37
2.35 แสดงแบบจำลองลักษณะการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	38
2.36 แสดงขั้นตอนการอัดขึ้นรูปแบบอัดตามแกนเดียว.....	39
2.37 แสดงการอัดแบบไอโซสแตติก.....	40
2.38 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคที่เกิดขึ้นในช่วงการเผาซินเตอร์.....	41
3.1 กราฟแสดงขั้นตอนในการเผาแคลไซน์.....	44
3.2 การจัดเรียงชั้นงานในถ้วยอลูมินาสำหรับเผาซินเตอร์.....	47
3.3 กราฟแสดงขั้นตอนในการเผาซินเตอร์.....	47

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

หน้า

4.1 ลักษณะของเซรามิก $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ หลังจากผ่านการเผาซินเตอร์.....	53
4.2 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิก $0.9\text{BT}-(1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$ (a) $x=0.00$ (b) $x=0.02$ (c) $x=0.06$ (d) $x=0.10$ .....	54
4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผลึก $0.9\text{BT}-(1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$ .....	55
4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในช่วงระนาบ (200).....	56
4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของสัดส่วนต่างๆของเซรามิก $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$ .....	57
4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรีกับสัดส่วนของเซรามิก $0.9\text{BT}-(1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$ .....	58
4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องกับสัดส่วนต่างๆ ของเซรามิก $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$ .....	59
4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับสัดส่วนของเซรามิก $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$ .....	59
4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันกับค่าสนามไฟฟ้าที่สัดส่วนต่างๆของเซรามิก $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$ .....	60
4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันสูงสุดกับสัดส่วนของเซรามิก $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$ .....	61
4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันคงค้างกับสัดส่วนของเซรามิก $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$ .....	61
4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสนามลบล้างโพลาริเซชันกับสัดส่วนของเซรามิก $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$ .....	62
4.13 ลักษณะของเซรามิก $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ หลังจากผ่านการเผาซินเตอร์.....	63
4.14 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิก $0.9\text{BT}-(1-x)\text{BNT}-x\text{BA}$ (a) $x=0.00$ (b) $x=0.02$ (c) $x=0.06$ (d) $x=0.10$ .....	64
4.15 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผลึก $0.9\text{BT}-(1-x)\text{BNT}-x\text{BA}$ .....	65
4.16 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในช่วงระนาบ (200).....	66

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งหากนำไปใช้

สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

หน้า

4.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก กับอุณหภูมิของสัดส่วนต่างๆของเซรามิก 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBA.....	67
4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรีกับสัดส่วนของเซรามิก 0.9BT-(1-x)BNT-xBA.....	68
4.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องกับ สัดส่วนต่างๆ ของเซรามิก 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBA.....	69
4.20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับสัดส่วนของ เซรามิก 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBA.....	69
4.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันกับค่าสนามไฟฟ้าที่สัดส่วน ต่างๆของเซรามิก 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBG.....	70
4.22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันสูงสุดกับสัดส่วนของเซรามิก 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBA.....	71
4.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันคงค้างกับสัดส่วนของเซรามิก 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBA.....	72
4.24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสนามคลั่งโพลาริเซชันกับสัดส่วน ของเซรามิก 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBA.....	72

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ จะมีเครื่องมือที่ใช้ในการเปลี่ยนแปลงสัญญาณที่ใช้วัสดุที่มีสมบัติพิเศษที่เรียกว่า “วัสดุเพียโซอิเล็กทริก” ซึ่งเป็นเซรามิกชนิดหนึ่งที่มีการโพลาไรซ์ทางไฟฟ้า โดยจะสามารถสร้างสนามไฟฟ้าได้เมื่อวัสดุได้รับแรงกระทำทางกล ในทางกลับกันเมื่อวัสดุได้รับสนามไฟฟ้าจะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเกิดแรงกระทำทางกลได้เช่นกัน เราจะใช้วัสดุชนิดนี้กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์หลายๆตัว เช่น ทรานสดิวเซอร์ในอุปกรณ์อัลตราโซนิก แอ็กชูเอเตอร์ ตัวตรวจจับความดัน อุปกรณ์จุดแก๊ส เป็นต้น [1] วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่นิยมใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เหล่านี้ คือ เลดเซอร์โคเนตไททานเนต ( $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ; PZT) ซึ่งถือว่าเป็นวัสดุที่มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นมาก คือ มีค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) และมีค่าสัมประสิทธิ์การเชื่อมต่อพลังงานกล-ไฟฟ้าสูง และยังมีอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) สูงถึง  $380^\circ\text{C}$  [2] แต่วัสดุชนิดนี้มีส่วนประกอบหลักเป็นสารตะกั่ว (Pb) สูงถึง 60% โดยน้ำหนัก ในขณะที่เตรียมเลดเซอร์โคเนตไททานเนต จะเกิดการระเหยของตะกั่วทำให้เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมทั้งยังยากต่อการกำจัดอีกด้วย

ในปัจจุบันการรักษาสิ่งแวดล้อมเป็นเรื่องที่สำคัญมาก ทุกประเทศทั่วโลกหันมาสนใจที่จะปกป้องสิ่งแวดล้อมมากขึ้น เช่น ในสหภาพยุโรปได้ออกระเบียบเกี่ยวกับการรักษาสิ่งแวดล้อมไว้ด้วยกัน 2 ระเบียบ คือ ระเบียบว่าด้วยเศษเหลือทิ้งของผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (WEEE) และระเบียบว่าด้วยการกำจัดการใช้สารอันตรายบางชนิดในผลิตภัณฑ์เครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (RoHS) ดังนั้นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ปราศจากสารตะกั่วจึงดึงดูดความสนใจให้เป็นวัสดุใหม่ที่จะนำมาทดแทนวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ ในปี 2005 Tadashi และ Hajime [3] ได้ศึกษาเกี่ยวกับเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่ว คือ วัสดุเฟอโรอิเล็กทริกแบบโครงสร้างเพอโรพสไกต์ และวัสดุเฟอโรอิเล็กทริกแบบโครงสร้างบิสมัทเรเยอร์ (BLSF) ซึ่งถือว่าเป็นเซรามิกคู่แข่งที่สำคัญของเลดเซอร์โคเนตไททานเนต และได้ทำการปรับปรุงสมบัติของเซรามิกเหล่านี้ให้มีสมบัติที่ใกล้เคียงกับเลดเซอร์โคเนตไททานเนตอีกด้วย วัสดุเฟอโรอิเล็กทริกแบบโครงสร้างเพอโรพสไกต์ที่น่าสนใจ คือ แบเรียมไททานเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) เป็นวัสดุเฟอโรอิเล็กทริกที่ถูกค้นพบในยุคแรกๆ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและมีค่าสัมประสิทธิ์การเชื่อมต่อพลังงานกล-ไฟฟ้าสูง แต่มีอุณหภูมิคูรีต่ำ ส่วนบิสมัทโซเดียมไททานเนต ( $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ ) เป็นวัสดุเฟอโรอิเล็กทริกที่มีค่าโพลาไรเซชันตกค้าง ( $P_r$ ) และอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) สูง มีอุณหภูมิการเผาอบผืน (sintering) ต่ำ จึงมีการนำวัสดุบิสมัทโซเดียมไททานเนตไปเจือลงในวัสดุแบเรียมไททานเนต

เพื่อพัฒนาวัสดุที่มีสมบัติที่ดีกว่าวัสดุแบบเรียบไททานตบรูทึบ ซึ่งในปี 2007 Lanfang และคณะ [4] ได้ทำการศึกษาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกในระบบ BT-BNT โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) พบว่า การเจือบิสมาทโซเดียมไททานตลงในวัสดุเพียโซอิเล็กทริกแบบเรียบไททานต เป็น solid solution แต่พบว่าอุณหภูมิมีการเปลี่ยนแปลงแบบไม่เป็นนัยสำคัญและในปี 2011 Yue และคณะ [5] ได้พบว่า เมื่อมีการเจือบิสมาทโซเดียมไททานตลงในวัสดุเพียโซอิเล็กทริกแบบเรียบไททานตจะทำให้อุณหภูมิซินเตอร์มีค่าลดลงได้ ส่วนบิสมาทอะลูมิเนียม ( $\text{BiAlO}_3$ ) และบิสมาทแกเลต ( $\text{BiGaO}_3$ ) ถือว่าเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีอุณหภูมิสูงมาก จึงนำมาเจือลงในวัสดุแบบเรียบไททานต และคาดว่าจะทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นได้ ในงานวิจัยนี้ คาดว่าจะสามารถเตรียมเซรามิกในระบบ  $\text{BT-BNT-Bi(M')O}_3$ ;  $M' = \text{Al}$  และ  $\text{Ga}$  ให้มีสมบัติใกล้เคียงกับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบได้

งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาการเตรียมวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วในระบบ  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{Bi(M')O}_3$ ;  $M' = \text{Al}$  และ  $\text{Ga}$  โดยที่  $x = 0.00$   $0.02$   $0.04$   $0.06$   $0.08$  และ  $0.10$  โดยเลือกใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ในการสังเคราะห์ พร้อมทั้งจะทำการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ สมบัติไดอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริก การเปลี่ยนแปลงของสารในระบบดังกล่าว

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อสังเคราะห์วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วในระบบ  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{Bi(M')O}_3$  โดยที่  $M' = \text{Al}$  และ  $\text{Ga}$  ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction)
2. เพื่อศึกษาหาอัตราส่วนที่เหมาะสมของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกในระบบ  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{Bi(M')O}_3$  โดยที่  $M' = \text{Al}$  และ  $\text{Ga}$  ที่มีสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีที่สุด
3. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบ โครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ  $\text{BT-BNT-Bi(M')O}_3$  โดยที่  $M' = \text{Al}$  และ  $\text{Ga}$

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมผงเพียโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วในระบบ  $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{Bi(M')O}_3$  โดยที่  $M' = \text{Al}$  และ  $\text{Ga}$  เมื่อ  $x = 0.00$   $0.02$   $0.04$   $0.06$   $0.08$   $0.10$  ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เพื่อให้ได้ผงที่มีความบริสุทธิ์สูง
2. เตรียมเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกในระบบ  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{Bi(M')O}_3$  โดยที่  $M' = \text{Al}$  และ  $\text{Ga}$  เมื่อ  $x = 0.00$   $0.02$   $0.04$   $0.06$   $0.08$   $0.10$  ให้มีความหนาแน่นและความบริสุทธิ์สูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้พิมพ์หรือผู้ใช้มีข้อสงสัยหรือต้องการคำ  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุผลเบาะแสเมื่อทำและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของสิทธิ์ทุกครั้ง มิฉะนั้นนำไปใช้

3. ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกในระบบ  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{Bi}(\text{M}')\text{O}_3$  โดยที่  $\text{M}' = \text{Al}$  และ  $\text{Ga}$  เมื่อ  $x = 0.00$   $0.02$   $0.04$   $0.06$   $0.08$   $0.10$

#### 1.4 ขั้นตอนการวิจัย

1. ศึกษาข้อมูลและค้นคว้าเพิ่มเติมเกี่ยวกับข้อมูลในการเตรียมวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่ว
2. จัดซื้อสารและอุปกรณ์
3. เตรียมผงสารในระบบ  $\text{BT-BNT-Bi}(\text{M}')\text{O}_3$  โดยที่  $\text{M}' = \text{Al}$  และ  $\text{Ga}$  และเตรียมผงกลบ  $\text{BT-BNT}$  ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction)
4. ทำการเผาแคลไซน์ผงสารในระบบ  $\text{BT-BNT-Bi}(\text{M}')\text{O}_3$  โดยที่  $\text{M}' = \text{Al}$  และ  $\text{Ga}$  และผงกลบ  $\text{BT-BNT}$
5. ตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อตรวจสอบความบริสุทธิ์ของสารที่เตรียมได้
6. เตรียมเม็ดเซรามิก โดยการนำผงสารมาขึ้นรูปโดยการอัดเม็ด เส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร เพื่อทำการซินเตอร์ โดยใช้  $\text{BT-BNT}$  เป็นผงกลบ
7. ตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)
8. ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพโดยวัดความหนาแน่น (density) และหาค่าหัดตัวในแนวเชิงเส้น
9. ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเม็ดเซรามิกโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
10. ตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าโดยการวัดค่าไดอิเล็กทริกและเฟอโรอิเล็กทริกของเซรามิก

#### 1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถเตรียมผงเพียโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วในระบบ  $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{Bi}(\text{M}')\text{O}_3$  โดยที่  $\text{M}' = \text{Al}$  และ  $\text{Ga}$  ด้วยกระบวนการบดผสมด้วยลูกบอล (ball-milling) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เพื่อให้ได้ผงที่มีความบริสุทธิ์สูงได้
2. สามารถเตรียมวัสดุเพียโซอิเล็กทริกในระบบ  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{Bi}(\text{M}')\text{O}_3$  โดยที่  $\text{M}' = \text{Al}$  และ  $\text{Ga}$  ให้มีความหนาแน่นและบริสุทธิ์สูงสุดได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์และสงวนสิทธิ์ในเนื้อหา ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ทราบอุณหภูมิ เวลา และบรรยากาศที่เหมาะสมในการเตรียมผงเพียโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วและวัสดุเพียโซอิเล็กทริกในระบบ  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{Bi}(\text{M}')\text{O}_3$  โดยที่  $\text{M}' = \text{Al}$  และ  $\text{Ga}$  เพื่อให้ได้สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีที่สุด
4. ทราบอัตราส่วนที่เหมาะสมของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกในระบบ  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{Bi}(\text{M}')\text{O}_3$  โดยที่  $\text{M}' = \text{Al}$  และ  $\text{Ga}$  ที่มีสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีที่สุด



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

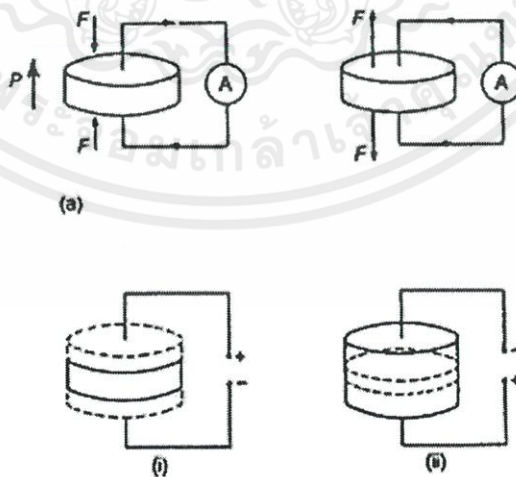
## บทที่ 2

### ทฤษฎีและหลักการ

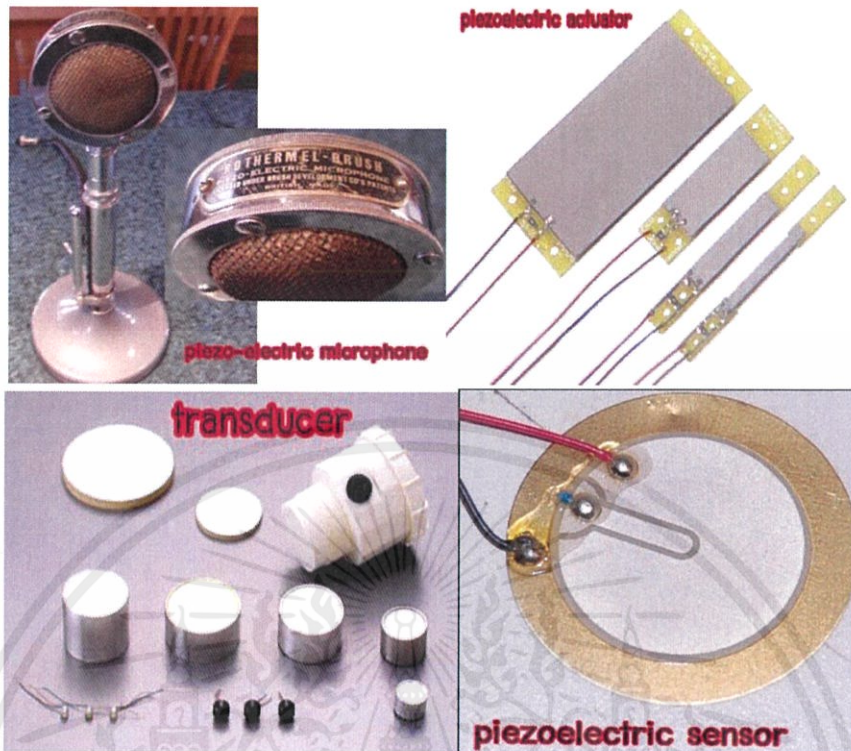
#### 2.1 สมบัติเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric property)

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric Effect) ถูกค้นพบในปี ค.ศ.1880[6] โดย Pierre Curies ได้ศึกษาผลของความดันต่อการเกิดประจุไฟฟ้าของผลึกควอตซ์ เกลือ อัญมณีที่สามารถให้กำเนิดไฟฟ้าได้เมื่อมีแรงกดกระทำต่อผลึก เขาให้ชื่อกับปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นว่า ปรากฏการณ์ “เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric Effect)” ต่อมาในปี ค.ศ.1881 Gabriel Lippmann ได้ศึกษาค้นพบปรากฏการณ์ย้อนกลับได้ โดยพิจารณาจากหลักเทอร์โมไดนามิกส์ คือ ถ้าให้ไฟฟ้าเข้าไปในผลึก ผลึกก็จะสั้นได้ วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ได้รับแรงเค้น (Mechanical Stress) จะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดการประจุไฟฟ้า (Electric Charge) หรือ การเกิดขั้วหรือโพลาริเซชัน (Polarization) เรียกว่า “ผลทางตรง” (Direct Effect) เมื่อนำวงจรต่อเข้ากับวัสดุเพียโซอิเล็กทริก ภายใต้แรงอัดจะมีกระแสไหลเข้าวงจรและหากเปลี่ยนเป็นแรงดึงจะเกิดกระแสไหลในทิศตรงข้ามการประยุกต์จากผลทางตรง เช่น ไมโครโฟน และสัญญาณโซนาร์ เป็นต้น [6]

วัสดุเพียโซอิเล็กทริกภายใต้สนามไฟฟ้าจะเกิดแรงเครียดอัดภายในผลึก (Compression Strain) ทำให้วัสดุเกิดการบิดรูปไปจากเดิม และหากกลับทิศทางของสนามจะเกิดแรงเครียดดึง (Tensile Strain) ปรากฏการณ์ดังกล่าวเรียกว่า “ผลทางอ้อม” (Indirect Effect, Converse Effect) งานประยุกต์ผลทางอ้อม เช่น เตารีดแก๊ส อุลตราโซนิค ทรานสดิวเซอร์ แอคชูเอเตอร์ เป็นต้น [6]



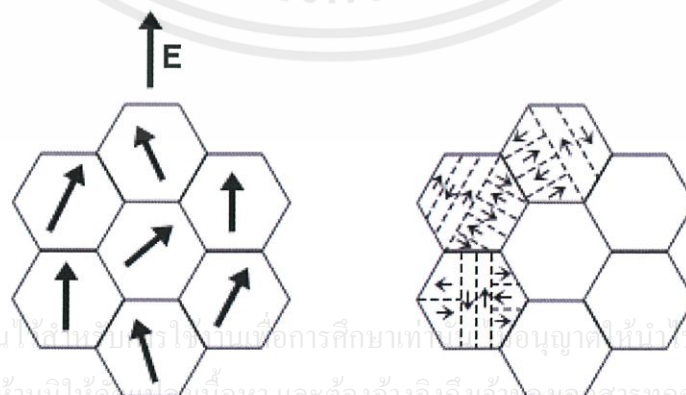
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดรูปที่ 2.1 แสดงปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก [7] ทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 ตัวอย่างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีวัสดุเพียโซอิเล็กทริกเป็นองค์ประกอบ

### 2.1.1 โพลาริเซชัน (Polarization) [8]

หากพิจารณาสารเซรามิก ที่ประกอบด้วยผลึกขนาดเล็กที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ มีผลทำให้เซรามิกไม่สามารถแสดงสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกได้ แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปจะเป็นการสร้างขั้วให้แก่สาร ซึ่งจะทำให้เกิดโพลาริเซชันหรือไดโพลภายในเนื้อสารให้อยู่ในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ดังรูปที่ 2.3 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นเพียโซอิเล็กทริกและสมบัติทางไฟฟ้าด้วย



รูปที่ 2.3 แสดงการจัดเรียงไดโพลภายในเนื้อสารก่อน และภายหลังการให้สนามไฟฟ้า [9]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้ภายในเพื่อการศึกษาเท่านั้น กรุณาอย่าเผยแพร่ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกข้อมูลเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

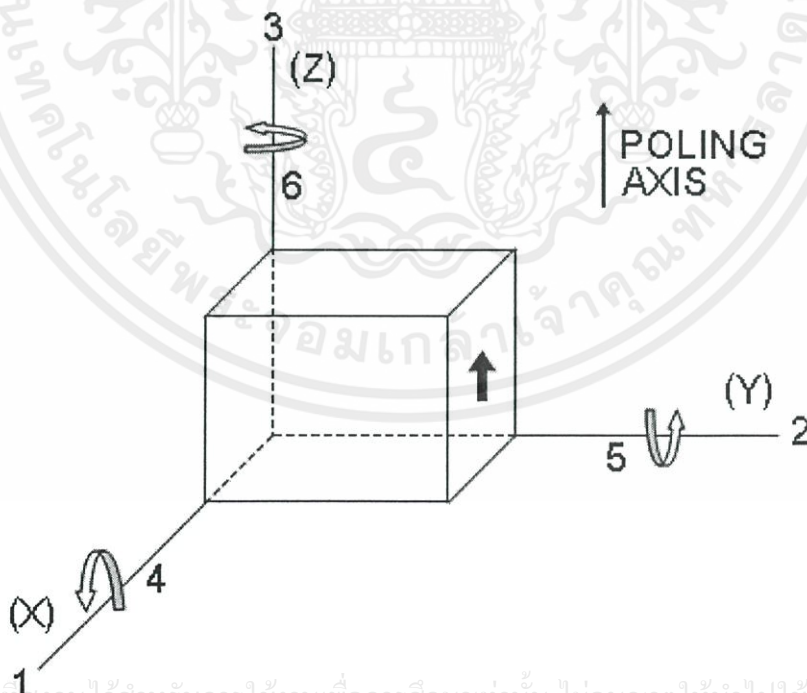
### 2.1.2 สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient: $d_{33}$ )

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ ความเครียดเชิงกล (mechanical strain; S) ความเค้นเชิงกล (mechanical stress; T) สนามไฟฟ้า (electric field; E) และการขจัดไดอิเล็กทริก (dielectric displacement; D) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant;  $\epsilon^T$ ) ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric charge constant; d) และค่าคงที่ยืดหยุ่น (elasticity constant;  $S^E$ ) เนื่องจากเป็นค่าที่ขึ้นกับสมบัติที่ไม่เหมือนกันในทุกทิศทาง (anisotropy) ของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก

$$D = dE + \epsilon^T E \quad \dots\dots\dots (2.1)$$

$$S = s^E T + dE \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon^T$ ) นั้นมีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า (E) การกระจัดไดอิเล็กทริก (D) ความเค้นเชิงกล (S) และความเครียดเชิงกล ( $S^E$ ) ซึ่งมีผลมาจากทิศทางเป็นสำคัญ พารามิเตอร์ในด้านของทิศทางนั้นถูกกำกับไว้ด้วยตัวเลข 1 2 และ 3 ซึ่งจะสอดคล้องกับทิศทางในแนวแกน x y และ z ตามลำดับ ความเค้นเฉือนเชิงกล และความเครียดเฉือนในทิศทางตามแนวแกน x y และ z ซึ่งแสดงออกมาด้วยตัวเลข 4 5 และ 6 ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 2.4



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น **รูปที่ 2.4** แสดงทิศทางของแนวการเคลื่อนที่ของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก [10] ที่มีการนำไปใช้

สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$  และ  $d_{31}$ ) แสดงให้เห็นถึงพารามิเตอร์ทางด้านไฟฟ้าทางกลของ วัสดุเพียโซอิเล็กทริกเซรามิก ระหว่างการขจัด และความเค้น หรือความเครียด และสนามไฟฟ้าซึ่งมีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$d = \frac{D}{T} = \frac{S}{E} \quad \text{..... (2.3)}$$

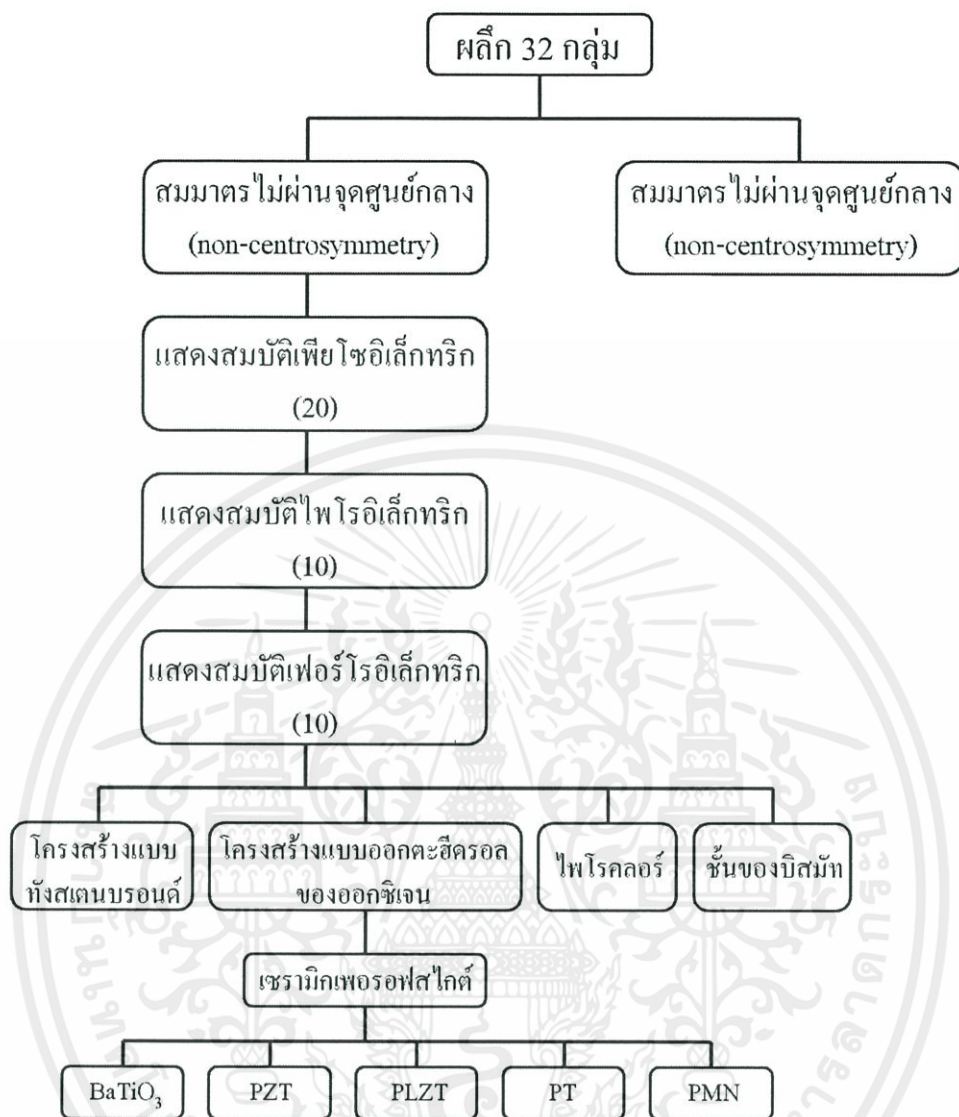
สำหรับสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก ( $d$ ) เป็นค่าสัมประสิทธิ์ที่เหมือนกันในทางตัวเลขของทั้งสองปรากฏการณ์ ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่มากนั้นจะนิยมนำมาใช้ในด้านของการเคลื่อนที่หรืออุปกรณ์ที่ต้องการการสั่น

## 2.2 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric property)

นักฟิสิกส์ได้แบ่งโครงสร้างผลึกเป็น 7 ระบบ และแบ่งผลึกตามสมมาตรออกเป็น 32 กลุ่มจุด (point group) ดังรูปที่ 2.5 โดยเป็นผลึกที่มีสมมาตรที่ศูนย์กลาง (centrosymmetry) จำนวน 11 กลุ่มจุด ซึ่งไม่มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและเป็นผลึกที่ไม่มีสมมาตรที่ศูนย์กลาง (noncentrosymmetry) จำนวน 21 กลุ่มจุด ซึ่งมี 20 กลุ่มจุด ที่สามารถแสดงปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก โดยมีผลึก 10 กลุ่มจุด ที่เป็นสารไพโรอิเล็กทริก (pyroelectric) สามารถเกิดโพลาริเซชันได้ด้วยตัวเอง (spontaneous polarization) หรือเกิดขั้วคู่ถาวรในผลึก การเกิดโพลาริเซชันของสารไพโรอิเล็กทริกขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในช่วงหนึ่ง เรียกว่า สภาพไพโรอิเล็กทริก (pyroelectricity) เช่น ทัวมาลีน เลดแมกนีเซียมไนโอเบส (PMN)

วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นกลุ่มย่อยของวัสดุไพโรอิเล็กทริกซึ่งสามารถเกิดโพลาริเซชันได้เองและโพลาริเซชันมีการสลับกลับทิศทางได้ (reversible) เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบ่งออกเป็นกลุ่มย่อย 4 กลุ่ม โดยกลุ่มที่มีความสำคัญมากที่สุดได้แก่ กลุ่มออกซิเจนออกตะฮีดรอล (oxygen octahedral;  $ABO_3$ ) ซึ่งมีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ โดย A และ B เป็นไอออนบวก (cation) ซึ่งอยู่ที่มุมและที่ตำแหน่งศูนย์กลางตัว (body center) ของหน่วยเซลล์ตามลำดับ และ O เป็นไอออนออกซิเจนอยู่ที่กึ่งกลางผิวน้ำ (face center) ของหน่วยเซลล์ เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่นิยมใช้ที่สุดในปัจจุบันคือ  $BaTiO_3$ , PZT, PLZT, PT,  $(Na, K)NbO_3$  และ PMN

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.5 แผนภาพแสดงการแบ่งผลึกตามสมมาตร [1]

โดยทั่วไปวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกมีโพลาริเซชันเป็นศูนย์ เนื่องจากเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมน (ferroelectric domain) มีการจัดเรียงตัวกันอย่างอิสระ โดยแต่ละโดเมนประกอบด้วยหน่วยเซลล์จำนวนมากอยู่ชิดกัน (น้อยกว่า 108 หน่วยเซลล์) ซึ่งแต่ละหน่วยเซลล์มีการจัดขั้วคล้ายคลึงกันและแยกกับโดเมนอื่นด้วยกำแพงโดเมน ในวัสดุที่มีโครงสร้างเตตระโกนอลจะมีโดเมน 2 แบบ คือ โดเมนที่เกิดจากความเครียด (strain-producing domain or switching) ที่ทิศทาง 90 องศา กับแกน c และโดเมนที่ไม่ได้เกิดจากความเครียด (nonstrain-producing domain) ทำมุม 180 องศา กับแกน c ในขณะที่วัสดุที่มีโครงสร้างรอมโบฮีดรอลมีโดเมนแบบที่หนึ่งที่มีมุม 71 และ 109 องศา กับแกน c เอกสารนี้เป็นและโดเมนแบบที่สองที่มีมุม 180 องศา กับแกน c การเปลี่ยนแปลงขนาดของวัสดุเกิดจากโดเมนแบบ

ไม่ว่ากรณีใดที่หนึ่งซึ่งขั้วไฟฟ้ามีการสลับทิศไปมาเพื่อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.3 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property)

วัสดุไดอิเล็กทริก เป็นชนิดหนึ่งของฉนวนซึ่งไม่นำไฟฟ้า และยังสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้อีกด้วย ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริก เรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) เมื่อใส่สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิดการโพลาไรเซชันขึ้น ซึ่งเท่ากับค่าผลรวมของโพลาไรเซชันต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) ซึ่งถ้าค่าโพลาไรเซชันสูงก็จะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่าความจุไฟฟ้าสูงตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดอิเล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องทั้งหมด 3 ตัว คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity :  $\epsilon_r$ ) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)

### 2.3.1 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity; $\epsilon_r$ )

พิจารณาตัวเก็บประจูง่าย คือ เป็นแผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยมีระยะห่างเท่ากับ  $d$  พื้นที่หน้าตัดของแผ่นขนานเท่ากับ  $A$  ระหว่างแผ่นขนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า  $V$  คร่อมแผ่นขนานโดยที่แผ่นโลหะแผ่นหนึ่งจะเป็นแผ่นประจุ  $+Q$  และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ  $-Q$  ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ  $V$  ดังสมการ 2.4

$$Q = CV \quad \dots\dots\dots (2.4)$$

หรือ  $C = \frac{Q}{V}$

เมื่อ  $C$  คือ ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) มีหน่วยเป็นคูลอมบ์ต่อโวลต์ (C/V) หรือฟารัด (F)

ค่าความจุไฟฟ้าบ่งบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ขนานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขนานมาก ๆ จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ 2.5

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad \dots\dots\dots (2.5)$$

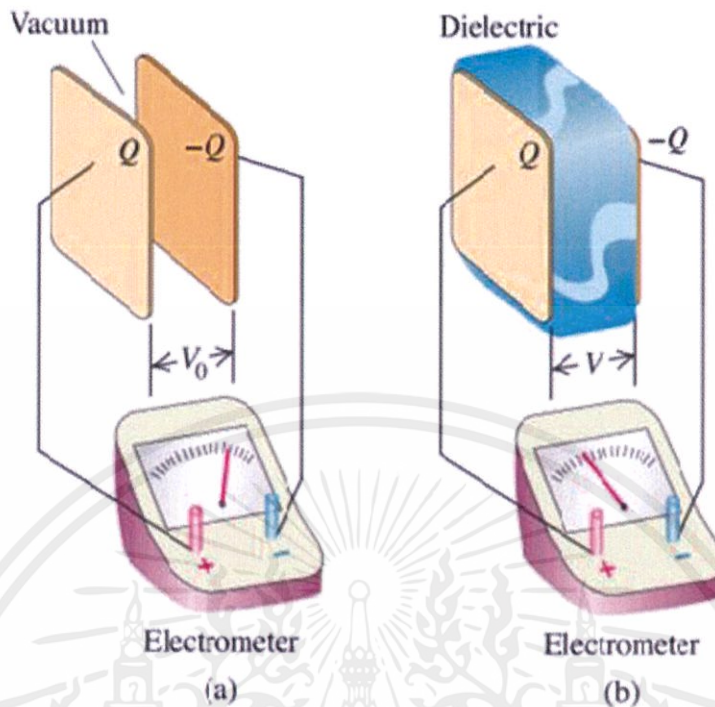
เมื่อ  $C$  คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)

$\epsilon_0$  คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในสุญญากาศมีค่า  $8.854 \times 10^{-12}$  ฟารัดต่อเมตร (F/m)

$A$  คือ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร ( $m^2$ )

$d$  คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับครูอาจารย์ใช้เท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.6 ผลของไดอิเล็กทริกระหว่างตัวเก็บประจุแผ่นคู่ขนาน โดยใช้โวลต์มิเตอร์วัดความต่างศักย์ เมื่อให้ประจุเข้าไป (a) ในอากาศพบว่าความต่างศักย์มีค่าเป็น  $V_0$  และ (b) ผ่านแผ่นไดอิเล็กทริกมีความต่างศักย์  $V$  น้อยกว่า  $V_0$  [11]

ในกรณีที่มีสารไดอิเล็กทริกวางคั่นอยู่ระหว่างแผ่นขนาน ค่าความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้น เป็นจำนวนเท่าซึ่งเท่ากับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity :  $\epsilon_r$ ) หรือเรียกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของเซรามิก ดังสมการ 2.6

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \dots\dots (2.6)$$

การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้

### 2.3.2 ความคงทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength)

ความคงทนไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของไดอิเล็กทริก ซึ่งค่าความคงทนไดอิเล็กทริกนี้เป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความทนไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้ไม่ว่ากรณีใดก็ตามอีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงขนาดเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้ โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกป้อนด้วยค่าความต่าง

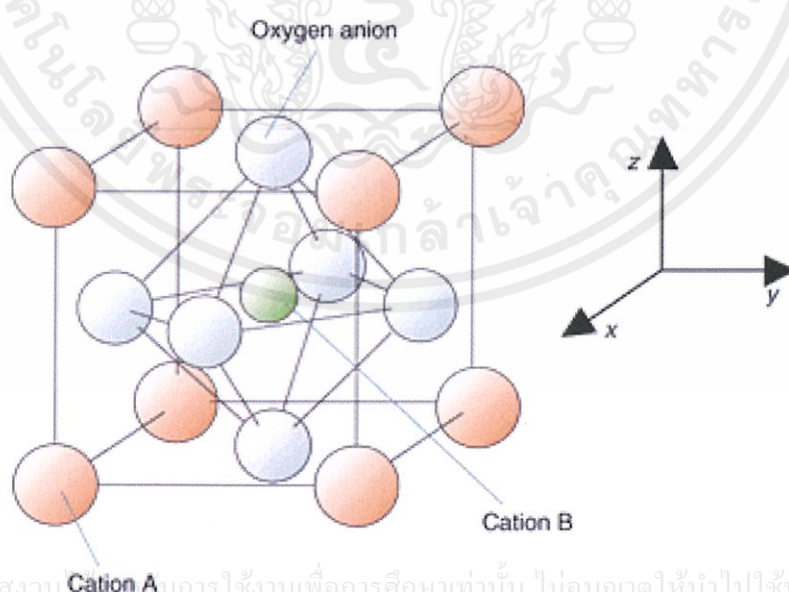
ศักย์ที่สูงมากๆ อาจจะทำให้ความเค้นของอิเล็กตรอนหรือไอออนในการที่จะพยายามไหลผ่านวัสดุไดอิเล็กทริกมีค่าเกินกว่าความทนไดอิเล็กทริกและถ้ามีค่าเกินกว่าความทนไดอิเล็กทริกวัสดุไดอิเล็กทริกจะถูกทำลายและทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าขึ้น

### 2.3.3 ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric Loss; $\tan \delta$ )

ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss,  $\tan \delta$ ) สำหรับเซรามิกนั้นเป็นค่าความสูญเสียที่เกิดขึ้นจากการให้พลังงานไฟฟ้าแล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานไปเป็นรูปแบบอื่นๆ เช่นเปลี่ยนแปลงเป็นพลังงานความร้อน เป็นต้น ซึ่งสามารถประมาณได้จากสัดส่วนของความได้เปรียบทางพลังงานของวงจรแผ่นตัวนำคู่ขนานและสามารถวัดได้จากวงจรอิมพีแดนซ์ ซึ่งปริมาณของค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกนั้นสามารถประมาณได้ในช่วงความถี่ 1 กิโลเฮิรตซ์

### 2.4 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure)

โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ เป็นชื่อที่เรียกกันตามชื่อของแร่แคลเซียมไททานเนต ( $\text{CaTiO}_3$ ) มีสูตรโครงสร้างทั่วไปเป็น  $\text{ABO}_3$  เมื่อ A และ B เป็นไอออนบวก ซึ่งมีขนาดไอออนใหญ่และเล็กตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 2.7 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์นี้มีพื้นฐานมาจากหน่วยเซลล์แบบ Face-center cubic closed packing (FCC) โดยไอออนบวก A จะอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์ ออกซิเจนจะอยู่ที่หน้าของหน่วยเซลล์ และไอออนบวก B จะแทรกอยู่ในช่องว่างกลางทรงแปดหน้า (octahedral site)



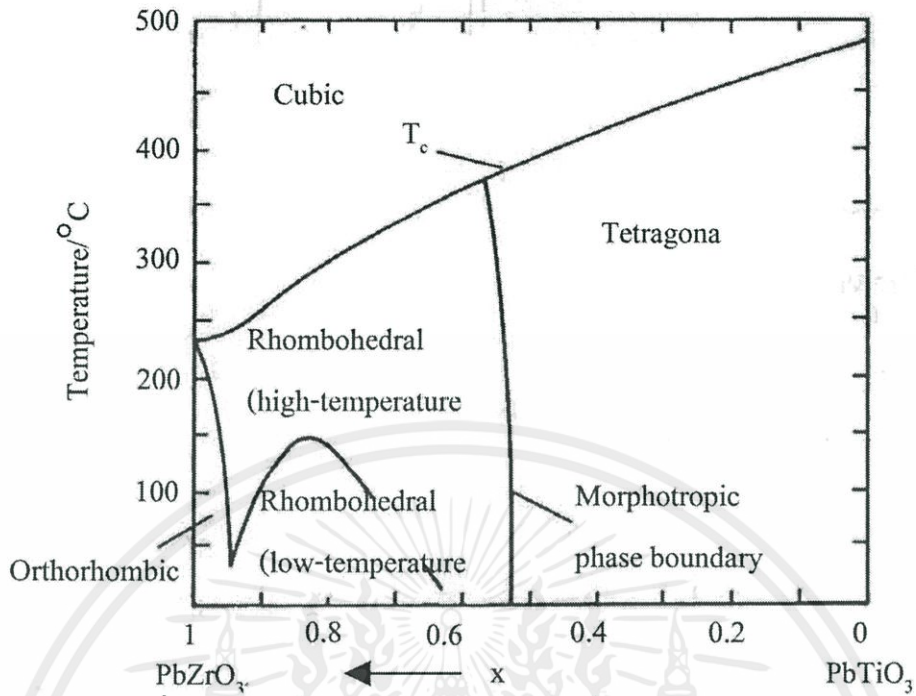
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดรูปที่ 2.7 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ [12]เอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์จะรวมไปถึงพวกสารประกอบในกลุ่มไททานเนต(titanates) หลาย ๆ ชนิดที่นิยมนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก อย่างเช่น  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  และ  $\text{PbTiO}_3$  สารประกอบในกลุ่มเซอร์โคเนต (zirconates) อย่างเช่น  $\text{PbZrO}_3$  และ  $\text{BaZrO}_3$  และสารประกอบในกลุ่มอื่น ๆ อย่างเช่น  $\text{LaGaO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$  และ  $\text{KNbO}_3$  เป็นต้น นอกจากนี้โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ก็ยังจัดเป็นส่วนประกอบย่อยของหน่วยโครงสร้างที่อยู่ภายในโครงสร้างที่มีความสลับซับซ้อนมาก ๆ บางประเภท อย่างเช่นสารตัวนำยวดยิ่ง (superconductor) อีกด้วย

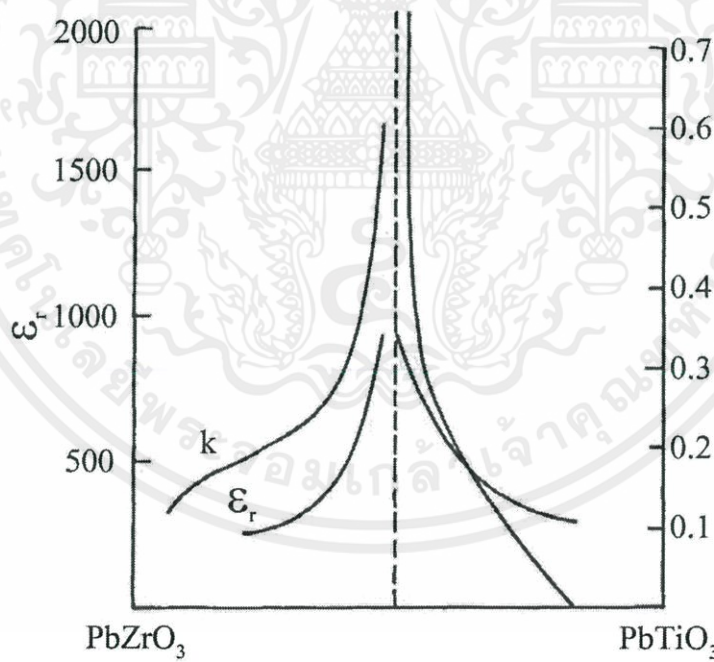
## 2.5 เลดเซอร์โคเนตไททานเนต (PZT)

ในปี ค.ศ. 1952 Jaffe และคณะ[13] ได้ค้นพบวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก คือ เลดเซอร์โคเนตไททานเนต (Lead zirconate titanate;  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ; PZT) ซึ่งเป็นสารที่มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นมาก สามารถที่จะเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูง มีอุณหภูมิคูรีสูงถึง  $380^\circ\text{C}$  (ที่ MPB) และยังมีค่าสัมประสิทธิ์คูแควไฟฟ้าเชิงกลที่สูง ทำการจัดเรียงขั้วไฟฟ้าได้ง่าย มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง เลดเซอร์โคเนตไททานเนตเกิดจากการนำ  $\text{PbTiO}_3$  ( $T_c = 475^\circ\text{C}$ ) กับ  $\text{PbZrO}_3$  ( $T_c = 234^\circ\text{C}$ ) มาผสมกัน เมื่อ  $\text{PbTiO}_3$  เย็นตัวผ่านอุณหภูมิคูรีแล้ว  $\text{PbTiO}_3$  จะเปลี่ยนโครงสร้างจากคิวบิกไปเป็นเตตระโกนอนที่มีความยาวด้านแกน z ยาวกว่าแกน x และ y ถึง 6% การแตกต่างดังกล่าวส่งผลให้มีค่าความเค้นภายในในชั้นงานสูงมากขึ้น  $\text{PbTiO}_3$  บริสุทธิ์ที่เย็นตัวผ่านอุณหภูมิคูรีลงมากจะแตกร้าแต่เมื่อ  $\text{PbZrO}_3$  เย็นตัวผ่านอุณหภูมิคูรีจะทำให้  $\text{PbZrO}_3$  เปลี่ยนโครงสร้างจากคิวบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอล ที่มีสมบัติแบบแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเพราะโพลาริเซชันที่เกิดจากการหนีศูนย์กลางของ  $\text{Zr}^{2+}$  จะหันทิศสลับกันจนหักล้างกันไปหมด

เมื่อนำ  $\text{PbTiO}_3$  กับ  $\text{PbZrO}_3$  มารวมกันในสัดส่วนต่าง ๆ จะได้  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  ที่มีวัฏภาคดังแสดงในรูปที่ 2.8 ตรงกลาง ๆ ของรูปบริเวณ x มีค่าประมาณ 0.52 เป็นบริเวณที่มีความพิเศษเพราะเป็นบริเวณที่  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  จะเปลี่ยนจากเตตระโกนอนเป็นรอมโบฮีดรอล โดยที่ขอบเขตของวัฏภาค(phase boundary) บริเวณนี้เกือบจะเป็นเส้นตรงที่ตั้งฉากกับแกน x แสดงว่าการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคข้างต้นนี้เกิดขึ้นได้ทุกช่วงอุณหภูมิเรียกช่วงบริเวณนี้ว่า morphotropic phase boundary (MPB) เป็นช่วงที่ PZT เปลี่ยนแปลงโครงสร้างโดยไม่ขึ้นกับอุณหภูมิในช่วงบริเวณนี้ PZT จะมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกสูงสุดดังแสดงในรูปที่ 2.9 นักวิจัยเชื่อว่าสาเหตุที่ PZT มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกสูงสุดในช่วง MPB เพราะช่วงนี้ PZT เกิดอยู่ในรูป 2 วัฏภาค คือ เตตระโกนอนกับรอมโบฮีดรอลซึ่งมีโพลาริเซชัน 6 และ 8 ทิศทางตามลำดับ ดังนั้นเมื่อนำไปโพลจึงจัดเรียงโดเมนตามทิศที่โพลได้มากจึงแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกได้มากขึ้น PZT ที่ใช้ในอุตสาหกรรมมักจะมีส่วนประกอบทางเคมีที่ MPB คือ  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$  เขียนแทนด้วย PZT



รูปที่ 2.8 ภูมิภาคที่เสถียรของ  $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$  ที่อุณหภูมิต่าง ๆ [14]



รูปที่ 2.9 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกบริเวณ morphotropic phase boundary [14]

อย่างไรก็ตาม การที่ออกไซด์ของตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักของวัสดุก่อให้เกิดปัญหา  
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
หลายประการ ทั้งในการผลิตและการใช้งานเนื่องจาก  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. ออกไซด์ของตะกั่วมีจุดระเหยต่ำ (ประมาณ  $800^{\circ}\text{C}$ ) ทำให้ต้องควบคุมบรรยากาศในการเผาอบผง (sintering) อย่างรัดกุมเพื่อให้อัตราส่วนของส่วนผสมของวัสดุที่เผาถูกต้อง
2. ออกไซด์ของตะกั่วระเหยได้ง่ายทำให้ความสามารถในการผลิตซ้ำให้เหมือนเดิม (reproducibility) ทำได้ยาก
3. ออกไซด์ของตะกั่วเป็นพิษ ก่อให้เกิดปัญหาทางอากาศ ซึ่งหลายประเทศ โดยเฉพาะประเทศสหรัฐอเมริกาได้เพิ่มข้อจำกัดสำหรับปริมาณการใช้ของสารประเภทนี้มากขึ้น และในปัจจุบันสารชนิดนี้เป็นวัตถุอันตรายชนิดที่ 3 ตามระเบียบของกระทรวงอุตสาหกรรมในประเทศไทย

## 2.6 มาตรการควบคุมผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ของสหภาพยุโรป

สหภาพยุโรปเป็นตลาดนำเข้าสินค้าอุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญแห่งหนึ่งของโลก โดยผู้บริโภครที่บริโภคสินค้าประเภทอุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์นั้นมีปริมาณสูงขึ้น เนื่องจากเทคโนโลยีที่มีการพัฒนาอย่างไม่หยุดนิ่ง อาทิเช่น โทรศัพท์มือถือ โน้ตบุ๊ก เครื่องซักผ้า เป็นต้น ทำให้ผู้บริโภครตื่นตัวในการเลือกใช้สินค้า ส่งผลให้ปริมาณการใช้ผลิตภัณฑ์อุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์มีมากขึ้น

แต่ในขณะเดียวกันทำให้เกิดขยะจากผลิตภัณฑ์อุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเช่นกัน แม้ว่าหลายประเทศในสหภาพยุโรปได้ออกมาตรการในการควบคุมการทิ้งและการทำลายซากเหล่านี้ แต่กฎหมายในแต่ละประเทศก็มีความเข้มงวดไม่เท่ากันและไม่สอดคล้องกันทำให้เกิดปัญหาในทางปฏิบัติ ดังนั้นสหภาพยุโรปจึงได้ออกระเบียบเพื่อให้สมาชิกดำเนินไปในทิศทางเดียวกันและเพิ่มประสิทธิภาพให้มากขึ้น ทั้งในด้านขยะจากผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ สารพิษที่เป็นวัสดุประกอบในเครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ตะกั่ว ปรอท แคดเมียม เป็นต้น โดยขยะส่วนใหญ่จะถูกนำไปเผาหรือฝังโดยไม่ผ่านการกำจัดพิษทำให้เสี่ยงต่อการปนเปื้อนสู่สิ่งแวดล้อม โดยระเบียบที่ทางสหภาพยุโรปได้ออกระเบียบเพื่อควบคุมปริมาณขยะจากซากผลิตภัณฑ์อุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์และสารพิษที่เป็นองค์ประกอบในอุปกรณ์เครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ดังนี้

### 2.6.1 ระเบียบเศษเหลือทิ้งของผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ [15]

Waste Electrical and Electronic Equipment หรือ WEEE เป็นระเบียบการจัดการซากเครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ โดยระเบียบนี้มีผลบังคับใช้ภายในประเทศสมาชิกสหภาพยุโรปภายในวันที่ 13 สิงหาคม 2547 วัตถุประสงค์ของระเบียบนี้เพื่อวางมาตรการในการป้องกันการเพิ่มปริมาณของซากผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (WEEE) ส่งเสริมการนำชิ้นส่วน/วัสดุกลับคืน (recovery) และการใช้ซ้ำ/การนำกลับมาใช้ใหม่ (recycle/reuse) โดยผ่าน

ระบบการรับคืน (return) และการจัดเก็บรวบรวม (collection) ของผู้ผลิตและเพื่อลดความเสี่ยงและผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอันเกิดจากการกำจัดซาก WEEE ระเบียบนี้พัฒนาขึ้นโดยอาศัยหลักความรับผิดชอบของผู้ผลิต สหภาพยุโรปใช้วิธีกำหนดมาตรฐานขั้นต่ำในการจัดการเศษเหลือทิ้งของผลิตภัณฑ์และกำหนดเป้าหมายขั้นต่ำในการ Recovery/Re-use/Recycle และใช้กลไกตลาดเป็นเครื่องมือในการบังคับให้ผู้ผลิตหากลยุทธ์ในการจัดการกับซากผลิตภัณฑ์ที่หมดอายุที่มีประสิทธิภาพและคุ้มค่าที่สุด โดยการกำหนดให้ผู้ผลิตต้องเป็นผู้รับผิดชอบค่าใช้จ่ายในการจัดการทั้งหมด

## 2.6.2 ระเบียบการจำกัดการใช้สารอันตรายบางชนิดในผลิตภัณฑ์เครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ [15]

Restriction of use of certain Hazardous Substances in electrical and electronics equipment หรือ RoHS เป็นระเบียบการจำกัดการใช้สารอันตรายบางชนิดในเครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ เป็นระเบียบของสหภาพยุโรป ซึ่งประกาศอย่างเป็นทางการเมื่อวันที่ 27 มกราคม 2546 และมีผลบังคับใช้ตั้งแต่วันที่ 1 กรกฎาคม 2549 โดยระเบียบนี้มีวัตถุประสงค์ในการจำกัดการใช้สารอันตรายที่เป็นพิษต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อมในสินค้าเครื่องใช้ไฟฟ้าและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และเพื่อให้สามารถจัดการซากเครื่องใช้ไฟฟ้าได้ปลอดภัยยิ่งขึ้น สารอันตรายต้องห้ามนำเข้า 6 ชนิดในอุปกรณ์เครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ที่จะนำเข้าตลาดสหภาพยุโรป ซึ่งได้แก่ ตะกั่ว(Pb) ปรอท(Hg) แคดเมียม(Cd) เฮกซะโครเมียม( $Cr^{6+}$ ) โพลีโบรมิเนท-ไบฟีนิล(PBB) และโพลีโบรมิเนท-ไดฟีนิล-อีเธอร์(PBDE) แต่อุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ที่ไม่สามารถหาสารอื่นทดแทนได้ ก็สามารถใส่สารทั้ง 6 ประเภทดังกล่าวได้ แต่ต้องมีในปริมาณความเข้มข้นจำกัด[16] ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงปริมาณความเข้มข้นของสารอันตรายต้องห้าม 6 ชนิด

สาร	ปริมาณความเข้มข้น(ppm)
ตะกั่ว(Pb)	100
ปรอท(Hg)	1000
แคดเมียม(Cd)	1000

เอกสารนี้เป็นเอกสารโครงการวิจัยเพื่อการศึกษาเท่านั้น 1000 อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังเป็นให้ข้อมูลเบื้องต้น และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีควา

โพลีโบรมิเนท-ไบฟีนิล(PBB)	1000
โพลีโบรมิเนท-ไดฟีนิล-อีเธอร์(PBDE)	1000

จากระเบียบทั้งสองส่งผลกระทบต่อผู้ประกอบการอุปกรณ์เครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากมีสารประกอบ PZT เป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ ซึ่งใน PZT มีสารตะกั่ว (Pb) เป็นองค์ประกอบหลัก ดังนั้นจึงเกิดการค้นคว้าศึกษาหาเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกเพื่อมาทดแทน PZT

## 2.7 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (lead – free piezoelectric material)

ในปัจจุบันประเทศต่าง ๆ ได้เล็งเห็นถึงความสำคัญในเรื่องของสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก โดยในปี ค.ศ. 2006 สหภาพยุโรปได้ออกระเบียบว่าด้วยการกำจัดเศษซากของผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (waste of electrical and electronic equipment : WEEE) และระเบียบว่าด้วยการกำจัดการใช้สารอันตรายบางชนิดในผลิตภัณฑ์เครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (restriction of the use of certain hazardous substance in electrical and electronic equipment : RoHS) จึงได้ทำการศึกษาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เพื่อมาทดแทนสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งตะกั่วเป็นโลหะหนักที่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้ามีการกำจัดเศษซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เหล่านี้ไม่ถูกวิธี สารที่ได้รับความสนใจและได้ทำการศึกษามาก คือ สารในระบบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ((K Na)NbO<sub>3</sub>) แบบรีอมโททานต์ (BaTiO<sub>3</sub>) และบิสมาทโซเดียมไททานต์ (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>) แสดงดังตารางที่ 2.2 เนื่องจากสารระบบดังกล่าวมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น เมื่อเปรียบเทียบกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกกลุ่มอื่น ๆ อย่างไรก็ตาม สมบัติของสารกลุ่มนี้ก็ยังด้อยกว่าสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก จึงได้มีการศึกษาค้นคว้าและพัฒนาสารเพียโซอิเล็กทริกในกลุ่มนี้ เพื่อให้มีประสิทธิภาพทัดเทียมหรือมากกว่าสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 สมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วใน  
อดีตและปัจจุบัน [23]

Material	$\epsilon/\epsilon_0$	Loss	$d_{33}$ (pC/N)	$k_p$	$k_{33}$	$T_c$ (°C)	$T_{0-T}/T_d$ (°C)
BaTiO <sub>3</sub>	1700	0.01	190	0.36	0.5	1115	0
BaTiO <sub>3</sub> -Ca TiO <sub>3</sub> -Co	1420	0.005	150	0.31	0.46	105	-45
(K <sub>1/2</sub> Na <sub>1/2</sub> )NbO <sub>3</sub> (HP)	500	0.2	127	0.46	0.60	420	-
(K <sub>1/2</sub> Na <sub>1/2</sub> )NbO <sub>3</sub>	290	0.4	80	0.35	0.51	420	195
KNN-Li	950	0.084	240	0.45	0.64	460	~20
KNN-Li 3%;Ta 20%	920	0.024	190	0.46	0.615	310	50
KNN-LF4	1570	-	410	0.61	-	253	25
KNN-SrTiO <sub>3</sub> (5%)	950	-	200	0.37	-	277	27
KNN-LiTaO <sub>3</sub> (5%)	570	0.04	200	0.36	-	430	55
KNN-LiNbO <sub>3</sub> (5%)	500	0.04	235	0.42	0.61	460	70
KNN-LiSbO <sub>3</sub> (5%)	1288	0.019	283	0.50	-	392	45
NBT-KBT-LBT	1550	0.034	216	0.401	-	350	160
NBT-KBT-BT	820	0.03	145	0.162	0.519	302	224
NBT-KBT-BT(MPB)	730	0.02	173	0.33	0.59	290	162
SBT-KBT90	870	0.04	110	0.15	0.507	296	-

เอกสารนี้เป็น SBT-KBT85 งานไว้สำหรับ 1000 ชิ้นงานที่ 0.05 วัสดุที่ 120 นั้น ไม่ 0.16 วัสดุให้ 0.491 ใช้ปร 250 ชิ้นด้าน การค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆก็ตาม จะไม่รับผิดชอบต่อผลเสียหายใดๆก็ตาม และผู้ส่งงานจะรับผิดชอบงานของตนเองทุกครั้งที่มีการส่งไปให้

BBT-KBT90	837	0.05	140	0.23	0.538	297	144
BBT-KBT80	630	0.04	95	0.15	0.361	290	238
$\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	1100	-	120	-	-	280	-

เมื่อ	$\epsilon/\epsilon_0$	คือ	สภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity)
	Loss	คือ	ค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก
	$d_{33}$	คือ	ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก (pC/N)
	$k_p$	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์คู่ควบไฟฟ้าเชิงกลในแนวราบ
	$k_{33}$	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์คู่ควบไฟฟ้าเชิงกลในระบบพิกัดฉาก 33
	$T_C$	คือ	อุณหภูมิคูรี ( $^{\circ}\text{C}$ )
	$T_{O-T}$	คือ	อุณหภูมิเปลี่ยนเฟสจากออร์โธโรมบิกไปเป็นเททระโกนอล ( $^{\circ}\text{C}$ )
	HP	คือ	การอัดขณะร้อน

### 2.7.1 โครงสร้างของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว [3]

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

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

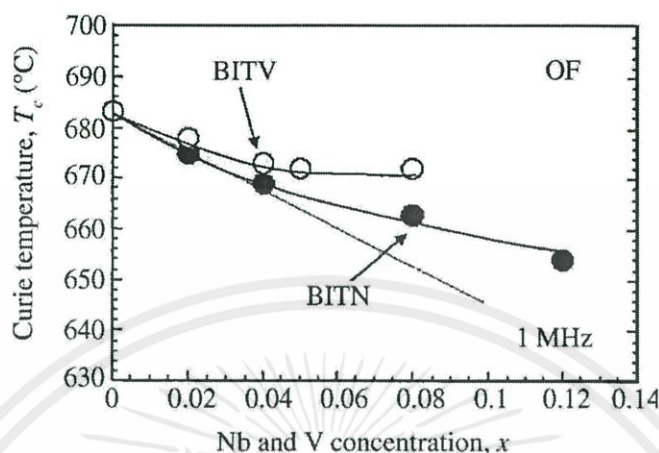
วัสดุที่มีโครงสร้างแบบชั้นของบิสมัท (bismuth layer-structure ferroelectric : BLSF) เป็นวัสดุที่น่าสนใจในการนำไปใช้เป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ ( $\epsilon^T$ ) และมีอุณหภูมิคูรีสูง ( $T_C$ ) เซรามิก BLSF จึงเหมาะกับการนำไปใช้เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูง เช่น เซนเซอร์ (sensor) เครื่องกรอง (filter) และรีโซเนเตอร์ (resonator)

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

จากการศึกษาของ Cummins และ Cross พบว่า BIT มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดี แต่การวัดสมบัติทำได้ยาก เนื่องจากการเตรียม BIT จะทำเป็นแผ่นและมีความบางมาก อีกทั้งยังมีค่าความต้านทานต่ำ จึงได้ทำการเจือไนโอเบียมไอออน ( $\text{Nb}^{5+}$ ) และวานาเดียมไอออน ( $\text{V}^{5+}$ ) ลงในเซรามิก BIT ทำให้มีค่าความต้านทานสูงขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไนโอเบียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้วางไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และวานาเดียมในระบบ  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{-xNb}_x\text{O}_{12}$  (BITN-x) และ  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{-xV}_x\text{O}_{12}$  (BITV-x) ตามลำดับ จะทำให้อุณหภูมิคูรีลดลง ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) ของเซรามิกในระบบ BITN และ BITV กับความเข้มข้นของ Nb และ V [3]

### 1.2 บิสมัทไททาเนียมแทนทาลेट (bismuth titanium tantalate; $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ :

BTT)

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

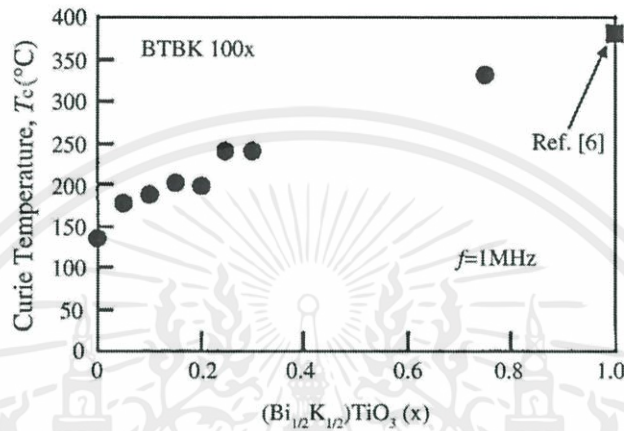
## 2. โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite-structure ferroelectric)

เพื่อโรอิเล็ทริกที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ ได้แก่ แบเรียมไททาเนต (barium titanate;  $\text{BaTiO}_3$ ) บิสมัทโซเดียมไททาเนต (bismuth sodium titanate;  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ) บิสมัทโพแทสเซียมไททาเนต (bismuth potassium titanate;  $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ ) และโพแทสเซียมไนโอเบต (potassium niobate;  $\text{KnbO}_3$ ) เป็นวัสดุเพียโซอิเล็ทริกไร้สารตะกั่วที่มีค่าคงที่เพียโซอิเล็ทริก ( $d_{33}$ ) ค่อนข้างสูงในบรรดาวัสดุเพียโซอิเล็ทริกด้วยกัน ซึ่งเหมาะสำหรับการนำไปใช้เป็นแอกชูเอเตอร์ (actuator) และการใช้งานที่ใช้พลังงานสูง อย่างไรก็ตามวัสดุเหล่านี้จะมีอุณหภูมิคูรีต่ำ การจัดเรียงขั้วไฟฟ้าทำได้ยาก และมีความหนาแน่นสัมพัทธ์ต่ำ

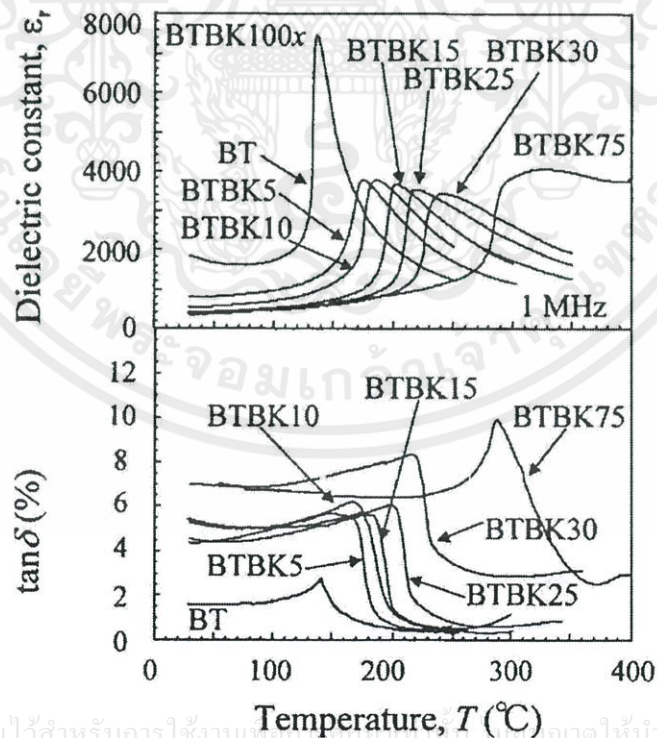
### 2.1 แบเรียมไททาเนต (barium titanate; $\text{BaTiO}_3$ :BT)

แบเรียมไททาเนต (BT) เป็นเพโรอิเล็ทริกออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์มีค่าสัมประสิทธิ์คู่ควบไฟฟ้าเชิงกล (electromechanical coupling factor:  $k_{33}$ ) ค่อนข้างสูง อย่างไรก็ตาม BT มีอุณหภูมิคูรีต่ำ ( $T_c = 120^\circ\text{C}$ ) ทำให้ช่วงอุณหภูมิอยู่ในการใช้งานแคบ จึงต้องเพิ่ม

อุณหภูมิคูรีให้สูงขึ้น โดยทำการศึกษาเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$  (BTBK-100x) เนื่องจาก  $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$  (BKT) มีอุณหภูมิคูรีสูงถึง  $380^\circ\text{C}$  พบว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณของ BKT จะทำให้อุณหภูมิคูรีเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.11 จะเห็นได้ว่าที่ BTBK-20 มีอุณหภูมิคูรี  $> 200^\circ\text{C}$  อย่างไรก็ตาม ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) ทั้งที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิคูรีจะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ  $x$  ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) กับปริมาณ  $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$  ของเซรามิกในระบบ BTBK ที่ความถี่ 1 MHz [3]



รูปที่ 2.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $\tan \delta$  กับ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) ของเซรามิกในระบบ BTBK ที่ความถี่ 1 MHz [3]

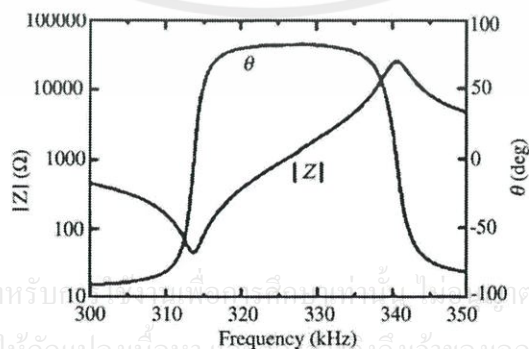
## 2.2 บิสมัทโซเดียมไททานเนต (bismuth sodium titanate; $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ :BNT)

บิสมัทโซเดียมไททานเนต (BNT) เป็นเซรามิกที่มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดี มีค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (remnant polarization:  $P_r$ ) เท่ากับ  $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  และมีอุณหภูมิคูรีเท่ากับ  $320^\circ\text{C}$  อย่างไรก็ตามในการศึกษาข้อมูลสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของ BNT ยังใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่สูงกว่า  $1200^\circ\text{C}$  เพื่อให้ได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงแต่ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  จะเกิดการระเหยของ  $\text{Bi}^{3+}$  ในกระบวนการเผาซินเตอร์ทำให้การจัดเรียงข้อผิดพลาดเกิดได้ไม่ดีเพราะมีค่าความต้านทานต่ำจากเทอร์โมกราฟ (thermograph: TG) พบว่ามีน้ำหนักสูญหายไปเนื่องจากการระเหยของ  $\text{Bi}^{3+}$  ที่อุณหภูมิสูงกว่า  $1130^\circ\text{C}$  ดังนั้นในการเผาซินเตอร์ BNT จะต้องทำที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  และใช้เวลานานถึง 100 ชั่วโมง จึงได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ 95% มีค่าสัมประสิทธิ์คูควบไฟฟ้าเชิงกลเท่ากับ 0.47 และมีค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกเท่ากับ  $91 \text{ pC/N}$

## 2.3 โพแทสเซียมไนโอเบต (potassium niobate; $\text{KnbO}_3$ : KN)

โพแทสเซียมไนโอเบต (KN) มีโครงสร้างแบบอโรรมบิกที่อุณหภูมิห้องและมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่  $-10$ ,  $225$  และ  $425^\circ\text{C}$  โดยเปลี่ยนเฟสจากอโรรมบิกไปเป็นเททราโกนอลและคิวบิก ตามลำดับ ซึ่ง KN มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่ดีแต่การเตรียมเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูง โดยกระบวนการเผาแบบปกติทำได้ยากจะต้องใช้วิธีอัดขณะร้อน (hot pressing) ในการเตรียม

Egerton และคณะ ได้ทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต (potassium sodium niobate;  $\text{KnbO}_3\text{-NaNbO}_3$ : KNN) พบว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่อนข้างต่ำและมีค่าสัมประสิทธิ์คูควบไฟฟ้าเชิงกลที่สูง อย่างไรก็ตามในการเตรียมเป็นเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงนั้นทำได้ยาก เนื่องจากต้องใช้เวลาในการเผาซินเตอร์ Tashiro และคณะได้ทำการศึกษาเซรามิกในระบบ  $(\text{K}_{0.47}\text{Pb}_{0.03}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  โดยทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1170^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 40 ชั่วโมง พบว่าได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงมีค่าแฟกเตอร์การเชื่อมต่อพลังงานกลไฟฟ้าเท่ากับ 0.44 และแสดงลักษณะเรโซแนนซ์และแอนติเรโซแนนซ์ ดังรูปที่ 2.13



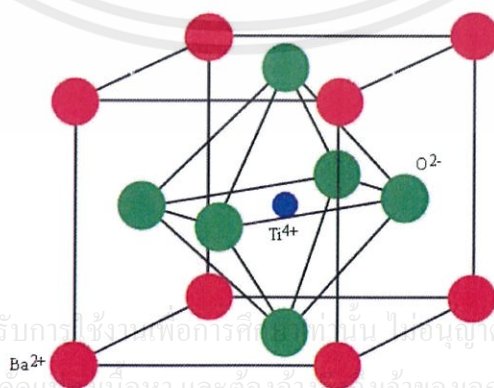
รูปที่ 2.13 แสดงลักษณะการเกิดเรโซแนนซ์-แอนติเรโซแนนซ์ของ  $(\text{K}_{0.47}\text{Pb}_{0.03}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  [3]

### 3. โครงสร้างแบบทังสเตนบรอนซ์ (tungsten bronze structure)

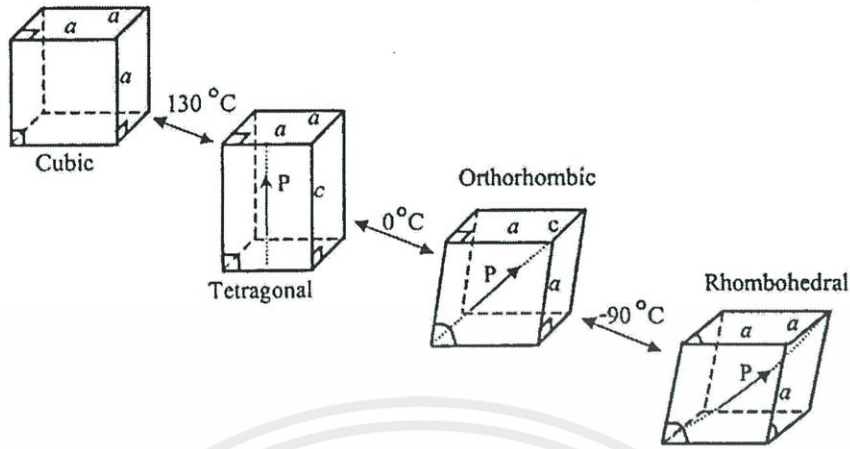
วัสดุที่มีโครงสร้างแบบทังสเตนบรอนซ์จะมีช่วงของการแทนที่ด้วยไอออนบวกและไอออนลบที่กว้าง โดยที่ไม่มีการสูญเสียความเป็นเฟอโรอิเล็กทริกและมีอุณหภูมิคูรีค่อนข้างสูงจึงเหมาะกับการนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง ซึ่งผลึกเฟอโรอิเล็กทริกที่ได้จากสารละลายของแข็งของสารประกอบของไนโอเบตกับธาตุอัลคาไล(alkali) และอัลคาไลน์เอิร์ท(alkaline earth) พบว่าเหมาะสำหรับการนำไปใช้เป็นวัสดุในเครื่องตรวจจับ เครื่องอัลตราโซนิก และเลเซอร์ เป็นต้น แต่การประดิษฐ์เป็นเซรามิกทำได้ยาก

## 2.8 แบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ )

แบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) เป็นสารกลุ่มไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบที่มีการค้นพบพฤติกรรมเฟอโรอิเล็กทริก มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกเกิดขึ้น ส่งผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้า และโครงสร้างทางจุลภาค  $\text{BaTiO}_3$  มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ที่อุณหภูมิเหนือคูรี (ประมาณ  $130^\circ\text{C}$ ) สูงขึ้น หน่วยเซลล์ของ  $\text{BaTiO}_3$  จะเป็นแบบลูกบาศก์(cubic) ที่มีการจัดเรียงไอออนตามรูปที่ 2.14 ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดคูรีลงมานั้น โครงสร้างของ  $\text{BaTiO}_3$  จะเกิดการบิดเบี้ยวขึ้นเล็กน้อย เข้าสู่รูปแบบของเตตระโกนอล(tetragonal) และจะมีโมเมนต์ขั้วคู่เกิดขึ้นมาทิศทางตามแนวแกน c ส่วนการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอื่นนั้นจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $0^\circ\text{C}$  และ  $-90^\circ\text{C}$  โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $0^\circ\text{C}$  นั้น หน่วยเซลล์ จะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นออร์โธโรมบิก(Orthorhombic) โดยมีแกนเชิงขั้ววางตามแนวทแยงมุมผ่านกลางหน่วยเซลล์(รูปที่ 2.15) ซึ่งการเปลี่ยนไปอย่างสอดคล้องตลอดจนถึงเกิดการโพลาไรเซชันขึ้นเองและในผลึกโดเมนเชิงเดี่ยว  $\text{BaTiO}_3$  จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $20^\circ\text{C}$  เป็น 230 ในทิศทางเดียวกับขั้ว และ 4770 ในทิศทางตั้งฉาก เนื่องจากทิศทางการเรียงตัวแบบลุ่มทำให้เซรามิกมีค่าไดอิเล็กทริกเป็น 1740 (ตามความสัมพันธ์ของลิชเทเนCKER (Lichtenecker's relation) ในทางปฏิบัติแล้วไดอิเล็กทริกที่สนามไฟฟ้าต่ำของเซรามิกจะค่าอยู่ระหว่าง 2000-4500 โดยขึ้นกับกระบวนการเตรียมและตัวแปรอื่นๆ



รูปที่ 2.14 โครงสร้างของสาร  $\text{BaTiO}_3$  [11]



รูปที่ 2.15 การเปลี่ยนแปลงชนิดเซลล์ของผลึกเดี่ยว BaTiO<sub>3</sub> [11]

## 2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

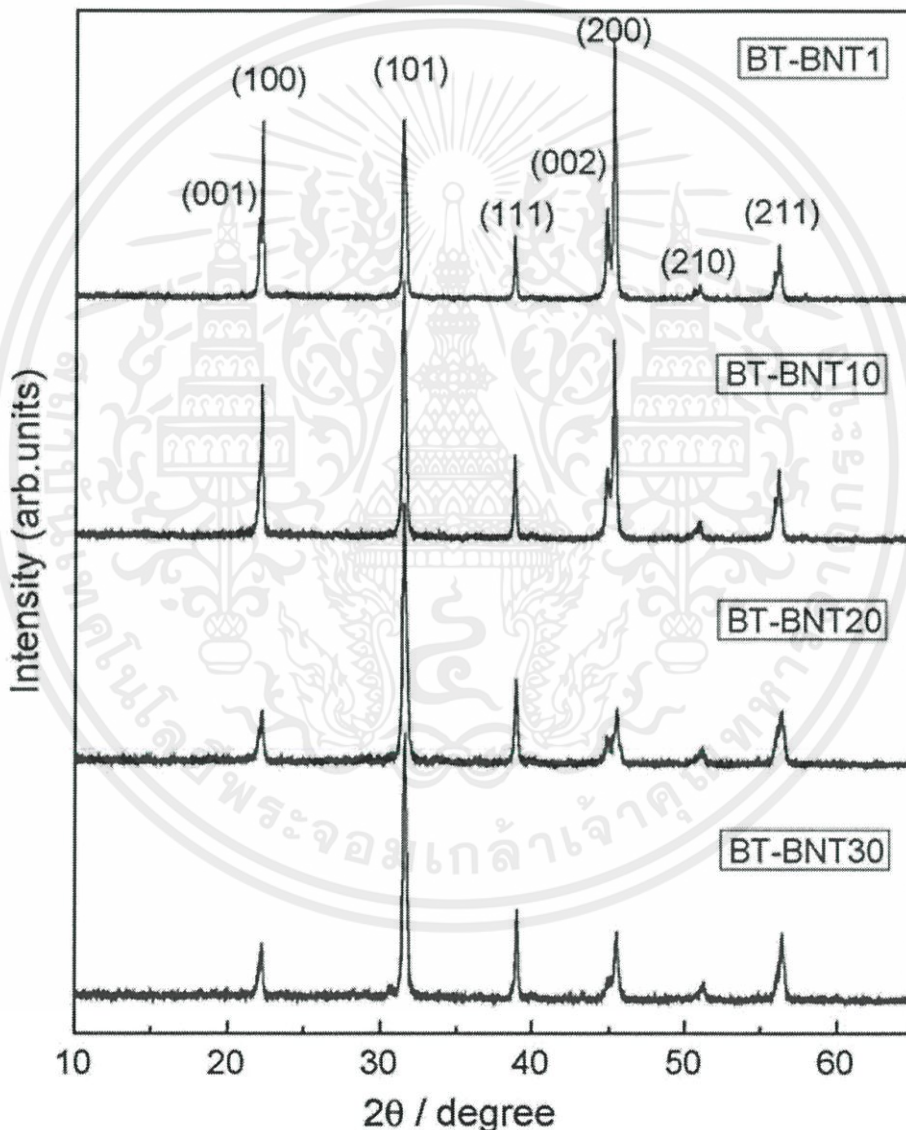
K. Chandramani and A.K [17] ได้ศึกษาผลึกขนาดนาโนเมตรของวัสดุเซรามิกปราศจากตะกั่ว BaTiO<sub>3</sub> ที่ขนาดอนุภาคต่างๆ ซึ่งมีขนาดตั้งแต่ 105 นาโนเมตรถึง 28 นาโนเมตร โดยสังเคราะห์ได้จากวิธี high energy ball milling เมื่อเวลาในการบดเพิ่มขึ้นจาก 1 ชั่วโมงเป็น 20 ชั่วโมงนั้นส่งผลให้ขนาดของอนุภาคมีขนาดลดลงเรื่อยๆ จากเดิม 105 นาโนเมตรเหลือเพียง 28 นาโนเมตร จากผลการทดลองนี้มีความสอดคล้องกับทฤษฎีเดิมที่มีอยู่แล้ว ซึ่งการขึ้นรูปให้เป็นเซรามิกหนาแน่นนั้นจะนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ความหนาแน่นของเซรามิกที่ได้จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 5.65 g/cc เป็น 5.84 g/cc มีค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง ( $E_c$ ) จาก 2.25 kV/cm เป็น 4.77 kV/cm และค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) จาก 99 pC/N เป็น 121 pC/N

ตารางที่ 2.3 สมบัติของเซรามิก BaTiO<sub>3</sub> ที่เวลาการบดต่างๆ [17]

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

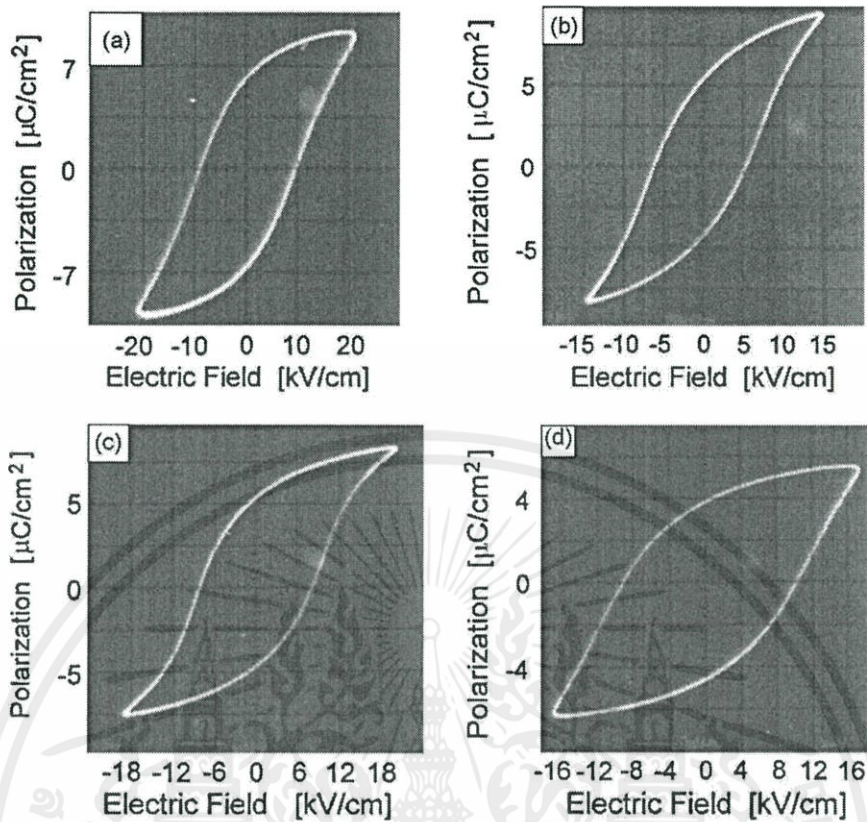
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น หากมีข้อสงสัยหรือต้องการข้อมูลเพิ่มเติม กรุณาติดต่อผู้จัดทำเอกสาร

Lanfang et al. [4] ได้ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ ) ที่มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์ ซึ่งจากการตรวจสอบด้วย XRD แสดงให้เห็นว่าสารที่ได้มีความเป็นสารเพอรอฟสไกต์และจากการเติม BNT มีผลต่อการแสดงลักษณะพิเศษทางสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก เมื่อเติม BNT สูงขึ้น ไม่พบเฟสของเฟอร์โรอิเล็กทริก-พารา อิเล็กทริก (secondary phase) ขึ้นและพบว่าอุณหภูมิคูรีเปลี่ยนแปลงไปโดยไม่มีนัยสำคัญ โดยที่ BNT 0.1 mol พบว่าค่าโพลาริเซชันคงค้างสูงสุดและมีค่าสนามไฟฟ้าลบล้างสูงกว่า BT บริสุทธิ์ เมื่อ BNT เพิ่มขึ้น

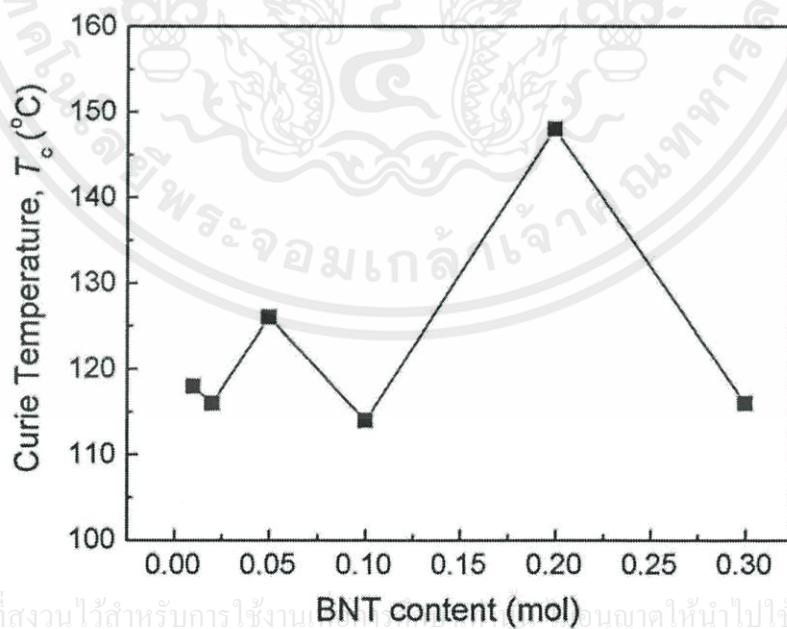


รูปที่ 2.16 แสดงผล XRD ของเซรามิก  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

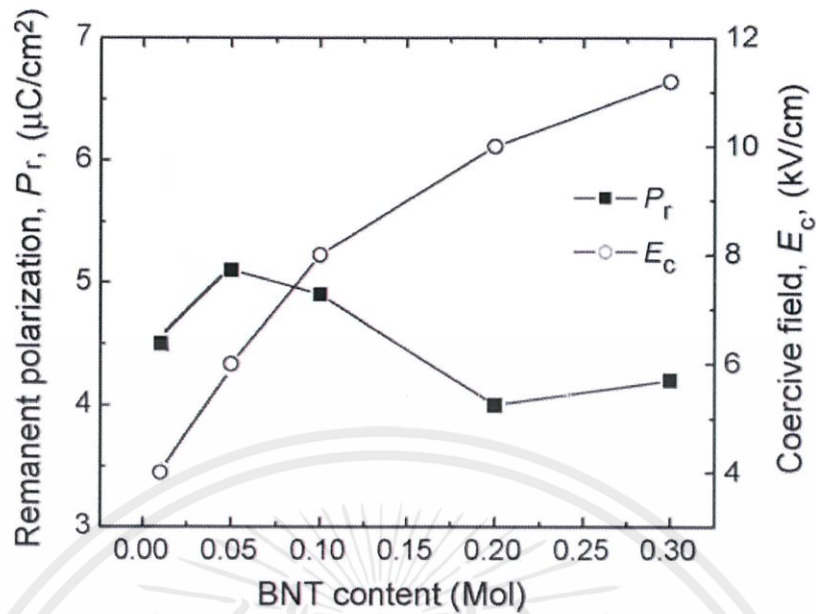


รูปที่ 2.17 แสดง P-E ฮิสเทอรีซิสของเซรามิกที่มีสัดส่วน โมลของ BNT เป็น (a) 0.02 mol (b) 0.05 mol (c) 0.1 mol (d) 0.2 mol ที่อุณหภูมิห้อง [4]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีที่ผิดเบี่ยงเบนอยู่บ้างจะต้องอ้างอิงถึงเจ้าของลิขสิทธิ์ทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.18 แสดงอุณหภูมิคูรีของเซรามิกแต่ละโมลของ BNT [4]



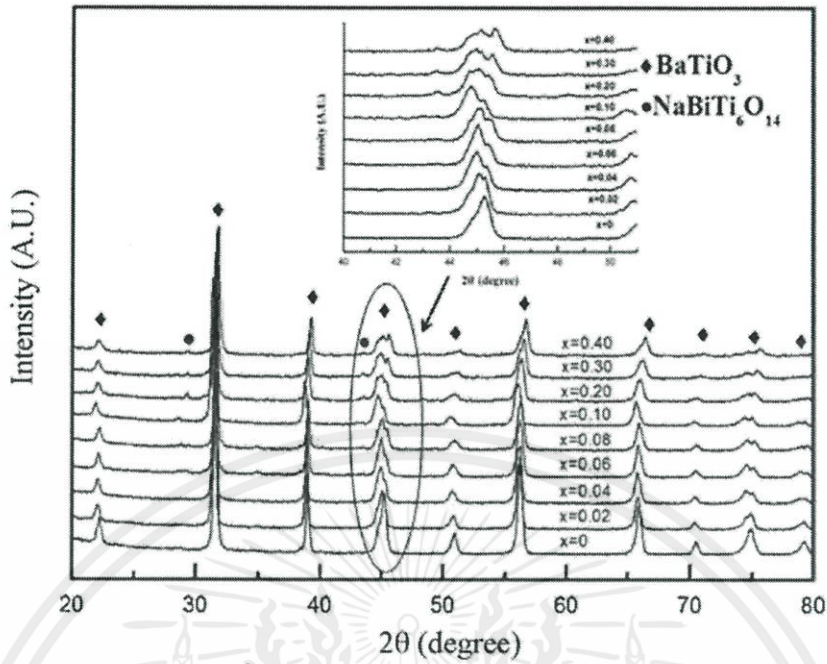
รูปที่ 2.19 แสดงค่าโพลาริเซชันตกค้างและค่าสนามไฟฟ้ากลับของเซรามิกแต่ละโมลของ BNT [4]

Yue Sun et al. [5] ได้ศึกษาเกี่ยวกับผลของสมบัติไดอิเล็กทริกที่มีผลมาจากการเจือ  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ลงในเซรามิก  $\text{BaTiO}_3$  พบว่าเมื่อเจือ  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  เพิ่มขึ้นจะทำให้อุณหภูมิในการซินเตอร์ลดลงจากอุณหภูมิซินเตอร์ของ  $\text{BaTiO}_3$  บริสุทธิ์ได้และจากการตรวจสอบด้วย XRD ก็แสดงให้เห็นว่าสารที่ได้มีความเป็นเฟอร์โรฟัสไกต์และที่  $x = 0.20$  มีค่าคงที่สูงถึง 2500 ที่อุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 2.4 แสดงอุณหภูมิซินเตอร์ของแต่ละองค์ประกอบ [5]

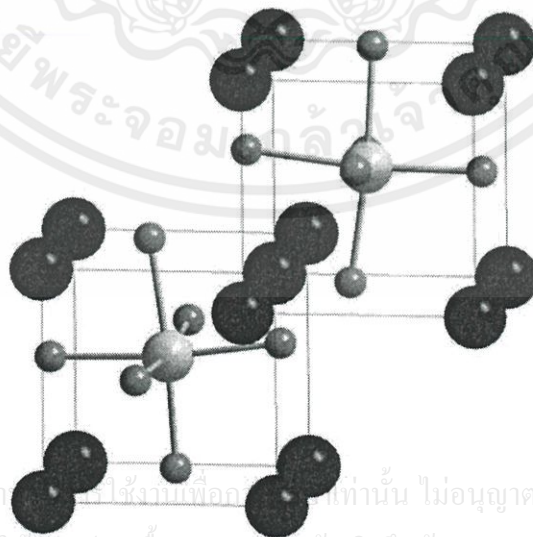
Sample	Composition		Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Bulk density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
	$(1-x)(\text{BT} + \text{Nb} + \text{Co})$	$x\text{NBT}$		
1	1	0	1310	5.84
2	0.98	0.02	1280	5.83
3	0.96	0.04	1280	5.75
4	0.94	0.06	1280	5.83
5	0.92	0.08	1270	5.85
6	0.90	0.10	1260	5.75
7	0.80	0.20	1200	5.71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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่ควรเผยแพร่ให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คัดเบสลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีกรนำไปใช้



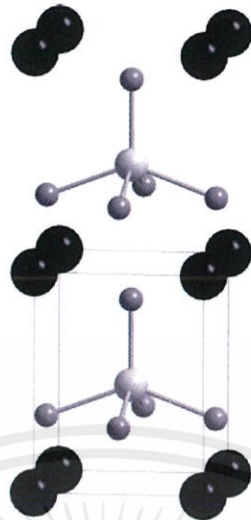
รูปที่ 2.20 แสดงผล XRD ของเซรามิก [5]

Pio Baettig et al. [18] ได้ทำการศึกษาสารเพอโรฟสไกต์ออกไซด์ นั่นคือ  $\text{BiGaO}_3$  และ  $\text{BiAlO}_3$  พบว่า  $\text{BiGaO}_3$  มีโครงสร้างคล้ายกับ  $\text{PbTiO}_3$  แม้จะมีการบิดเบี้ยวของโครงสร้างเตตระโกนอลมากแต่ก็มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดี ส่วน  $\text{BiAlO}_3$  มีลักษณะในการเชื่อมต่อของโครงสร้างเหมือนกับ  $\text{PbZrO}_3$  ยังมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและการโพลาไรเซชันที่ดีด้วย และสารทั้งสองระบบนี้ยังมีอุณหภูมิคูรีสูงอีกด้วย ซึ่งคาดว่าสารทั้งสองระบบนี้จะสามารถนำมาทดแทนวัสดุ PZT ทั้งยังไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย



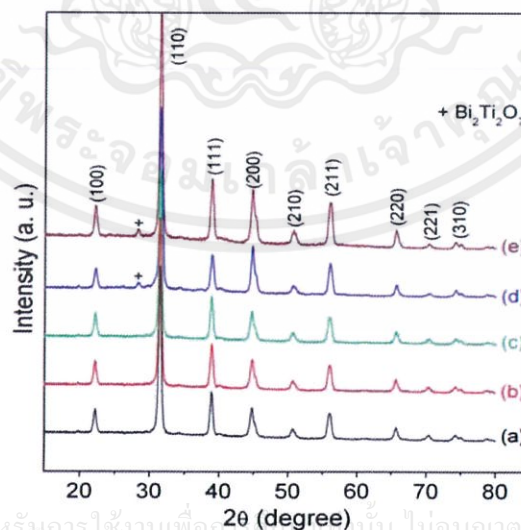
รูปที่ 2.21 แสดงโครงสร้างของระบบ  $\text{BiAlO}_3$  [18]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในห้องสมุดเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้นำไปเผยแพร่หรือใช้เพื่อวัตถุประสงค์อื่นใดของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.22 แสดงโครงสร้างของระบบ  $\text{BiGaO}_3$  [18]

A.K and Nirmali [19] ได้ศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (Bi dope BT) ซึ่งจากการตรวจสอบด้วย XRD พบว่ามีพีคของ  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  เกิดเพิ่มขึ้นมาหลังจากความเข้มข้นที่ 2 wt.% ซึ่งถือว่าเป็นขีดจำกัดของการละลายของ Bi ใน BT ดังรูปที่ 2.23 พีคของ  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ที่เกิดขึ้นจะเข้าขัดขวางสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก  $\text{Ba}_{1-x}(\text{Bi}_x\text{Ti})\text{O}_3$  ดังรูปที่ 2.24 และจากการรายงานผลของสมบัติเพียโซอิเล็กทริก เช่น ค่าตัวประกอบสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคู่ควบ ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก ค่าความเครียดและค่าโพลาริเซชันตกค้าง มีค่าลดลงเมื่อปริมาณ Bi เพิ่มขึ้น โดยความเข้มข้นที่ 0.5 wt.% ของ Bi มีค่าสมบัติเพียโซอิเล็กทริกดิ่งที่กล่าวมาดีที่สุด ดังรูปที่ 2.25 ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมได้

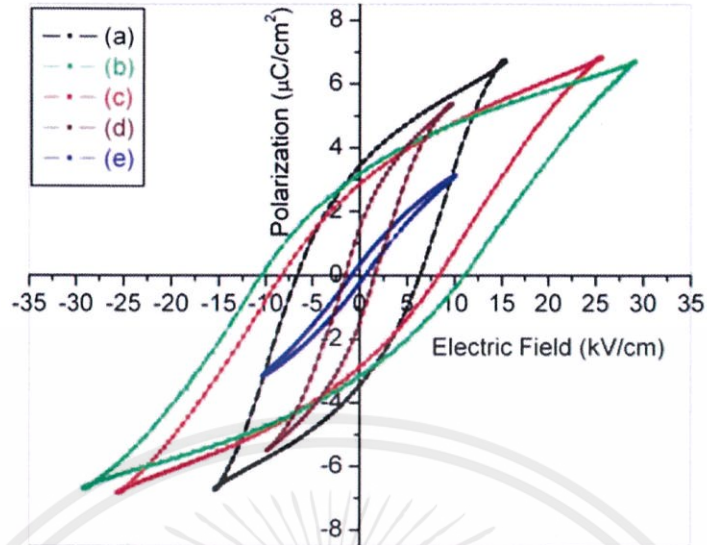


รูปที่ 2.23 แสดงผล XRD ของเซรามิก  $\text{Ba}_{1-x}(\text{Bi}_x\text{Ti})\text{O}_3$

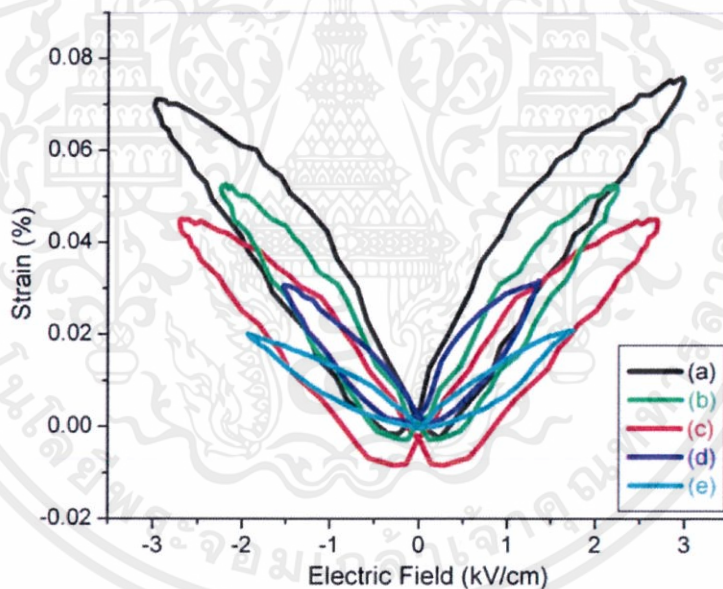
(a)  $x=0.005$  (b)  $x=0.01$  (c)  $x=0.02$  (d)  $x=0.03$  (e)  $x=0.04$  [19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแบบลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



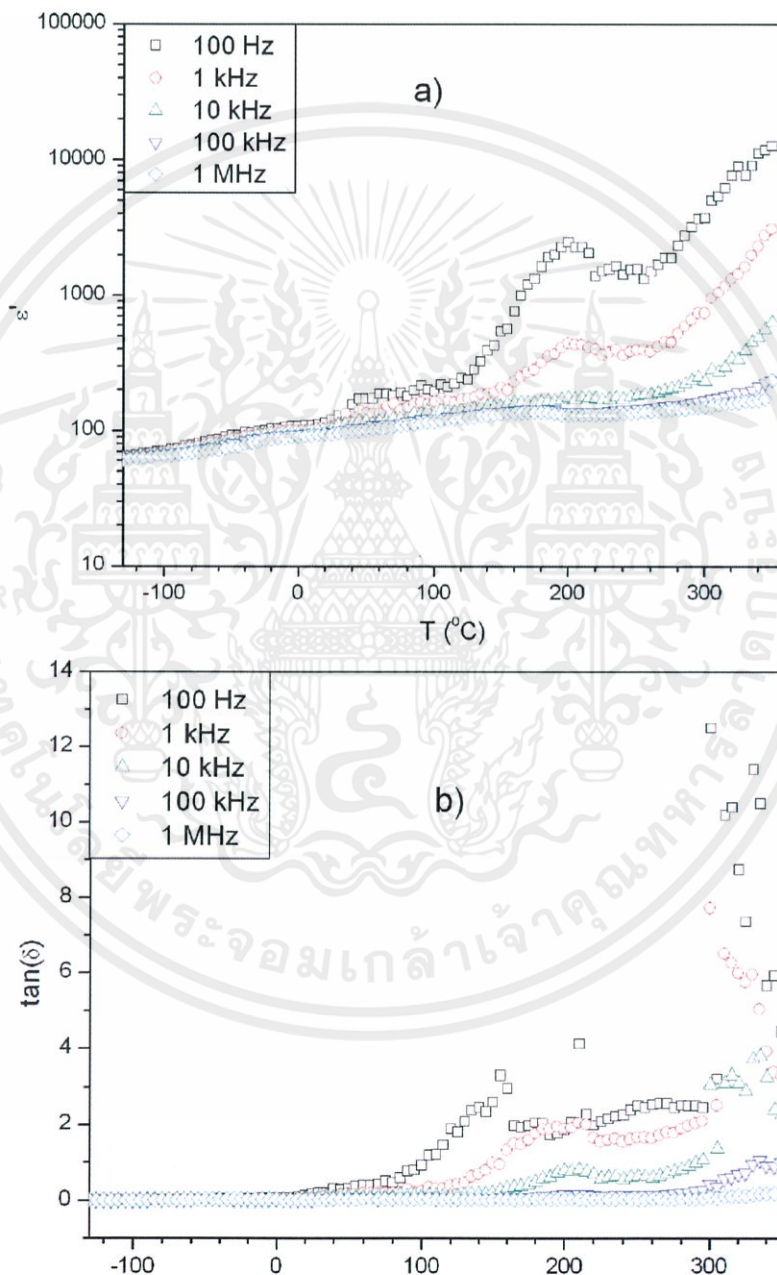
รูปที่ 2.24 แสดง P-E ฮิสเตอร์ิซิสของเซรามิก  $Ba_{1-x}(Bi_xTi)_xO_3$   
 (a)  $x=0.005$  (b)  $x=0.01$  (c)  $x=0.02$  (d)  $x=0.03$  (e)  $x=0.04$  ที่  $25^\circ C$  และ  $50\text{ Hz}$  [19]



รูปที่ 2.25 แสดงค่าความเครียดและค่าสนามไฟฟ้าของเซรามิก  $Ba_{1-x}(Bi_xTi)_xO_3$   
 (a)  $x=0.005$  (b)  $x=0.01$  (c)  $x=0.02$  (d)  $x=0.03$  (e)  $x=0.04$  [19]

Joel et al. [20] ได้ศึกษาลักษณะของสมบัติไดอิเล็กทริก เพลโรอิเล็กทริก และเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก  $BiAlO_3$  จากการทดลองพบว่า  $BiAlO_3$  มีสมบัติเป็นเพลโรอิเล็กทริกที่มีอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) สูงกว่า  $520^\circ C$ , ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกเท่ากับ  $28\text{ pC/N}$ , ค่าโพลาริเซชันตกค้างเท่ากับ  $9.5\text{ }\mu\text{C/cm}^2$  ที่อุณหภูมิห้องและค่าโพลาริเซชันตกค้างเพิ่มขึ้นถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.26 ค่าโพลาริเซชันตกค้างเท่ากับ  $26.7\text{ }\mu\text{C/cm}^2$  ที่อุณหภูมิ  $225^\circ C$  สมบัติเพลโรอิเล็กทริกและ

สมบัติเพียโซอิเล็กทริกของ BA นั้นจะถูกนำไปเปรียบเทียบกับ  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) และ  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT) ดังตารางที่ 2.5 พบว่า BA นั้นยังเป็นความหวังใหม่ของวัสดุเซรามิกปราศจากตะกั่วที่มีอุณหภูมิคูรีสูงๆ สำหรับนำไปประยุกต์ใช้ทำเป็นหน่วยความจำ แต่ก็ยังมี 2 ปัจจัยหลักๆ ที่ยังเป็นข้อจำกัดในการนำไปประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยี เพราะมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำและใช้สภาวะในการสังเคราะห์สูง

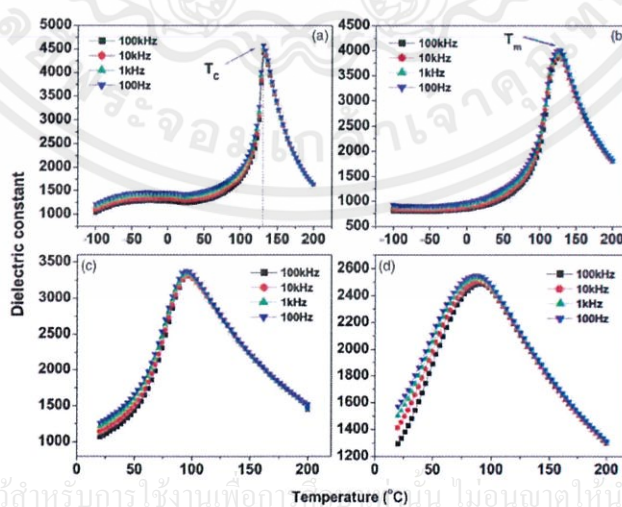


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
รูปที่ 2.26 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของ  $\text{BiAlO}_3$  ที่เป็นฟังก์ชันของ  
ไม่ว่ากรณีใดก็ตามสงวนลิขสิทธิ์ไว้และขอสงวนสิทธิ์ในชื่อของเอกสารนี้ทุกครั้งที่มีการนำไปใช้  
อุณหภูมิ ที่  $10^2$ - $10^6$  Hz [20]

ตารางที่ 2.5 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ  $\text{BiAlO}_3$  เปรียบเทียบกับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วอื่น ๆ ที่มีอุณหภูมิคูรีสูง [20]

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

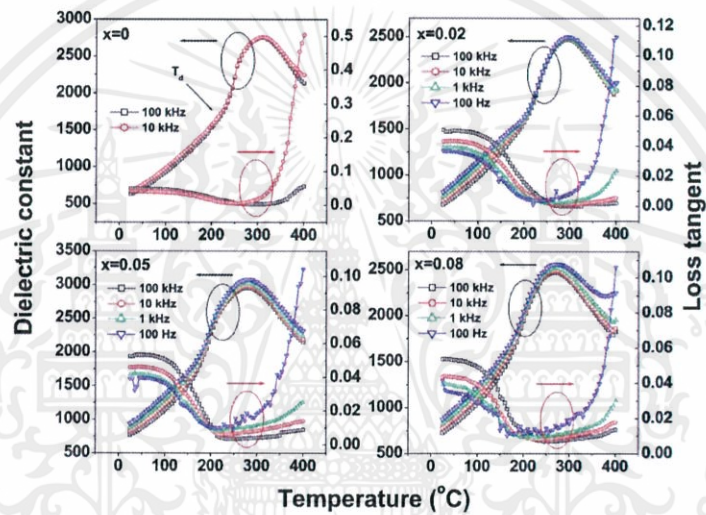
Huichun And Zuo-Guang [21] ได้ศึกษาวัสดุชนิดใหม่นั้นคือ  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ( $x=0.02, 0.05, 0.10, 0.15$ ) และทำการศึกษาโครงสร้างและสมบัติไดอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิห้องเกิดการแทนที่ของ  $\text{Bi}^{3+}$  ใน  $\text{Ba}^{2+}$  บน A site และเกิดการแทนที่ของ  $\text{Al}^{3+}$  ใน  $\text{Ti}^{4+}$  บน B site ทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปร่างจากเตตระโกนอลของ  $\text{BaTiO}_3$  ไปเป็นรอมโบฮีดรอล ขณะที่ค่า  $x$  เพิ่มขึ้นวัสดุ  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  แสดงการเพิ่มขึ้นขององศาการเบี่ยงเบน จากกฎของ Curie-Weiss และเกิดการเพิ่มขึ้นของการกระจายของพีคไดอิเล็กทริก ซึ่งการกระจายของพีคไดอิเล็กทริกเกิดขึ้นอย่างช้าๆ แสดงจุดข้ามจากสภาวะเฟอร์โรอิเล็กทริกปกติไปเป็นพฤติกรรมแบบบริแลคเซอร์และพฤติกรรมแบบบริแลคเซอร์ในวัสดุ  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  สามารถพบได้ที่องค์ประกอบ  $x=0.15$  ที่มีพีคไดอิเล็กทริก อุณหภูมิหลอมเหลวเท่ากับ 360 K ที่ 1 KHz ดังรูปที่ 2.27



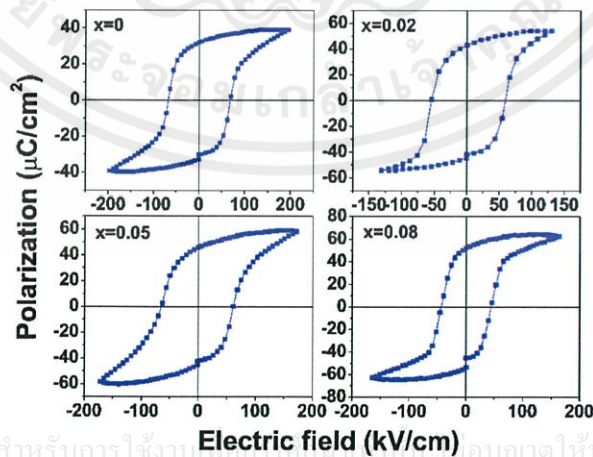
รูปที่ 2.27 แสดงอุณหภูมิและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$

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

Huichun And Zuo-Guang [22] ได้ศึกษาวัสดุเซรามิกปราศจากตะกั่ว  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BiAlO}_3$  (NBT-BA) ( $x=0-0.10$ ) ซึ่งนำไปสังเคราะห์โดยวิธี solid state ซึ่งจะได้เฟสบริสุทธิ์ของสารที่  $x \leq 0.08$  ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเป็นตัวบ่งชี้ว่าการเพิ่มความกว้างของพีคไดอิเล็กตริกจะไปสอดคล้องกับจำนวน BA ที่เพิ่มขึ้น เมื่อนำ 0.92NBT-0.08BA ไปเปรียบเทียบกับ NBT บริสุทธิ์ ได้ค่าของ 0.92NBT-0.08BA คือ ค่าโพลาริเซชันตกค้างเท่ากับ  $52 \text{ C/cm}^2$  ค่าสนามไฟฟ้าลบล้างเท่ากับ  $44 \text{ kV/cm}$  ค่าคงที่เพียโซอิเล็กตริกเท่ากับ  $130 \text{ pC/N}$  และค่าแฟกเตอร์การเชื่อมต่อพลังงานกลไฟฟ้าเท่ากับ 0.23 สรุปได้ว่าการเพิ่มขึ้นของ BA ทำให้คุณสมบัติโพลาริเซชันและค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกลดลง ดังรูปที่ 2.28 แต่ทำให้สมบัติเพียโซอิเล็กตริกและเพอโรอิเล็กตริกเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.29



รูปที่ 2.28 แสดงอุณหภูมิที่ขึ้นกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกของเซรามิก  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BiAlO}_3$  [22]

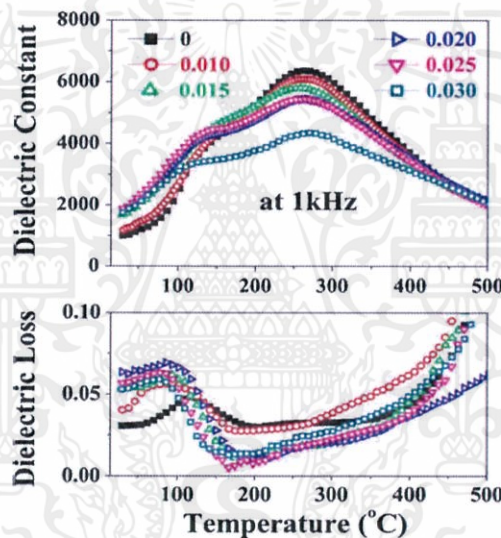


รูปที่ 2.29 แสดง P-E ฮิสเทอรีซิสของเซรามิก  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BiAlO}_3$  ( $x=0, 0.02, 0.05$  และ  $0.08$ ) [22]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานของโครงการวิจัยที่ได้รับอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

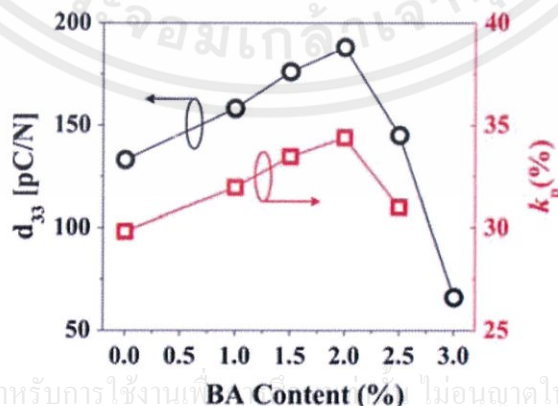
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น ขอสงวนสิทธิ์ในสิ่งที่ปรากฏและขอสงวนสิทธิ์ในสิ่งที่ปรากฏโดยไม่มีการรับประกันใดๆ

Aman et al. [23] ได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของ BiAlO<sub>3</sub> ที่มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกปราศจากตะกั่ว (1-x)(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub> Ba<sub>0.06</sub>-TiO<sub>3</sub>-xBiAlO<sub>3</sub> (BNBT-BA, x = 0.000 0.010 0.015 0.020 0.025 และ 0.030) ซึ่งสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธี solid-state การเติม BA ลงในเซรามิก BNBT ทำให้พบสมบัติ เฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริก โดยที่สมบัติไดอิเล็กทริกจะแสดงอุณหภูมิดีโพลาริเซชัน (T<sub>p</sub>) ซึ่งจะเคลื่อนที่ไปยังอุณหภูมิที่ต่ำกว่า ซึ่งค่าองศาการกระจายของ phase transition รอบ อุณหภูมิดีโพลาริเซชันและอุณหภูมิหลอมเหลว(T<sub>m</sub>) จะชัดเจนขึ้นเมื่อ BiAlO<sub>3</sub> มีปริมาณเพิ่มขึ้น (สรุปคือ อุณหภูมิดีโพลาริเซชันและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิหลอมเหลวของ BNBT-BA จะ ลดลงเมื่อ BA เพิ่มขึ้น) ดังรูปที่ 2.30 ที่ x = 0.020 มีค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก (d<sub>33</sub>) และมีค่าแฟกเตอร์การเชื่อมต่อพลังงานกล-ไฟฟ้า (k<sub>p</sub>) ของเซรามิก สูงสุดเท่ากับ 188 pC/N และ 34.4% ตามลำดับ และมีค่าโพลาริเซชันตกค้างเท่ากับ 30 μC/cm<sup>2</sup> ดังรูปที่ 2.31



รูปที่ 2.30 แสดงการเปรียบเทียบของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก

(1-x)BNBT-xBA ที่ 1 kHz [23]



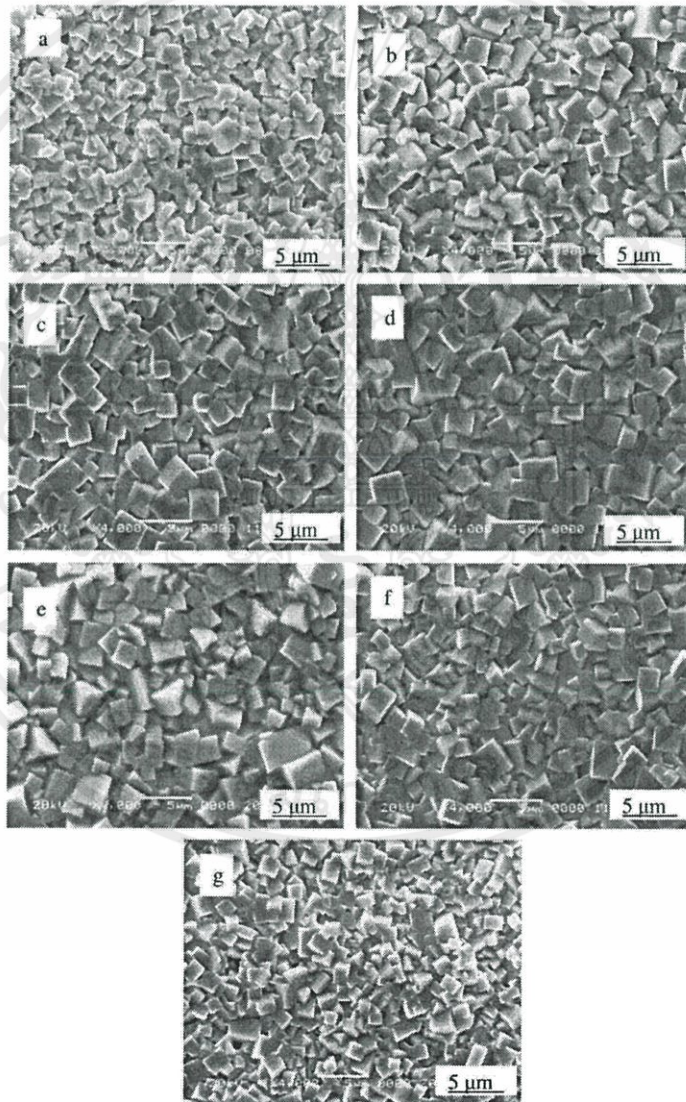
รูปที่ 2.31 แสดงค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การเชื่อมต่อพลังงานกล-ไฟฟ้าของเซรามิก

(1-x)BNBT-xBA ที่เป็นฟังก์ชันของปริมาณ BA [23]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานที่ BA Content (%) ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น ขอสงวนสิทธิ์ในสิ่งที่ปรากฏและขอสงวนสิทธิ์ในสิ่งที่ปรากฏทั้งหมดที่ปรากฏในเอกสารนี้

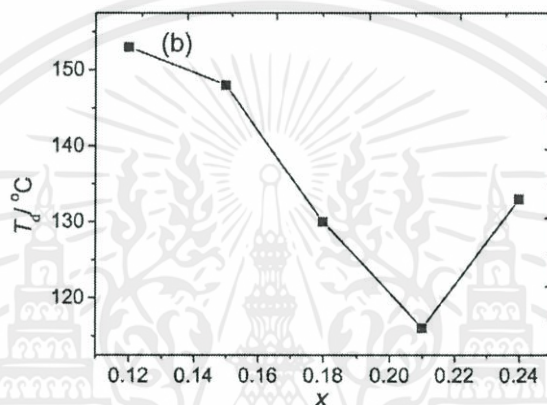
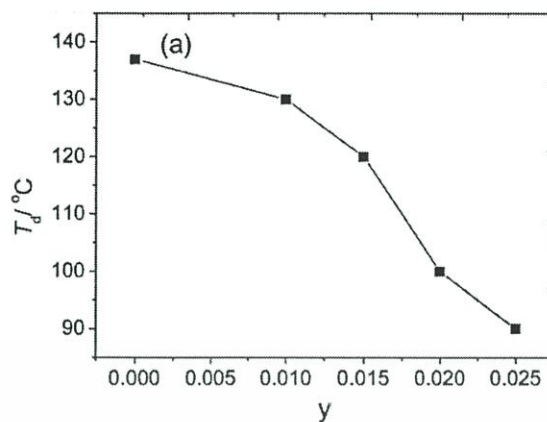
Changrong et al. [24] ได้ศึกษาวัสดุเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกปราศจากตะกั่ว  $(1-x-y)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3 - y\text{BiGaO}_3$  สังเคราะห์ได้จากเทคนิคการเผาผนึก (ordinary sintering technique) โดยที่โครงสร้างขนาดไมโครจะมีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนเมื่อความเข้มข้นของ  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  และ  $\text{BiGaO}_3$  เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.32 ซึ่งค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) และค่าแฟกเตอร์การเชื่อมต่อพลังงานกล-ไฟฟ้าของเซรามิก ( $k_p$ ) ของเซรามิกมีค่าสูงสุดเท่ากับ 165 pC/N และ 0.346% ตามลำดับโดยที่  $y = 0.01$  ( $x = 0.18$ ) และ  $x = 0.21$  ( $y = 0.01$ ) และอุณหภูมิดีโพลารีเซชัน ( $T_d$ ) จะลดลงเมื่อ  $\text{BiGaO}_3$  เพิ่มขึ้น ซึ่งในตอนแรกนั้นอุณหภูมิดีโพลารีเซชัน ( $T_d$ ) จะค่อยๆ ลดลง หลังจากนั้นก็จะเพิ่มขึ้นคล้ายกับความเข้มข้นของ  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  ที่เพิ่มขึ้นตามไปด้วย ดังรูปที่ 2.33



รูปที่ 2.32 แสดงภาพโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก  $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$

(a)  $x=0.18$   $y=0.00$  (b)  $x=0.18$   $y=0.01$  (c)  $x=0.18$   $y=0.02$  (d)  $x=0.18$   $y=0.0502$

(e)  $x=0.12$   $y=0.01$  (f)  $x=0.21$   $y=0.01$  (g)  $x=0.24$   $y=0.01$  [24]



รูปที่ 2.33 แสดงอุณหภูมิดีโพลาริเซชัน ที่เป็นฟังก์ชันของปริมาณ BKT และ BG สำหรับเซรามิก  $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$  (a)  $x = 0.18$  (b)  $y = 0.01$  [24]

## 2.10 กระบวนการเตรียมผงเพียโซอิเล็กทริกด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

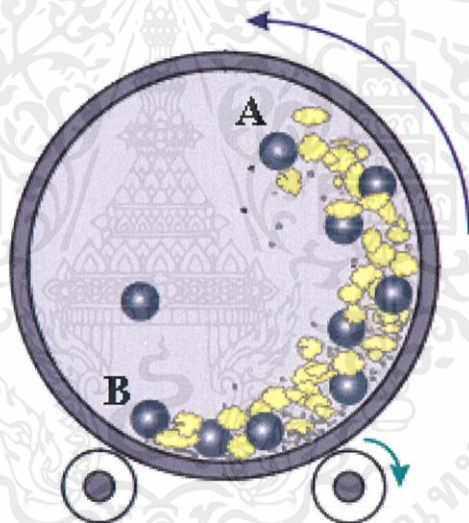
ในการเตรียมเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกนั้น วิธีที่ได้รับความนิยมมาก คือ การเตรียมโดยใช้วัตถุดิบเป็นผง (powder) ซึ่งการเตรียมจากวิธีนี้คุณภาพของผงเซรามิกที่เตรียมนั้นมีความสำคัญต่อสมบัติเซรามิกเป็นอย่างมาก วิธีเตรียมผงเซรามิกมีวิธีการเตรียมอยู่หลายวิธีด้วยกัน เช่น การตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) โซลเจล (sol-gel) เป็นต้น ซึ่งการทดลองนี้จะพิจารณาการเตรียมโดยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction หรือ mixed oxide) เนื่องจากเป็นวิธีการเตรียมที่ไม่ซับซ้อนเตรียมได้ในปริมาณที่มากต่อครั้ง สารตั้งต้นเป็นสารประกอบออกไซด์หรือคาร์บอเนตของโลหะซึ่งมีราคาถูก แต่วิธีนี้ก็ยังมีข้อเสีย คือ ผงเซรามิกที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับวิธีการเตรียมทางเคมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ในการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ กระบวนการบดผสมด้วยลูกบด (ball-milling) และการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

### 2.10.1 กระบวนการบดผสมด้วยลูกบอล (ball-milling)

กระบวนการบดผสมด้วยลูกบอล (ball-milling) เป็นการบดผสมโดยใช้แรงกลในการบดผสมและในระหว่างการบดผสมนี้จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี มีเพียงการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพเท่านั้น กระบวนการนี้ได้รับความนิยมสูงในการนำมาใช้เพื่อลดขนาดอนุภาคผงเฉื่อย ทำลายอนุภาคผงที่มีรูพรุนหรือสิ่งแปลกปลอมที่ฝังอยู่ด้านในให้แตกออกสามารถนำมาใช้ในการผสมอนุภาคผงต่างชนิดกันให้เป็นเนื้อเดียวกันไปพร้อมๆกับการลดขนาดของอนุภาค

กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอลเป็นกระบวนการบดผสมอนุภาค โดยอาศัยการหมุนของหม้อบดที่มีลักษณะเป็นทรงกระบอกกึ่งวง มีฝาเพื่อใช้ในการเปิดปิดด้านหนึ่ง ในหม้อบดนี้จะใส่สารที่ต้องการบดผสมลูกบอลและสารช่วยในการหล่อลื่นในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบด โดยในขณะที่หม้อบดหมุนลูกบอลที่บรรจุอยู่ด้านในจะต้องมีการเคลื่อนที่คล้ายกับตัวอักษร D ดังรูปที่ 2.34



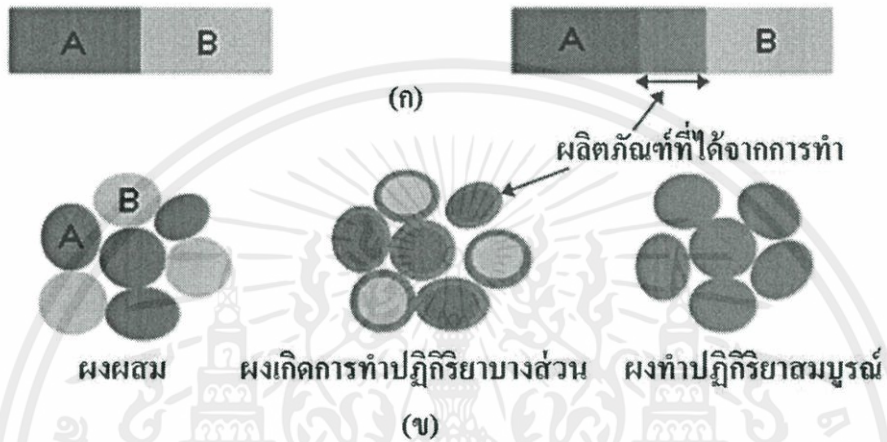
รูปที่ 2.34 แสดงการบดผสมด้วยลูกบอล [25]

ลูกบอลจะมีการเคลื่อนที่จากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระแทกกับอนุภาคด้านล่างและมีการหมุนเสียดสีกัน ซึ่งจะมีการเคลื่อนที่เป็นวงจรรูปแบบนี้ไปเรื่อยๆ ทำให้อนุภาคของสารมีขนาดลดลงเนื่องจากการกระแทกของลูกบอล การเสียดสีระหว่างหม้อบดกับลูกบอล ในขณะที่การกระแทกและการเสียดสีเหล่านี้ทำให้อนุภาคเล็กกลงก็ยังสามารถทำให้เกิดสิ่งเจือปนได้เช่นกัน เช่น ชิ้นส่วนของลูกบอลหรือผนังของหม้อบด ที่เกิดการสึกกร่อนหลุดออกมาซึ่งปัญหาเหล่านี้สามารถป้องกันได้ โดยการเลือกใช้ลูกบอลที่มีคุณภาพสูงและใช้หม้อบดที่ทำจากวัสดุที่สามารถกำจัดออกได้ที่อุณหภูมิค่า เช่น หม้อบดพลาสติก เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.10.2 การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction)

การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งเป็นการเกิดปฏิกิริยาที่มีการสลายตัวของตัวทำปฏิกิริยาเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่กับก๊าซ โดยการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็งเพื่อทำให้เกิดการสลายตัวหรือเกิดปฏิกิริยาและเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ขึ้นมา เรียกกระบวนการนี้ว่า การแคลไซน์ (calcintion) สารตั้งต้นเกิดอันตรกิริยาต่อกัน โดยอาศัยการแพร่ระหว่างกันของไอออนเป็นการช่วยการลดขอบเขตของการแพร่ในขั้นตอนการเผาซินเตอร์



รูปที่ 2.35 แสดงแบบจำลองลักษณะการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [25]

ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ ขนาดของอนุภาคและการกระจายของอนุภาค ขนาดของผลผสม ความสม่ำเสมอของผลผสม บรรยากาศ อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อขนาดของตัวทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากระยะทางของการแพร่มากขึ้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ในกรณีที่มีเกิดขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยาบรรยากาศจะมีผลต่อพลังงานจลน์ของการเกิดปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก นอกจากนี้ความสม่ำเสมอของสารผสมจะส่งผลต่อระยะเวลาการแพร่และจำนวนของจุดสัมผัสระหว่างตัวทำปฏิกิริยา

การเตรียมผลด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าใช้จ่ายน้อยแต่จะเกิดการเกาะกลุ่มของอนุภาคผล ทำให้ต้องใช้กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอลมาช่วยในการลดขนาด ซึ่งจะส่งผลให้เกิดสิ่งเจือปนเนื่องจากเศษของลูกบดหรือผนังของหม้อบดปะปนมาเสมอ นอกจากนี้การควบคุมขนาดของอนุภาคเนื่องจากการบดทำได้ยาก

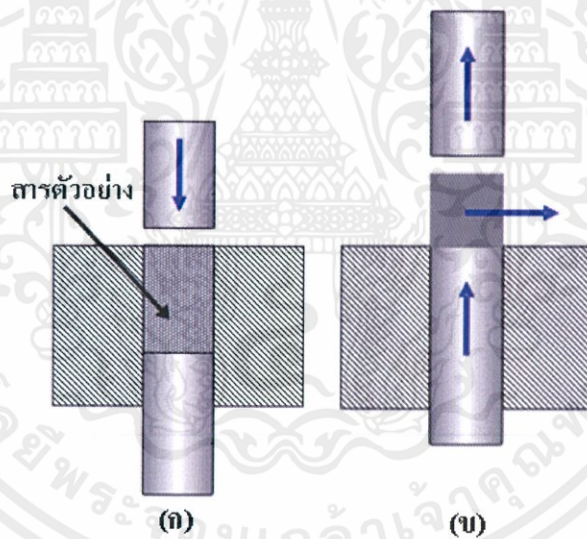
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.11 การอัดผง (powder pressing)

การอัดผงเป็นวิธีการขึ้นรูปเซรามิกที่มีความคล้ายคลึงกันกับการขึ้นรูปโลหะผง มักใช้กับการขึ้นรูปเซรามิกประเภทผลิตภัณฑ์ดินเผาสำหรับงาน โครงสร้าง และประเภทอื่นๆ เช่น วัสดุทนไฟ เซรามิกที่ใช้ในงานอิเล็กทรอนิกส์ และงานแม่เหล็ก วิธีการขึ้นรูปเป็นการนำผงเซรามิกที่มีส่วนผสมของตัวประสาน(binder) ซึ่งจะทำหน้าที่ในการหล่อลื่นให้ผงเซรามิกเคลื่อนตัวอัดแน่นในแม่พิมพ์ จากนั้นอัดเข้าแบบแม่พิมพ์โดยใช้ความดัน การอัดตัวที่ดีจะได้ชิ้นงานที่มีรูพรุนน้อย จำเป็นต้องมีการผสมระหว่างผงขนาดใหญ่และขนาดเล็กในอัตราส่วนที่เหมาะสม ไม่มีการเปลี่ยนรูปถาวรของผงเซรามิกดังเช่นที่พบในการอัดผงโลหะ

การอัดผงอาจแบ่งได้เป็น 3 ระบบย่อย คือ

1. อัดตามแกนเดียว (uniaxial) ผงจะถูกอัดในแม่พิมพ์โดยแรงที่มาจกทิศทางเดียว ชิ้นงานจะได้รูปร่างเหมือนกับรอยในแม่พิมพ์ การอัดขึ้นรูปแบบนี้ผลิตได้เฉพาะชิ้นงานที่มีรูปร่างไม่ซับซ้อนเท่านั้น แต่อัตราการผลิตสูง ราคาถูก

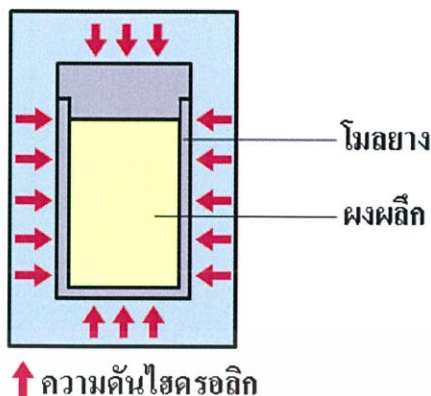


รูปที่ 2.36 แสดงขั้นตอนการอัดขึ้นรูปแบบอัดตามแกนเดียว [26]

- (ก) ผงเซรามิกถูกเติมลงในแม่พิมพ์และผงเซรามิกถูกกดอัด โดยแรงอัดจากหัวกดด้านบน  
(ข) ชิ้นงานที่อัดขึ้นรูปแล้วถูกดันออกมาจากแม่พิมพ์โดยหัวอัดด้านล่าง

2. อัดแบบไอโซสแตติก (isostatic หรือ hydrostatic) ผงเซรามิกจะถูกบรรจุในภาชนะที่ทำด้วยยาง และได้รับความดันโดยรอบในทุกทิศทางที่ไผ่ผ่านของไหล วิธีนี้สามารถใช้ผลิตชิ้นงานที่มีความซับซ้อนได้มากกว่าวิธีแรก แต่ใช้เวลานาน และมีราคาแพง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้เพื่อการศึกษานานับ ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.37 แสดงการอัดแบบไอโซสแตติก [26]

3. อัดขณะร้อน (hot pressing) การอัดผงและการให้ความร้อนจะทำในเวลาเดียวกัน เซรามิกจะถูกอัดเข้าแม่พิมพ์ที่อุณหภูมิสูง วิธีนี้เหมาะกับเซรามิกที่เกิดเฟสของเหลวที่อุณหภูมิสูงมากๆเท่านั้น สำหรับเมื่อต้องการชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูงและไม่เกิดการขยายของเกรน เป็นวิธีที่มีราคาสูง มีข้อจำกัดหลายประการ ใช้เวลามาก เนื่องจากต้องใช้เวลาในการให้ความร้อนแก่แม่พิมพ์และรอให้เย็นตัวเมื่ออัดชิ้นงานเสร็จ แม่พิมพ์มีราคาแพง และอายุการใช้งานสั้น

## 2.12 กระบวนการเผาซินเตอร์ (sintering)

กระบวนการเผาซินเตอร์ คือ กระบวนการที่ทำให้อนุภาคของวัสดุเซรามิกเกิดพันธะซึ่งกันและกัน โดยการแพร่ของของแข็งที่อุณหภูมิสูง ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานมีการหดตัว ส่วนที่เป็นรูพรุนของเนื้อวัสดุลดลงและมีความหนาแน่นมากขึ้น โดยมากวิธีนี้จะใช้กับเซรามิกจำพวก อลูมินา (alumina) เบอริลเลีย (beryllia) เฟอร์ไรต์ (ferrites) และไททานต (titanate)

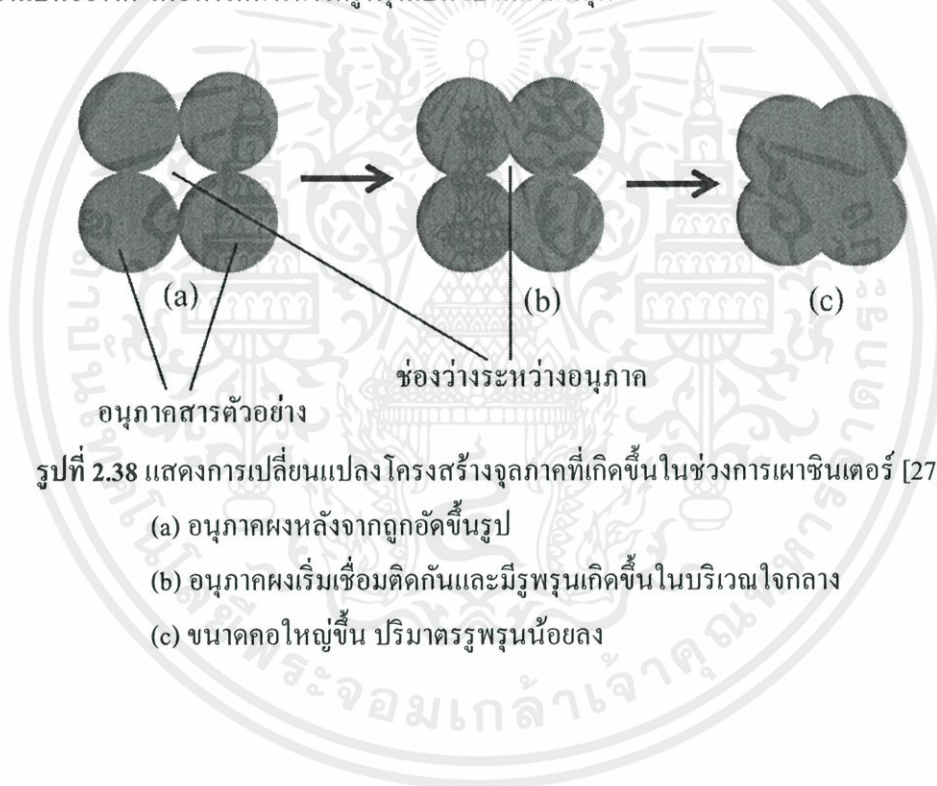
การซินเตอร์นั้นจะประกอบด้วย 3 ช่วงที่สำคัญ ได้แก่

(ก) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial stage of sintering) ประกอบด้วยการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาค (rearrangement of particles) และเกิดการเติบโตของบริเวณระหว่างแต่ละอนุภาค หรือที่รู้จักกันว่า “คอ” แสดงดังรูปที่ 2.38 (b) โดยการเติบโตนี้เกิดจากการแพร่ การขนส่งแบบไอ การไหลแบบพลาสติกหรือการไหลหนืด สำหรับผงที่ประกอบด้วยอนุภาคทรงกลมจะมีการหดตัวหรือการแน่นตัวเกิดขึ้นพร้อมกับการเติบโตของคอ ทำให้ความแตกต่างของความโค้งที่ผิวหายไป

(ข) การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate stage of sintering) เริ่มเกิดขึ้นเมื่อรูพรุนมีรูปร่างสมดุล (equilibrium shape) ซึ่งจะพิจารณาได้จากแรงตึงผิวและแรงระหว่างผิว ส่วนเฟสของรูพรุนก็ยังมีผลต่อเนื่องกันอยู่ การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้แสดงดังรูปที่ 2.38 (c) จะเห็นได้ว่าขนาดของคอจะใหญ่ขึ้น ปริมาตรรูพรุนจะน้อยลง และจุดศูนย์กลางของอนุภาคจะเข้ามาใกล้กันมากขึ้น จึงส่งผลให้การหดตัวสัมพันธ์กันกับปริมาณของ

รูพรุนที่น้อยลง ส่วนขอบเกรนจะเริ่มเคลื่อนทำให้เกรนเริ่มโต และเกรนที่อยู่เคียงข้างนั้นหายไป ในเกรนดังกล่าว ดังนั้นจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปทรงเรขาคณิตของเกรน คอ และรูพรุนต่อไป การซินเตอร์ช่วงกลางนี้จะใช้เวลานานที่สุดจะเกิดจนกว่ารูพรุนจะมาเชื่อมต่อกันและสิ้นสุด เมื่อรูพรุนเริ่มแยกตัวออกจากกันเป็นรูพรุนเดี่ยวๆ (isolate pores) การหดตัวในการซินเตอร์ช่วงนี้จึงมากกว่าช่วงอื่นๆ

(ค) การซินเตอร์ช่วงท้าย (final stage of sintering) รูพรุนจะถูกกำจัดออกจากระบบโดยการแพร่ตามขอบเกรน ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของขอบเกรนและการควบคุมการเติบโตของเกรนได้ อย่างไรก็ตามถ้าการเติบโตของเกรนนั้นเร็วเกินไปขอบเกรนก็จะเคลื่อนที่เร็วกว่ารูพรุน ส่งผลให้รูพรุนแยกตัวไปอยู่ในเกรน เมื่อเกรนเติบโตต่อไปจะทำให้รูพรุนถูกแยกออกจากขอบเกรน ซึ่งจะให้ลดโอกาสการถูกกำจัดออกไปได้ ดังนั้นจึงควรมีการควบคุมการเติบโตของเกรนเป็นปกติ เพื่อให้การกำจัดรูพรุนเป็นไปได้มากที่สุด



รูปที่ 2.38 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคที่เกิดขึ้นในช่วงการเผาซินเตอร์ [27]

- (a) อนุภาคผงหลังจากถูกอัดขึ้นรูป
- (b) อนุภาคผงเริ่มเชื่อมติดกันและมีรูพรุนเกิดขึ้นในบริเวณใจกลาง
- (c) ขนาดคอใหญ่ขึ้น ปริมาตรรูพรุนน้อยลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### การทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดของสารเคมี วัสดุอุปกรณ์ กระบวนการเตรียม และการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกในระบบ  $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{Bi}(\text{M}')\text{O}_3$  เมื่อ  $\text{M}'$  คือ Al และ Ga ซึ่ง  $x$  มีค่าตั้งแต่ 0.00 ถึง 0.10 โดยจะเริ่มตั้งแต่ขั้นตอนการเตรียมผงเพียวโซอิเล็กทริก ไร้สารตะกั่ว การเตรียมเซรามิก และการตรวจวัดสมบัติต่างๆ ได้แก่ ตรวจสอบลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมขึ้นดังต่อไปนี้

#### 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1 ขวดพลาสติกพร้อมฝาปิด
- 3.1.2 ยางในรถจักรยานยนต์
- 3.1.3 เทปกาว
- 3.1.4 กระบอคน้ำกลั่น
- 3.1.5 ลูกบิด zirconia ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.5 และ 10 มิลลิเมตร
- 3.1.6 ช้อนตักสารพลาสติก
- 3.1.7 ช้อนตักสารสแตนเลส (spatula)
- 3.1.8 คีมหนีบ (forceps)
- 3.1.9 บีกเกอร์ขนาด 600 และ 1000 มิลลิลิตร
- 3.1.10 ถุงซีปพลาสติกสำหรับใส่สารเบอร์ 2.5 และ 7
- 3.1.11 แท่งแม่เหล็กสำหรับปั่นกวนสาร (magnetic bar)
- 3.1.12 อลูมิเนียมฟอยล์ (aluminium foil)
- 3.1.13 ตะแกรงกรอง
- 3.1.14 ถ้วยอลูมินา (alumina crucible) พร้อมฝาปิด
- 3.1.15 ครกบดสาร (agate mortar)
- 3.1.16 แผ่นให้ความร้อน (hot plate) พร้อมตัวผสมสารแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer)
- 3.1.17 แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูป ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.7 และ 1.3 เซนติเมตร
- 3.1.18 กระจกทราย เบอร์ 600 และ 1000
- 3.1.19 เครื่องอัดไฮดรอลิก ผลิตโดยบริษัท แสงไทยอินเตอร์เทรด จำกัด ประเทศไทย
- 3.1.20 เครื่องชั่งดิจิตอล ความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศอังกฤษ

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเผยแพร่ และต้องอ้างอิงถึงชื่อของเอกสารทุกครั้งหากมีการนำไปใช้

- 3.1.21 ตู้อบสารอุณหภูมิประมาณ 250 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศอังกฤษ
- 3.1.22 เต้าเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง 1200 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Nabertherm ประเทศเยอรมนี
- 3.1.23 เเวอร์เนีย
- 3.1.24 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบบด
- 3.1.25 เครื่องตรวจการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) ผลิตโดยบริษัท Siemens รุ่น D8 Advance ประเทศเยอรมัน
- 3.1.26 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy) ผลิตโดยบริษัท LEO รุ่น LEO 1455 VP ประเทศอังกฤษ
- 3.1.27 เครื่องวัดฮีสเทอรีซิส ผลิตโดยบริษัท Radiant Technologies, Inc. รุ่น RT6000HVA ประเทศแคนาดา
- 3.1.28 เครื่องอัลตราโซนิคส์ ผลิตโดยบริษัท Fight ประเทศสวีเดน

### 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 แบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ > 98.5% ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich
- 3.2.2 บิสมัทออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich
- 3.2.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Imframat Advance Meterails
- 3.2.4 โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวีเดน
- 3.2.5 อลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Imframat Advance Meterails
- 3.2.6 แกลเลียมออกไซด์ ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Imframat Advance Meterails
- 3.2.7 โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส
- 3.2.8 เอทานอล ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส
- 3.2.9 กาวเงิน (Silver plate) ผลิตโดยบริษัท Heraeus รุ่น C1000

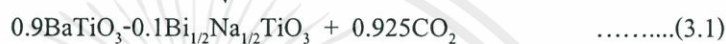
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับบริการใช้งานเพื่อการศึกษาด้านนี้ มิอนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3 กระบวนการเตรียมผงในระบบ $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$ และระบบ $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$

#### 3.3.1 การเตรียมผงกลบ $0.9\text{BaTiO}_3-0.1\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$

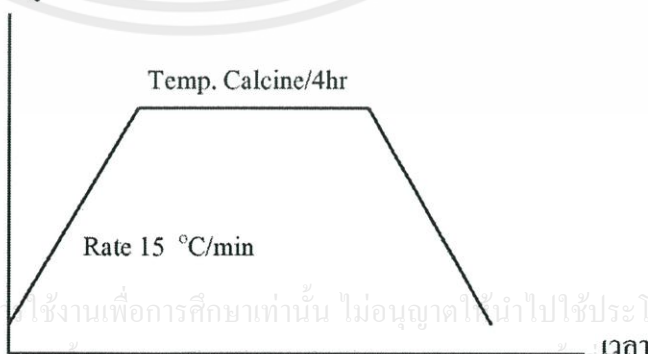
ในการเตรียมผงกลบ  $0.9\text{BaTiO}_3-0.1\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$  สามารถเตรียมได้ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) บดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมงและทำการเผาแคลไซน์ แสดงลำดับขั้นตอนการเตรียมผงกลบ  $0.9\text{BaTiO}_3-0.1\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$  ดังนี้

1. กำหนดการเตรียมผงสาร  $0.9\text{BaTiO}_3-0.1\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$  ดังสมการ (3.1) ดังนี้



2. ชั่งสารตามที่คำนวณบนแผ่นอลูมิเนียม
3. ใส่สารลงในขวดพลาสติกที่มีลูกบดเซอร์โคเนียบรรจุอยู่ เทตัวทำละลายเอทานอลลงไปจนท่วม เพื่อช่วยให้สารตั้งต้นผสมกันได้ดี
4. นำขวดพลาสติกทำการบดย่อยด้วยลูกบด (ball-milling) เป็นเวลา 18 ชั่วโมง
5. นำขวดพลาสติกที่ทำการบดย่อยด้วยลูกบด (ball-milling) เรียบร้อยแล้ว มากรองโดยใช้ตะแกรงกรองใส่บีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตรและใช้เอทานอลล้างลูกบดจนสะอาด
6. ใส่แม่เหล็กลงในบีกเกอร์ และนำไประเหยตัวทำละลายเอทานอลบนแผ่นให้ความร้อน โดยทำการปั่นกวนตลอดเวลา เมื่อตัวทำละลายระเหยออกจะแห้งจะเหลือตะกอนของสารที่ต้องการ นำไปอบไว้ในตู้อบที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส
7. นำสารที่สังเคราะห์ได้มาบดด้วยครกบดสาร แล้วนำไปเผาแคลไซน์โดยนำสารที่บดแล้วใส่ในครุชเบิลและใช้ขั้นตอนการเผาแคลไซน์ดังรูป 3.1

อุณหภูมิ



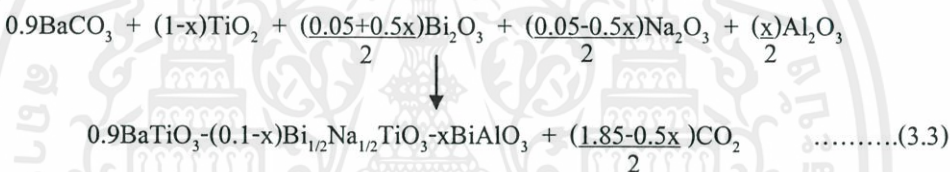
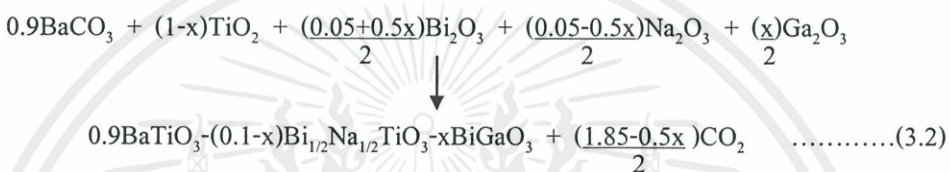
รูปที่ 3.1 กราฟแสดงขั้นตอนในการเผาแคลไซน์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงผู้แต่งของเอกสารทุกครั้งที่มีกรนำไปใช้

**3.3.2 การเตรียมผงในระบบ  $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$  และระบบ  $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ที่อัตราส่วนต่าง ๆ**

หลังจากการเตรียมผงกลบ  $0.9\text{BaTiO}_3-0.1\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$  เรียบร้อย จากนั้นเตรียม ผงผลึกในระบบ  $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$  และระบบ  $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  แสดงลำดับขั้นตอนการเตรียมผงในระบบดังนี้

1. กำหนดการเตรียมผงสาร  $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$  และ  $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ซึ่งสามารถเตรียมได้ดังสมการ (3.2) และ (3.3) ตามลำดับ เมื่อ  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 และ 0.10 โมล



2. ชั่งสารตามที่คำนวณบนกระดาษฟอยล์
3. ใส่สารลงในขวดพลาสติกที่มีลูกบดเซอร์โคเนียบรรจุอยู่ เทตัวทำละลายเอทานอลลงไปจนท่วม เพื่อช่วยให้สารตั้งต้นผสมกันได้ดี
4. นำขวดพลาสติกทำการบดย่อยด้วยลูกบด (ball-milling) เป็นเวลา 18 ชั่วโมง
5. นำขวดพลาสติกทำการบดย่อยด้วยลูกบด (ball-milling) เรียบร้อยแล้ว มากรองโดยใช้ตะแกรงกรองใส่บีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตรและใช้เอทานอลล้างลูกบดจนสะอาด
6. ใส่แท่งแม่เหล็กลงในบีกเกอร์ และนำไปประเหยตัวทำละลายเอทานอลบนแผ่นให้ความร้อน โดยทำการปั่นกวนตลอดเวลา เมื่อตัวทำละลายระเหยออก จะแห้งจะเหลือตะกอนของสารที่ต้องการ นำไปอบไว้ในตู้อบที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส
7. นำสารที่สังเคราะห์ได้มาบดด้วยครกบดสาร แล้วนำไปเผาแคลไซน์โดยนำสารที่บดแล้วใส่ในครุซิเบิลและใช้ขั้นตอนการเผาแคลไซน์ดังรูป 3.1
8. นำสารที่ผ่านการเผาแคลไซน์มาบดด้วยครกบดสารให้เป็นผง แบ่งผงสารไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งหมด ให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้ ประมาณ 1.0 กรัมไปตรวจวัดเอกลักษณ์เฉพาะตัวของผงด้วยเทคนิคการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

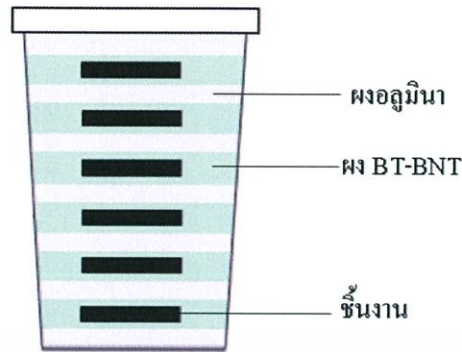
- เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และใส่ผงสารที่เหลือลงในขวดพลาสติกที่มีลูกบด zirconia บรรจุอยู่ เทตัวทำละลายเอทานอลลงไปจนท่วม
9. นำขวดพลาสติกทำการบดย่อยด้วยลูกบด (ball-milling) เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
  10. นำขวดพลาสติกทำการบดย่อยด้วยลูกบด (ball-milling) เรียบร้อยแล้ว มากรองโดยใช้ตะแกรงกรอง ใส่บีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตร และใช้เอทานอลล้างลูกบดจนสะอาด
  11. ใส่แห้งแม่เหล็กลงในบีกเกอร์ และนำไปประเหยตัวทำละลายเอทานอลบนแผ่นให้ความร้อน โดยทำการปั่นจนตลอดเวลา เมื่อตัวทำละลายระเหยออกจะแห้งจะเหลือตะกอนของสารที่ต้องการ นำไปอบไว้ในตู้อบที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส
  12. นำสารที่ได้มาบดด้วยครกบดสาร แล้วนำไปคัดขนาดอนุภาค

### 3.3.3 กระบวนการเตรียมเซรามิกในระบบ $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$ และระบบ $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$

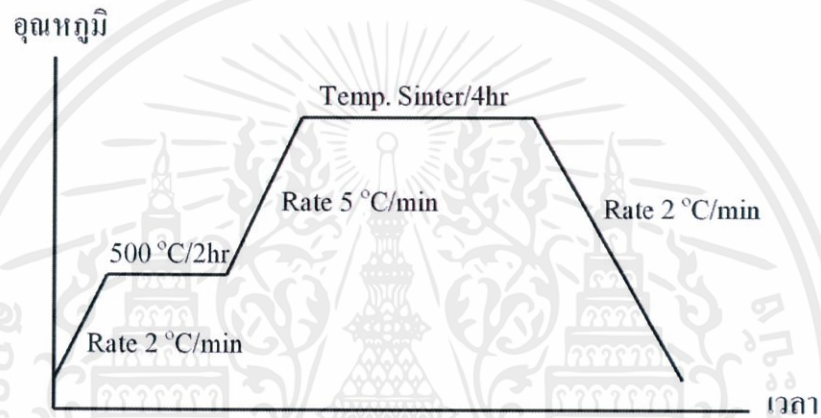
หลังจากการเตรียมผงเพียโซอิเล็กทริกได้เรียบร้อยแล้ว นำผงผลึกมาอัดขึ้นรูป เพื่อทำการเผาซินเตอร์ โดยแสดงลำดับขั้นตอนดังนี้

1. นำผงสารที่เตรียมได้มาชั่งลงบนแผ่นอลูมิเนียมประมาณ 1.2 กรัม
2. นำผงสารมาบดด้วยครกอย่างละเอียด และบดผสมกับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol; PVA) ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ประมาณ 1 - 2 หยด เพื่อช่วยในการประสานให้ผงเกาะกันได้ดีขึ้น
3. นำผงตัวอย่างใส่ลงในแม่พิมพ์โลหะ นำไปอัดด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิกด้วยความดัน 2 ตัน เป็นเวลา 2 นาทีและความดัน 3 ตัน เป็นเวลา 1 นาที จะได้ชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นแผ่นกลม เส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 1.3 เซนติเมตร
4. นำเม็ดที่อัดเรียบร้อยแล้ว วางเรียงในถ้วยอลูมินา โดยกลบด้วยผง  $0.9\text{BaTiO}_3-0.1\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$  เพื่อควบคุมบรรยากาศในการเผา และกลบอีกชั้นด้วยผงอลูมินา เพื่อเพิ่มการกระจายความร้อนเข้าสู่ชิ้นงาน ดังรูปที่ 3.2
5. นำถ้วยอลูมินาที่เรียงชิ้นงานเรียบร้อยแล้ว เข้าเตาเผาเพื่อทำการเผาซินเตอร์ โดยเผาที่อุณหภูมิ 1050 1100 และ 1150 องศาเซลเซียส เพื่อเลือกอุณหภูมิที่ทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นมากที่สุด โดยเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัด PVA ออกไป จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการเผาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังรูป 3.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเผยแพร่ และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งหากนำไปใช้จนถึงอุณหภูมิที่ต้องการเผาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังรูป 3.3



รูป 3.2 การจัดเรียงชั้นงานในถ้าวอลูมินาสำหรับเผาซินเตอร์



รูปที่ 3.3 กราฟแสดงขั้นตอนในการเผาซินเตอร์

3.3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิกในระบบ  $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$  และ ระบบ  $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  โดยการอัดด้วยแรงดันทุกทิศทาง

1. นำผงสารที่เตรียมได้มาชั่งลงบนแผ่นอลูมิเนียมประมาณ 1.2 กรัม
2. นำผงสารมาบดด้วยครกอย่างละเอียด และบดผสมกับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol; PVA) ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ประมาณ 1-2 หยด เพื่อช่วยในการประสานให้ผงเกาะกันได้ดีขึ้น
3. นำผงตัวอย่างใส่ลงในแม่พิมพ์โลหะ นำไปอัดด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิก ด้วยความดัน 2 ตัน เป็นเวลา 2 นาทีและความดัน 3 ตัน เป็นเวลา 1 นาที จะได้ชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นแผ่นกลม เส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 1.3 เซนติเมตร
4. นำเม็ดที่อัดเรียบร้อยแล้ว ไปทำการอัดด้วยแรงดันทุกทิศทาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. นำเม็ดที่อัดเรียบร้อยแล้ว วางเรียงในถ้วยอลูมินา โดยกลบด้วยผง  $0.9\text{BaTiO}_3$ - $0.1\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$  เพื่อควบคุมบรรยากาศในการเผา และกลบอีกชั้นด้วยผงอลูมินา เพื่อเพิ่มการกระจายความร้อนเข้าสู่ชิ้นงาน ดังรูปที่ 3.3
6. นำถ้วยอลูมินาที่เรียงชิ้นงานเรียบร้อยแล้ว เข้าเตาเผาเพื่อทำการเผาซินเตอร์ โดยเผาที่อุณหภูมิ 1050 1100 และ 1150 องศาเซลเซียส เพื่อเลือกอุณหภูมิที่ทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นมากที่สุด โดยเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัด PVA ออกไป จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการเผาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังรูป 3.3

### 3.4 การตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

นำสารตัวอย่างที่ได้จากการเผาแคลไซน์และการเผาซินเตอร์ ไปทำการศึกษาพฤติกรรมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer หรือ XRD) ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยปกติผลึกจะมีลักษณะการเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้นๆ ซึ่งลักษณะการเรียงตัวนี้จะแตกต่างกันไปในผลึกแต่ละชนิด ซึ่งเป็นค่าเฉพาะตัว เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผลึกจะทำให้เกิดการกระเจิงของรังสีเอกซ์จากชุดระนาบเหล่านี้ โดยเป็นไปตามกฎของแบรค (Bragg' law) ซึ่งจะสามารถหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ โดยอาศัยสมการที่ 3.4

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \dots\dots\dots(3.4)$$

- เมื่อ
- d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก hkl
  - $\theta$  คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
  - n คือ เลขจำนวนเต็มใดๆ ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )
  - $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ได้จากเป้าทองแดงมีค่า  $1.54056 \text{ \AA}$

ในงานวิจัยนี้ ได้ใช้สภาวะในการวิเคราะห์ดังนี้

อุณหภูมิในการวิเคราะห์	25°C
มุม $2\theta$ เริ่มต้น – สิ้นสุด	20° - 80°

Step size 0.02°

Time step 1 sec

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์บริการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อมูลที่ได้จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สามารถนำมาใช้หาค่าประกอบทางเคมี หรือ โครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้ นอกจากนี้ยังสามารถทำการคำนวณหาปริมาณของเฟสหลัก ซึ่งมีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์ที่เกิดขึ้นในเชิงเปรียบเทียบกับเฟสแปลกปลอม (Pyrochlore) โดยอาศัยสมการที่ 3.5 [16]

$$\text{ปริมาณของเฟสหลัก (\%wt)} = \frac{I_{\text{perov.}} \times 100}{I_{\text{perov.}} + I_{\text{pero.}}} \quad \dots\dots\dots(3.5)$$

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

### 3.5 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ

#### 3.5.1 การหาค่าความหนาแน่น (Density หรือ $\rho$ )

ทำการหาความหนาแน่นของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีส ที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงที่เกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับน้ำหนักของๆเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการทำโดยนำเซรามิกที่เตรียมได้นำมาต้มในน้ำกลั่น โดยให้น้ำกลั่นท่วมเม็ดเซรามิกเป็นเวลา 5 ชั่วโมงเพื่อให้น้ำเข้าไปแทนที่อากาศที่อยู่ในรูพรุนของเม็ดเซรามิก จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้องแล้วทำการชั่งน้ำหนักเม็ดเซรามิกที่อมน้ำโดยการแทนที่ของน้ำเป็น  $w_1$  จากนั้นนำเม็ดเซรามิกไปอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปชั่งหาน้ำหนักในอากาศเป็น  $w_2$  แล้วจึงทำการคำนวณหาค่าความหนาแน่นดังสมการที่ 3.6 [34]

$$\rho = \frac{w_2 \times \rho_1}{w_2 - w_1} \quad \dots\dots\dots(3.6)$$

เมื่อ  $\rho$  คือ ความหนาแน่นของเซรามิก ( $\text{g/cm}^3$ )  
 $w_1$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งได้ในน้ำ (g)  
 $w_2$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งได้ในอากาศ (g)  
 $\rho_1$  คือ ความหนาแน่นของน้ำ ณ อุณหภูมิที่วัด ( $\text{g/cm}^3$ )

นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ได้จากสมการที่ 3.7 นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\%TD = \frac{\rho}{\rho_{TD}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3.7)$$

เมื่อ %TD คือ เปอร์เซนต์ความหนาแน่นเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี

$\rho$  คือ ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง ( $\text{g/cm}^3$ )

$\rho_{TD}$  คือ ความหนาแน่นของสารตัวอย่างตามทฤษฎี ( $\text{g/cm}^3$ )

### 3.5.2 การหาค่าการหดตัวของเซรามิกหลังการเผาซินเตอร์ (Firing shrinkage)

หลังจากทำการเผาซินเตอร์เซรามิก แล้วนำชิ้นงานมาตรวจวัดการหดตัวของเซรามิกหลังเผาในรูปของการหดตัวเชิงปริมาตร (Volume Shrinkage) โดยคำนวณหาจากปริมาตรของชิ้นงานก่อนและหลังการเผาซินเตอร์โดยอาศัยสมการที่ 3.8

$$V = \pi r^2 \times d \quad \dots\dots\dots(3.8)$$

เมื่อ V คือ ปริมาตรของเม็ดเซรามิก ( $\text{cm}^3$ )

r คือ รัศมีของเม็ดเซรามิก (cm)

d คือ ความหนาของเม็ดเซรามิก (cm)

แล้วจึงนำปริมาตรหลังการเผาซินเตอร์ ( $V_2$ ) มาเปรียบเทียบกับปริมาตรก่อนการเผาซินเตอร์ ( $V_1$ ) เพื่อคำนวณหาร้อยละการหดตัวของเซรามิก โดยอาศัยสมการที่ 3.9

$$s = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3.9)$$

เมื่อ s คือ ร้อยละการหดตัวของเซรามิก

$V_1, V_2$  คือ ปริมาตรก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ ตามลำดับ

## 3.6 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

### 3.6.1 ตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) และค่าตัวประกอบการสูญเสีย

#### ไดอิเล็กทริก (Dielectric loss)

ทำการตรวจวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้เทียบกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและความถี่ โดยนำเซรามิกที่

ต้องการทดสอบมาทำการขีดให้เรียบและขนานกันทั้งสองหน้าโดยใช้กระดาษทรายเบอร์ 600 1000 และ 1200 ตามลำดับ เซรามิกที่ได้มีความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร ทำความ

สะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิกส์เป็นเวลา 10 นาที วัดความหนาและเส้นผ่านศูนย์กลาง แล้วจึงนำมาทำขั้วไฟฟ้า (Electrode) โดยใช้กาวเงินชนิดเผาที่ผิวหน้าของเซรามิกทั้งสองด้านและนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 15 นาที ด้วยอัตราการเพิ่ม/ลดอุณหภูมิ 10°C/min เพื่อให้กาวเงินแห้งและติดกับผิวเซรามิกได้ดีขึ้น จากนั้นนำไปวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR meter ที่ช่วงอุณหภูมิ อุณหภูมิห้องถึง 300°C ที่ความถี่ 10 และ 100 kHz แล้วนำค่าความจุไฟฟ้าที่ได้มา คำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกโดยอาศัยสมการ 3.10

$$\epsilon_r = \frac{dC}{\epsilon_0 A} \quad \dots\dots\dots(3.10)$$

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

### 3.6.2 ตรวจสอบวงฮิสเทอรีซิส

ตรวจสอบวงฮิสเทอรีซิส โดยการนำชิ้นสารตัวอย่างที่ทำขั้วไฟฟ้าแล้วมาวางระหว่างตัวยึดจับ แล้วนำไปแช่ในน้ำมันซิลิโคนของชุดควบคุมความร้อน เปิดสวิทช์ High Voltage Amplifier และโปรแกรมศึกษาวงฮิสเทอรีซิส RT-66 จากเครื่องคอมพิวเตอร์ ได้ ข้อมูลความหนาและพื้นที่ผิวของชิ้นสารตัวอย่างที่ต้องการศึกษา จำนวนเกรนทั้งหมดที่วัดได้ ขนาดเกรนเฉลี่ย ความยาวของเส้นที่พาดผ่านเกรน กำหนดค่าสนามไฟฟ้าสูงสุดที่ 3500 กิโลโวลต์/มิลลิเมตร บันทึกข้อมูลความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้าและโพลาริเซชันที่ได้ลงแผ่นบันทึกข้อมูลแล้วนำไปวิเคราะห์และเขียนเป็นกราฟ

## 3.7 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของผงผลึกและเซรามิก

ทำการศึกษาการพัฒนาการของเกรนและลักษณะพื้นผิวของผงผลึกและเซรามิกบริเวณรอยแตกหักภายในของเซรามิก เพื่อหาความสัมพันธ์กับพฤติกรรมทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope หรือ SEM) โดยการนำเซรามิกมาทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิกส์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำมาอบเพื่อไล่ความชื้นในตู้อบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำผงและเซรามิกไปเคลือบด้วยทองด้วยวิธีการเคลือบ (Sputtering) แล้วนำไปถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยใช้กำลังขยายในช่วง 5,000 -20,000 เท่า

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

การวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมผงผลึกในระบบ BT-BNT-BG และระบบ BT-BNT-BA ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) นำผงผลึกที่ได้ไปทำการเตรียมเซรามิกด้วยเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบทั่วไป และทำการศึกษาหาอัตราส่วนที่ดีที่สุดในการเตรียมเซรามิกให้ได้ความหนาแน่นสูง หลังจากนั้นนำเซรามิกที่ได้ไปตรวจสอบกายภาพโดยวัดความหนาแน่น เปรอร์เซ็นต์การหดตัวและสัมประสิทธิ์การขยายตัว การเปลี่ยนเฟส และสมบัติทางไฟฟ้าต่อไป

#### 4.1 การหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกในระบบ BT-BNT-BG

##### 4.1.1 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก

หลังจากการเตรียมเม็ดเซรามิกเรียบร้อยแล้ว นำเม็ดเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการตรวจวัดความหนาแน่น ( $\rho$ ) โดยการนำเม็ดเซรามิกไปต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นและนำมาวัดน้ำหนัก จากนั้นคำนวณหาความหนาแน่นตามสมการที่ 3.6 และหาเปอร์เซ็นต์การหดตัวของเซรามิก(s) ผลการทดลองที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก BT-BNT-BG

สัดส่วน(x)	อุณหภูมิซินเตอร์(°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	TD(%)	s (%)
0.00	1300	5.9	98.9	14.6
0.02	1300	6.1	96.2	16.1
0.04	1150	5.4	91.8	11.5
0.06	1150	5.8	98.8	16.1
0.08	1050	5.9	98.9	16.9
0.10	1000	6.0	96.0	17.6

จากตารางที่ 4.1 แสดงสมบัติทางกายภาพของเซรามิก 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBG เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิตามตารางข้างต้น แต่ละสัดส่วนจะมีอุณหภูมิซินเตอร์แตกต่างกันซึ่งจะเลือกจากอุณหภูมิที่ทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นมากที่สุด จะเห็นได้ว่าสามารถเตรียมเซรามิก 0.9BT-0.1BNT ให้มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ได้สูงถึง 98.9% อย่างไรก็ตาม เมื่อได้ทำการเจือ BG ลงไปพบว่า เซรามิกที่ได้มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ลดลงเป็นอย่างมาก โดยที่เซรามิก 0.9BT-0.08BNT-0.02BG มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ 96.2% และความหนาแน่นสัมพัทธ์จะลดลงต่ำที่สุดที่

เซรามิก 0.9BT-0.06BNT-0.04BG เป็น 91.8% ความหนาแน่นสัมพัทธ์จะเพิ่มสูงขึ้นสูงสุดที่เซรามิก 0.9BT-0.02BNT-0.08BG เป็น 98.9% และค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ก็จะลดต่ำลงเหลือเพียง 96.0% ที่เซรามิก 0.9BT-0.1BG ทั้งนี้คาดว่าน่าจะเป็นผลมาจากการสลายตัวของสารบางชนิดที่เป็นองค์ประกอบในเซรามิก ส่งผลให้เกิดมีเฟสแปลกปลอมและรูพรุน ทำให้มีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ต่ำ โดยสอดคล้องกับผลของ XRD ที่พบเฟสแปลกปลอมจำนวนมาก



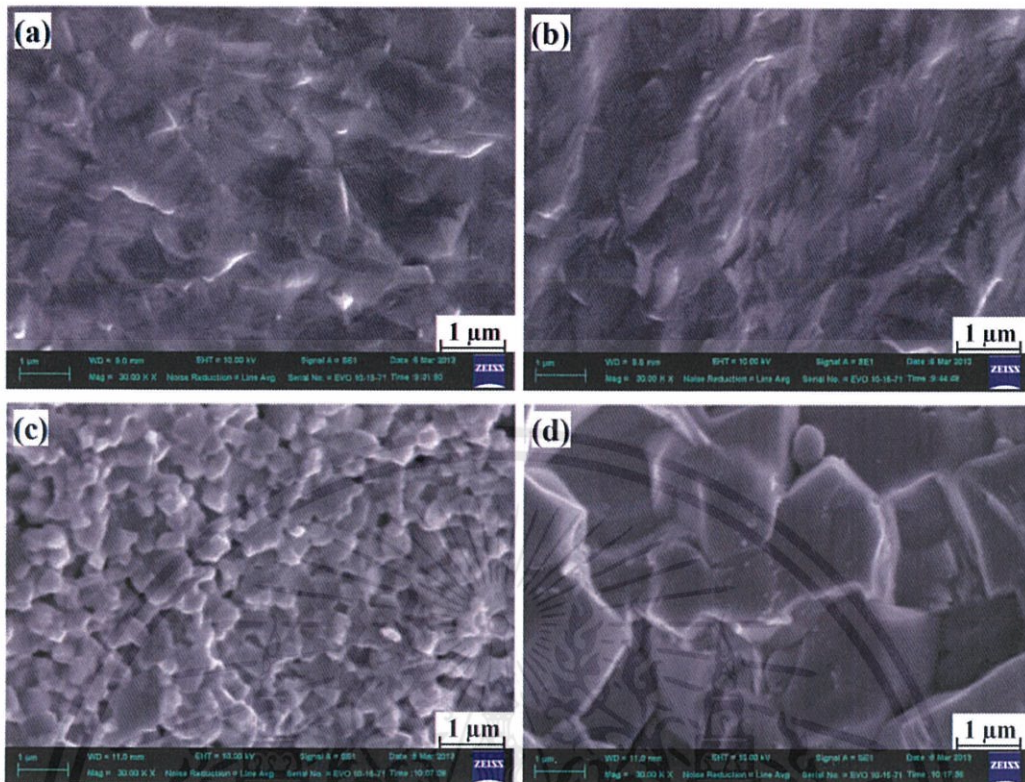
รูปที่ 4.1 ลักษณะของเซรามิก  $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ หลังจากผ่านการเผาซินเตอร์

จากรูป 4.1 จะเห็นได้ว่า เซรามิกแบเรียมไททานเตด-บิสมาท ไซเดียมไททานเตด-บิสมาทเกลด  $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$  ที่เตรียมได้ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบนั้นมีลักษณะเป็นเม็ดกลมแบนที่มีสีขาว สีเหลืองและมีสีเหลืองเข้มขึ้นตามปริมาณสัดส่วน BG ที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการมีปริมาณของบิสมาทออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) ที่มีผงสีเหลืองเพิ่มขึ้น

#### 4.1.2 ผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของเซรามิก

นำเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยการทำการตรวจสอบบริเวณรอยหักของเซรามิกในระบบ  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$  เพื่อคุณลักษณะของเกรน ขนาดของเกรน การเรียงตัวของเกรน ได้ผลแสดงดังรูปที่

4.2



รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$

(a)  $x = 0.00$  (b)  $x = 0.02$  (c)  $x = 0.06$  (d)  $x = 0.10$

จากรูป 4.2 (a) แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคที่ถ่ายบริเวณรอยแตกหักผ่านเกรน (Intragranula) ที่กำลังขยาย 30k ของเม็ดเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$  ของสัดส่วน 0.00 ที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1300^{\circ}\text{C}$  พบว่า โครงสร้างมีความหนาแน่นสูงมาก แทบจะไม่พบรูพรุนภายในโครงสร้าง ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ว่าที่สัดส่วน 0.00 มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุด

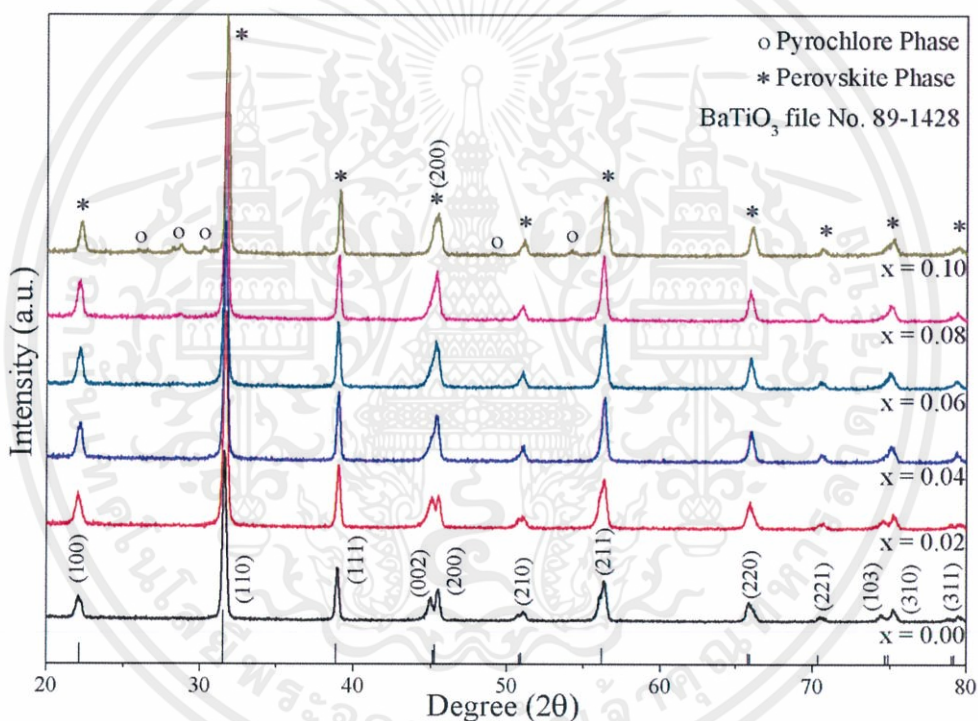
จากรูป 4.2 (b) แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคที่ถ่ายบริเวณรอยแตกหักแบบผ่านเกรน (Intragranula) ที่กำลังขยาย 30k ของเม็ดเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$  ของสัดส่วน 0.02 ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1300^{\circ}\text{C}$  พบว่า โครงสร้างมีความหนาแน่นดี พบรูพรุนเกิดขึ้นในโครงสร้าง แต่มีขนาดเล็กและปริมาณน้อย

จากรูป 4.2 (c) แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคที่ถ่ายบริเวณรอยแตกแบบตามขอบเกรน (Intergranula) ที่กำลังขยาย 30k ของเม็ดเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$  ของสัดส่วน 0.06 ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1150^{\circ}\text{C}$  พบว่า ลักษณะของเกรนมีการเรียงตัวชิดติดกัน เกรนมีขนาดเล็กมีขนาดสม่ำเสมอใกล้เคียงกัน ขนาดของเกรนเฉลี่ย  $1.27 \pm 0.15$  ไมโครเมตร ลักษณะของเกรนมีลักษณะเหมือนกัน นอกจากนี้ยังพบรูพรุนเกิดขึ้นในโครงสร้างเล็กน้อยซึ่งที่มีการนำไปใช้

และจากรูป 4.2 (d) แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคที่ถ่ายบริเวณรอยแตกแบบตามขอบเกรน (Intergranula) ที่กำลังขยาย 30k ของเม็ดเซรามิก 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBG ของสัดส่วน 0.10 ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050°C พบว่า เกรนมีขนาดใหญ่มาก มีการเรียงตัวชิดติดกัน ขนาดของเกรนเฉลี่ย  $1.46 \pm 0.16$  ไมโครเมตร มีปริมาณและขนาดของรูพรุนน้อย นอกจากนี้ยังพบลักษณะของเกรนที่แตกต่างจากเกรนอื่น ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นเกรนของเฟสแปลกปลอม ซึ่งสอดคล้องกับผลการวัด XRD ที่พบพีคของเฟสแปลกปลอมอยู่ด้วย

#### 4.1.3 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของเซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

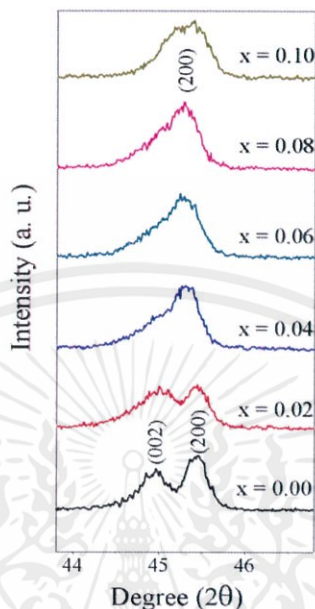
ได้ทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBG

จากรูป 4.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBG พบว่าสามารถเตรียมผงผลึกของ 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBG ได้ เนื่องจากมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 89-1428 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์แบบเตตระโกนอล พบว่าสามารถเตรียมเฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ของเซรามิก BT-BNT-BG ได้สูงสุดที่สัดส่วน  $x = 0.06$  เนื่องจากไม่พบพีคของเฟสแปลกปลอมอื่นๆปรากฏอยู่เลย เมื่อปริมาณ BG เพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วน  $x = 0.08$  และ  $x = 0.10$  จะพบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นเล็กน้อย อย่างไรก็ตามเมื่อทำการเจือ BG เข้าไปในระบบ BT-BNT พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของ

รังสีเอกซ์เปลี่ยนแปลงไป เพื่อให้เห็นความแตกต่างเด่นชัดขึ้น ได้ทำการขยายพิกัดในช่วง  $2\theta$  เท่ากับ 44 - 47 แสดงดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในช่วงระนาบ (200)

จากรูปที่ 4.4 แสดงให้เห็นถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในช่วงระนาบของกลุ่ม (200) สำหรับเซรามิก BT-BNT จะสามารถสังเกตเห็นพีค 2 พีคที่แยกห่างจากกันอย่างชัดเจน คือ  $2\theta$  เท่ากับ 45.448 (ระนาบ 200) และ  $2\theta$  เท่ากับ 44.968 (ระนาบ 002) อย่างไรก็ตามเมื่อทำการเจือ BG เข้าไปที่สัดส่วน  $x = 0.02$  พบว่าพีคทั้งสองเกิดการเลื่อนเข้าหากันและเลื่อนเข้าหากันมากขึ้นตามปริมาณของ BG ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความเป็นเตตระโกนอลของเซรามิกลดลง สำหรับที่สัดส่วน  $x = 0.04$  พบว่าทั้งสองพีคเกิดการรวมกันมีลักษณะเป็นพีคฐานกว้าง (Broad peak) ซึ่งคาดว่าสารน่าจะเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากเตตระโกนอลไปเป็นซูโดคิวบิก

ตารางที่ 4.2 ค่าแลททิซพารามิเตอร์ของเซรามิก BT-BNT-BG

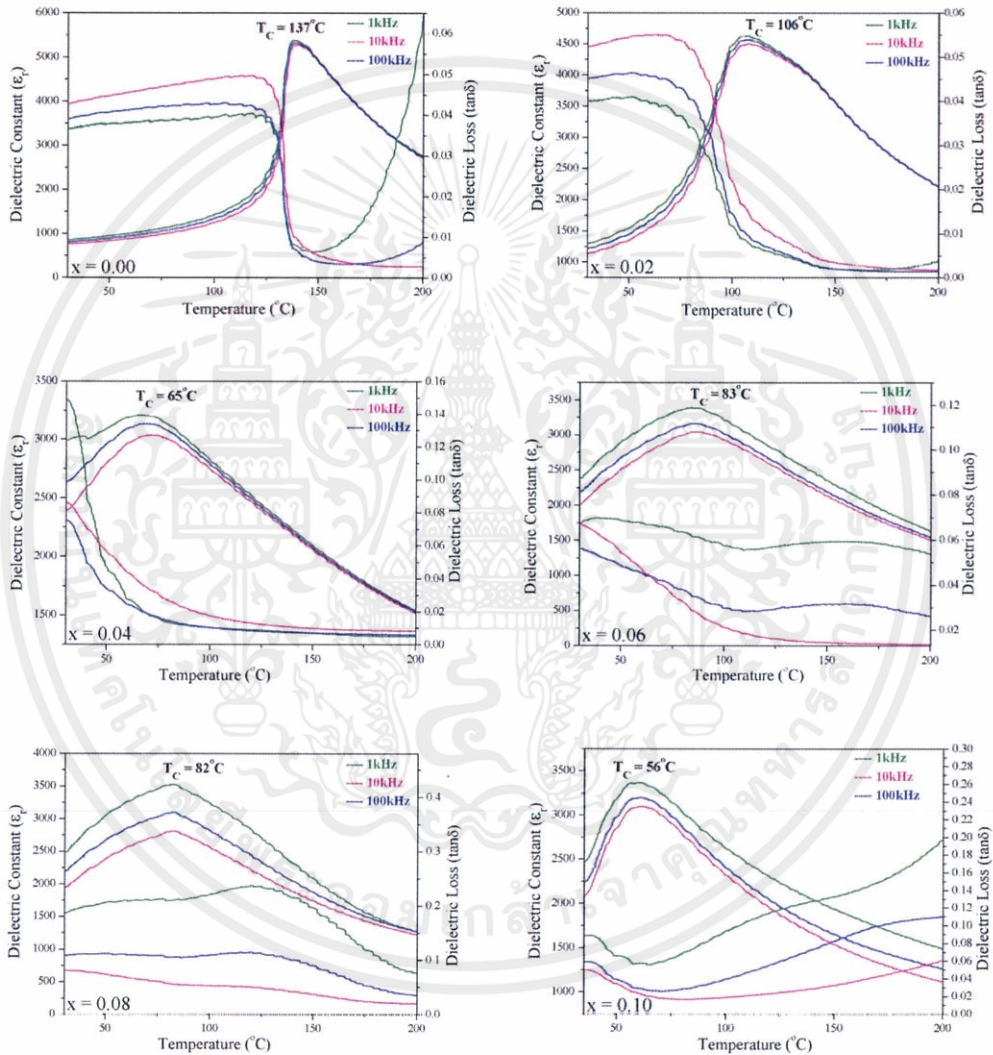
x	a	b	c	c/a	ระบบ
0.00	$3.9935 \pm 0.0003$	$3.9935 \pm 0.0002$	$4.0324 \pm 0.0004$	1.0097	เตตระโกนอล
0.02	$3.9948 \pm 0.0002$	$3.9948 \pm 0.0004$	$4.0193 \pm 0.0003$	1.0067	เตตระโกนอล
0.04	$4.0061 \pm 0.0001$	-	-	1.0000	ซูโดคิวบิก
0.06	$4.0056 \pm 0.0003$	-	-	1.0000	ซูโดคิวบิก
0.08	$4.0058 \pm 0.0004$	-	-	1.0000	ซูโดคิวบิก
0.10	$4.0060 \pm 0.0003$	-	-	1.0000	ซูโดคิวบิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ ใช้งานด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุผลเปลี่ยนเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งหากนำไปใช้

#### 4.1.4 สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BT-BNT-BG

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

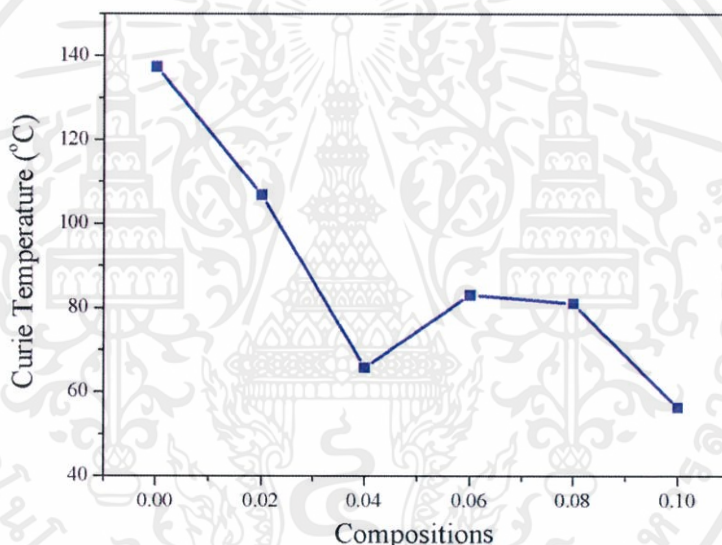
หลังจากเตรียมเม็ดเซรามิกเรียบร้อยแล้ว นำเม็ดเซรามิกมาขัดผิวหน้าทั้งสองด้านของเซรามิกในระบบ  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$  และทาภาวเงิน เพื่อไปวัดค่าไดอิเล็กทริก โดยทำการวัดที่อุณหภูมิห้องและความถี่ 10 และ 100 kHz ได้ผลดังแสดงดังรูป 4.5



รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของสัดส่วนต่างๆของเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารจากรูป 4.5 แสดงค่าไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเม็ดเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$  ของสัดส่วนต่างๆ ที่สัดส่วน 0.00 พบว่าที่อุณหภูมิห้องมีค่า

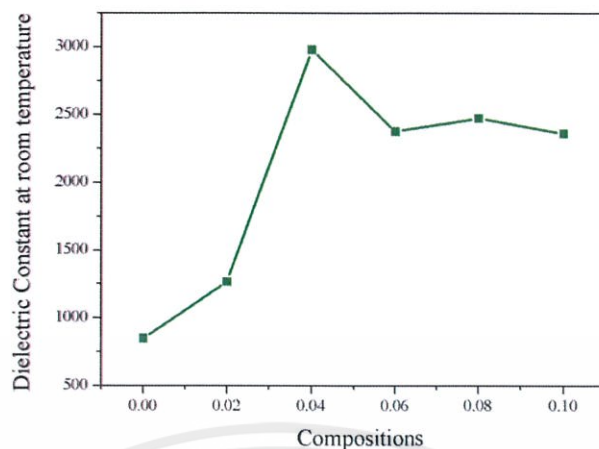
ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 849.6 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเท่ากับ 0.0364 มีค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดเท่ากับ 5367.6 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดเท่ากับ 0.0819 ที่อุณหภูมิเท่ากับ 137.4 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นค่าไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกก็ลดต่ำลง และจากรูปทุกสัดส่วนแสดงให้เห็นอย่างเด่นชัดว่า ลักษณะของพีคมีการเปลี่ยนแปลงไป คือ เป็นพีคฐานกว้าง (Broad peak) มากขึ้น ตามปริมาณของ BG บ่งบอกถึงลักษณะการเปลี่ยนแปลงของเฟสแบบต่อเนื่อง ซึ่งชี้ให้เห็นว่า รูปแบบการเปลี่ยนเฟสมีการเปลี่ยนแปลง ไปเป็นเฟสแบบอันดับที่สอง (Second order phase transition หรือ Diffuse phase transition) ซึ่งเป็นข้อบ่งชี้ว่าเซรามิกแสดงสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ (Relaxor ferroelectric) มากขึ้น อุณหภูมิที่มีค่าไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกสูงสุดคือ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสหรืออุณหภูมิคูรี ( $T_C$ ) นำมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรีกับสัดส่วนของบิสมาทกลแลดดังแสดงในรูป 4.6



รูปที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรีกับสัดส่วนของเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$

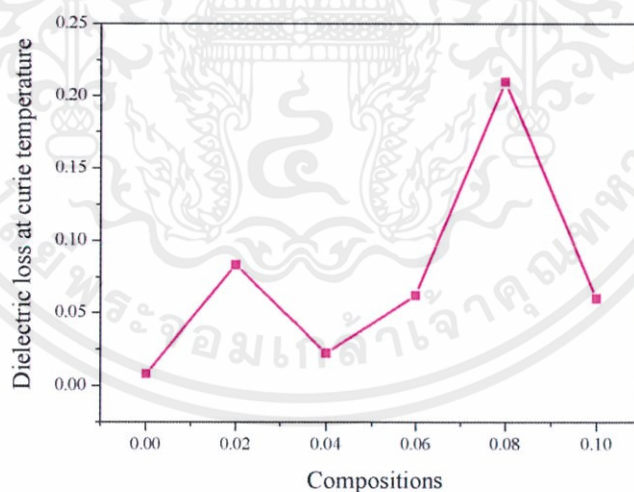
จากรูปที่ 4.6 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าอุณหภูมิคูรีกับสัดส่วนของบิสมาทกลแลดที่ความถี่ 1 Hz จากกราฟจะพบว่าเมื่อสัดส่วนเพิ่มขึ้นทำให้ค่าอุณหภูมิคูรีมีแนวโน้มลดลง ซึ่งช่วงสัดส่วนองค์ประกอบของสารเป็น  $0 \leq x \leq 0.04$  จะมีการเปลี่ยนแปลงค่าอุณหภูมิคูรีเป็นไปในแบบความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งอย่างสมบูรณ์ แต่การเจือ BG มีผลทำให้อุณหภูมิคูรีลดลง ซึ่งไม่ตรงกับที่คาดการณ์ว่าเมื่อทำการเจือ BG ลงไปใน BT-BNT จะทำให้อุณหภูมิคูรีมีค่าสูงขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะในรูปแบบใดก็ตาม หากพบเห็นให้ติดต่อแจ้งเบาะแสและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้ (0.1-x)BNT-xBG แสดงดังรูป 4.7



รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องกับสัดส่วนต่างๆ ของเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$

จากรูป 4.7 แสดงให้เห็นว่า ในช่วงสัดส่วนองค์ประกอบของสารเป็น  $0 \leq x \leq 0.02$  จะมีการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในช่วงแคบๆ เมื่อสัดส่วนของ BG เพิ่มขึ้นเป็น 0.04 พบว่า มีค่าพุ่งสูงขึ้นถึง 2978.4 ทั้งนี้จะเกิดจากเซรามิกเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในช่วงสัดส่วนองค์ประกอบของสารนี้ ซึ่งสอดคล้องกับผลการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งพบว่าเป็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากเตตระโกนอลไปเป็นซูโดคิวบิก

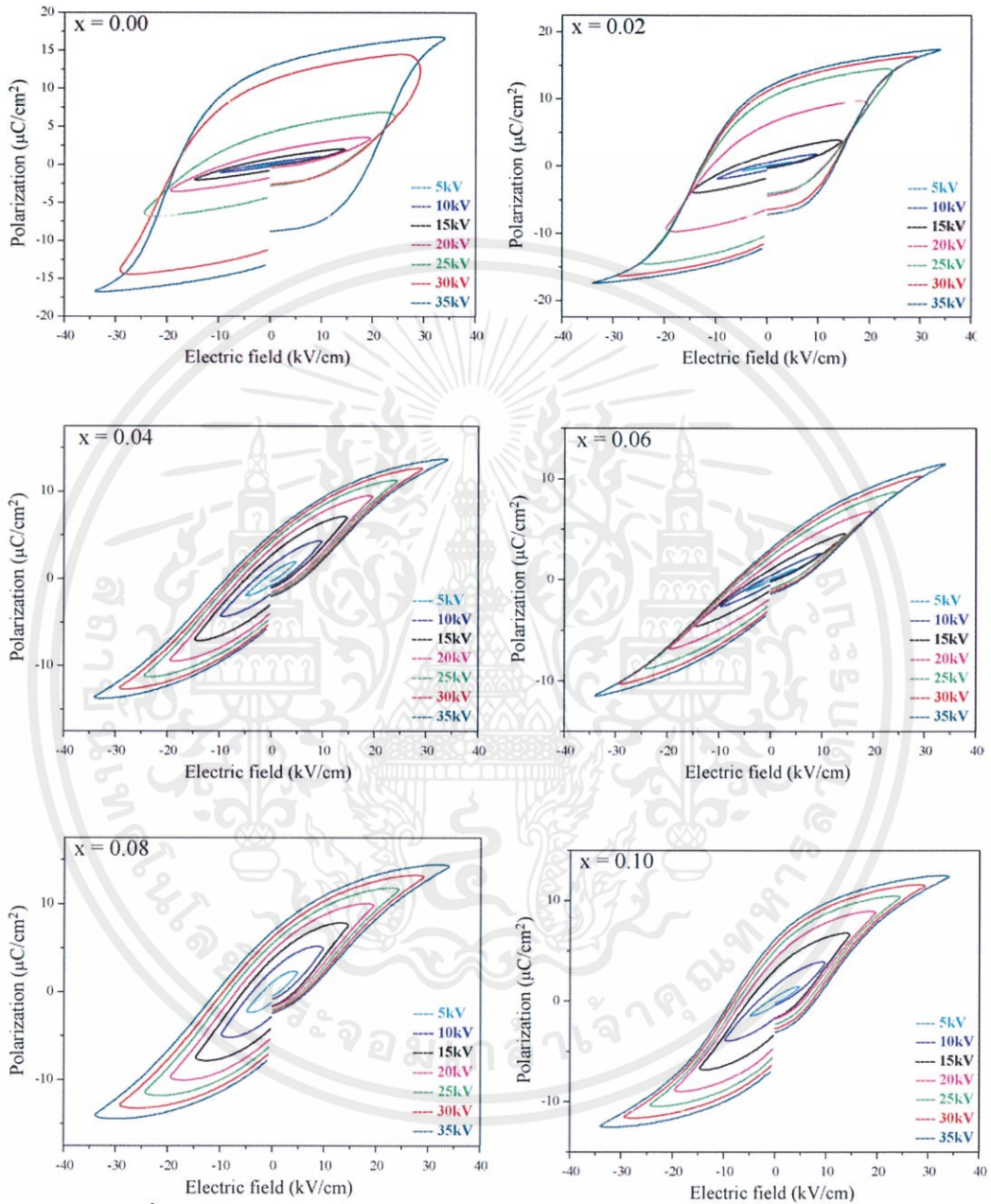


รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับสัดส่วนของเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$

จากรูป 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับสัดส่วนของบิสมัท แกกเลดที่ความถี่ 1 kHz จากกราฟจะพบว่าเมื่อสัดส่วนของบิสมัทแกกเลดเพิ่มขึ้นทำให้ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นแบบไม่มีนัยสำคัญ

#### 4.1.4.2 ผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

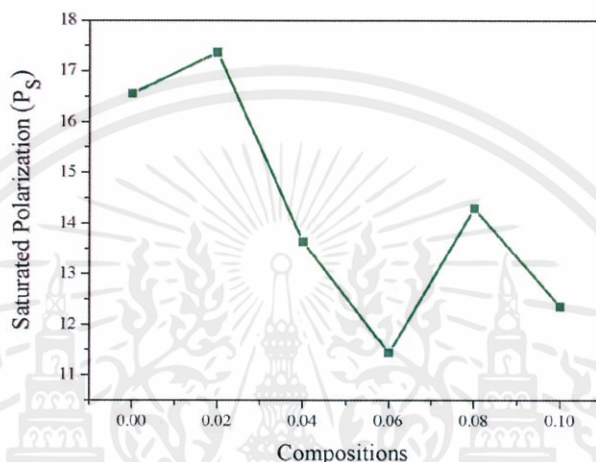
จากผลการศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูป 4.9



รูปที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันกับค่าสนามไฟฟ้าที่สัดส่วนต่างๆของเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$

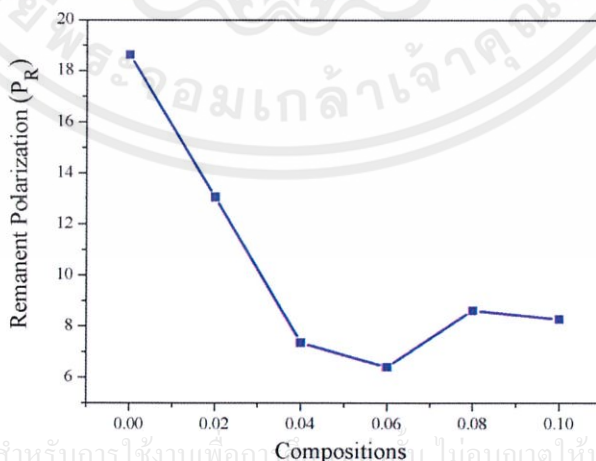
เอกสารนี้เป็นเอกสารจากรูป 4.9 แสดงค่าโพลาริเซชันเทียบกับค่าสนามไฟฟ้าของเซรามิกระบบ  $0.9\text{BT}$ -การค่า  $(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$  ของสัดส่วน 0.00 พบว่าเมื่อให้สนามไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นค่าโพลาริเซชันก็จะ

สูงขึ้น อัตราการการเพิ่มของค่าโพลาริเซชันลดลง เมื่อสารเริ่มอิ่มตัว เมื่อให้สนามค่าสนามไฟฟ้าจนถึง 35 kV/cm จะพบว่าเซรามิก BT-BNT-BG นั้นมีค่าโพลาริเซชันสูงสุด( $P_s$ ) เท่ากับ 16.5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  และเมื่อเราลดสนามไฟฟ้า อัตราการลดลงของค่าโพลาริเซชันจะต่างไปจากเดิมจนเมื่อค่าสนามไฟฟ้าเท่ากับศูนย์จะพบว่าเซรามิก BT-BNT-BG มีค่าโพลาริเซชันที่หลงเหลือ( $P_r$ ) 18.6  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  และเมื่อให้สนามไฟฟ้ามีทิศตรงข้ามจะพบว่าค่าโพลาริเซชันจะค่อยๆลดลงจนกระทั่งเท่ากับศูนย์ จะมีค่าสนามลบค่าโพลาริเซชัน ( $E_c$ ) เท่ากับ 10.8 kV/cm



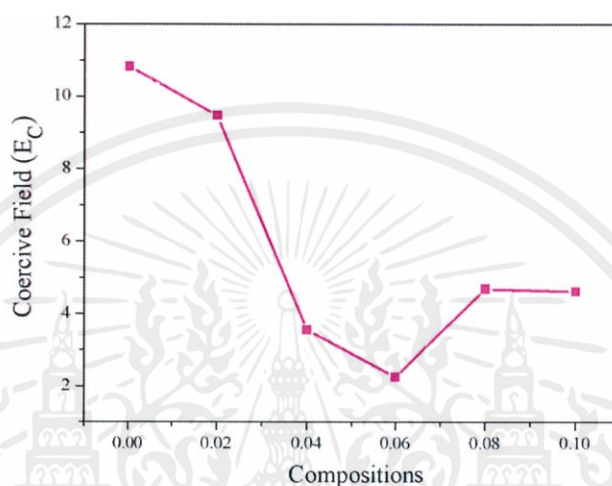
รูปที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันสูงสุดกับสัดส่วนของเซรามิก 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBG

จากรูป 4.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันสูงสุดกับสัดส่วนของบิสมัทเกล็ด จากกราฟพบว่าเมื่อสัดส่วนของบิสมัทเกล็ดเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าโพลาริเซชันสูงสุดมีแนวโน้มลดลง ซึ่งในช่วง  $0 \leq x \leq 0.02$  ค่าโพลาริเซชันสูงสุดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและลดลงที่สัดส่วน  $x = 0.04$  ซึ่งคาดว่าจะเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเตตระโกนอลเป็นซูโดคิวบิก



รูปที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันคงค้างกับสัดส่วนของเซรามิก 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBG

จากรูป 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันคงค้างกับสัดส่วนของบิสมีท แกลเลต จากกราฟพบว่าเมื่อสัดส่วนของบิสมีทแกลเลตเพิ่มขึ้นทำให้ค่าโพลาริเซชันคงค้างมีแนวโน้มลดลง ซึ่งช่วงสัดส่วนองค์ประกอบของสารเป็น  $0 \leq x \leq 0.04$  จะมีการเปลี่ยนแปลงค่าโพลาริเซชันคงค้างเป็นไปในแบบความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งอย่างสมบูรณ์



รูปที่ 4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสนามลบค้างโพลาริเซชันกับสัดส่วนของเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BG}$

จากรูป 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสนามลบค้างโพลาริเซชันกับสัดส่วนของบิสมีทแกลเลต จากกราฟพบว่าเมื่อสัดส่วนของบิสมีทแกลเลตเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าโพลาริเซชันสูงสุดมีแนวโน้มลดลง

## 4.2 การหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกในระบบ BT-BNT-BA

### 4.2.1 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก

ตารางที่ 4.3 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก BT-BNT-BA

สัดส่วน(x)	อุณหภูมิซินเตอร์( $^{\circ}\text{C}$ )	$\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	TD (%)	s (%)
0.00	1250	5.9	98.3	13.8
0.02	1250	5.7	94.3	14.2
0.04	1250	5.4	88.6	12.3
0.06	1250	5.8	94.5	15.7
0.08	1250	5.5	88.9	13.8
0.10	1250	7.4	84.1	15.3

จากตารางที่ 4.3 แสดงสมบัติทางกายภาพของเซรามิก  $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BA}$  เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิเท่ากันที่  $1250^\circ\text{C}$  จะเห็นได้ว่าสามารถเตรียมเซรามิก  $0.9\text{BaTiO}_3-0.1\text{BNT}$  ให้มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ได้สูงถึง 98.3% อย่างไรก็ตามเมื่อได้ทำการเจือ BA ลงไป พบว่าเซรามิกที่ได้มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ลดลงเป็นอย่างมากตามปริมาณการเจือ BA ที่เพิ่มขึ้น โดยความหนาแน่นสัมพัทธ์จะลดลงต่ำที่สุดที่เซรามิก  $0.9\text{BaTiO}_3-0.1\text{BA}$  เป็น 84.1% ทั้งนี้คาดว่าน่าจะเป็นผลมาจากการสลายตัวของสารบางชนิดที่เป็นองค์ประกอบในเซรามิก ส่งผลให้เกิดมีเฟสแปลกปลอมและรูพรุน ทำให้มีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ต่ำ โดยสอดคล้องกับผลของ XRD ที่พบเฟสแปลกปลอมจำนวนมาก



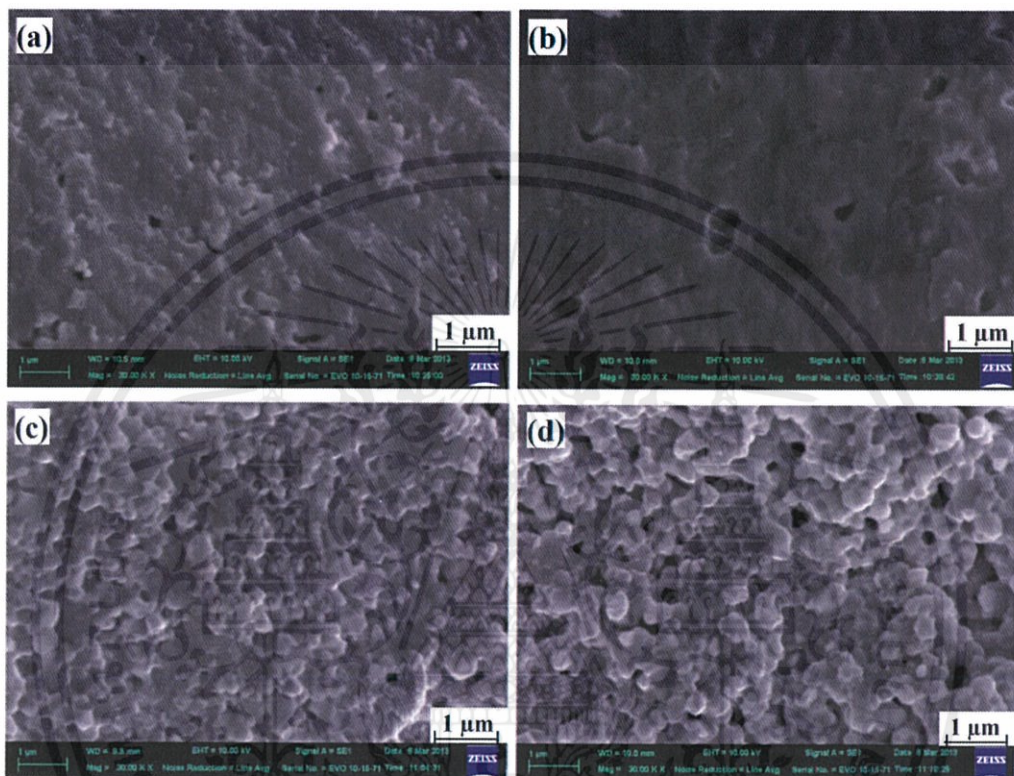
รูปที่ 4.13 ลักษณะของเซรามิก  $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ หลังจากผ่านการเผาซินเตอร์

จากรูป 4.13 จะเห็นได้ว่าเซรามิกแบเรียมไททานต-บิสมาทโซเดียมไททานต-บิสมาทลูมินต  $0.9\text{BaTiO}_3-(0.1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ที่เตรียมได้ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบนั้น มีลักษณะเป็นเม็ดกลมแบนที่มีสีเหลืองและมีสีเหลืองเข้มขึ้นตามปริมาณสัดส่วน BA ที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการมีปริมาณของบิสมาทออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) ที่มีผลสีเหลืองเพิ่มขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.2 ผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของเซรามิก

นำเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(SEM) โดยการทำการตรวจสอบบริเวณรอยหักของเซรามิกในระบบ BT-BNT-BA เพื่อดูลักษณะของเกรน ขนาดของเกรน การเรียงตัวของเกรนได้ผลดังแสดงดังรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BA}$   
 $x = 0.00$  (b)  $x = 0.02$  (c)  $x = 0.06$  (d)  $x = 0.10$

จากรูป 4.14 (a) แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคที่ถ่ายบริเวณรอยแตกหักแบบผ่าเกรน (Intragranula) ที่กำลังขยาย 30k ของเม็ดเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BA}$  ของสัดส่วน 0.00 ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1250^{\circ}\text{C}$  พบว่า โครงสร้างมีความหนาแน่นสูงเมื่อเทียบกับสัดส่วนอื่นๆ พบรูพรุนเกิดขึ้นในโครงสร้างมีทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่ปริมาณน้อย ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่มีค่าสูงที่สุด

จากรูป 4.14 (b) แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคที่ถ่ายบริเวณรอยแตกหักผ่าเกรน (Intragranula) ที่กำลังขยาย 30k ของเม็ดเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BA}$  ของสัดส่วน 0.02 ที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1250^{\circ}\text{C}$  พบว่า โครงสร้างมีความหนาแน่นต่ำ พบรูพรุนเกิดขึ้นในโครงสร้างมีทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่ปริมาณมาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารต้นฉบับที่จัดทำขึ้นเพื่อการนำเสนอในเวทีวิชาการเท่านั้น ไม่สามารถนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

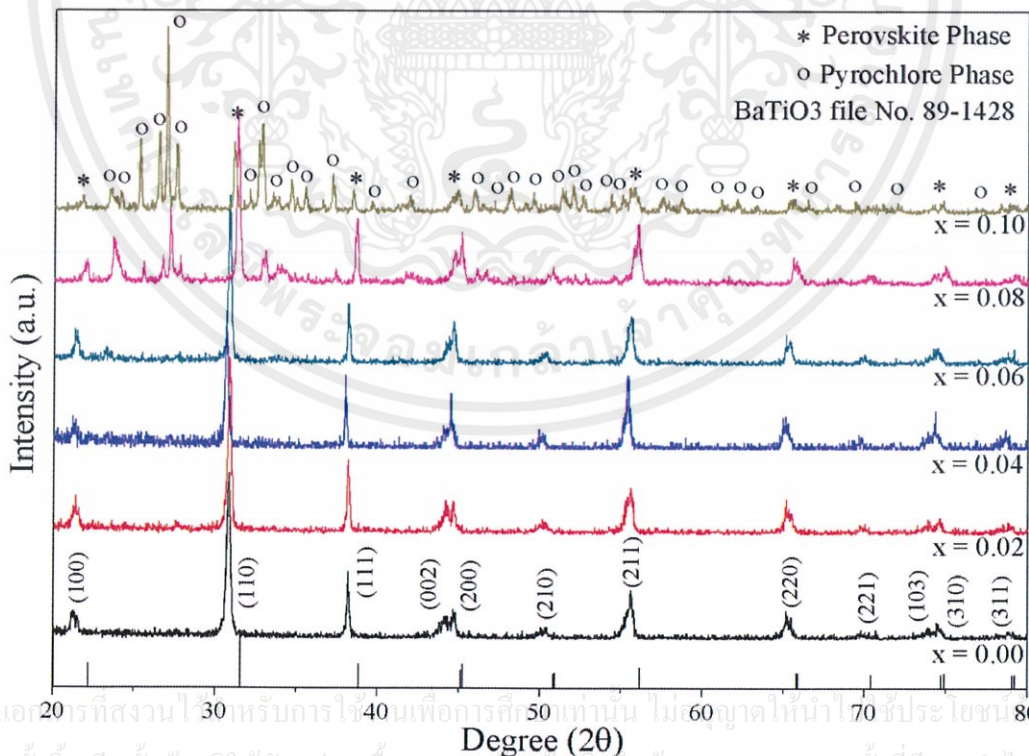
จากรูป 4.14 (c) แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคที่ถ่ายบริเวณรอยแตกแบบตามขอบเกรน (Intergranula) ที่กำลังขยาย 30k ของเม็ดเซรามิก 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBA ของสัดส่วน 0.06 ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250°C พบว่า ลักษณะของเกรนมีการเรียงตัวชิดติดกัน เกรนมีขนาดเล็กมีขนาดสม่ำเสมอใกล้เคียงกัน ขนาดของเกรนเฉลี่ย  $1.28 \pm 0.18$  ไมโครเมตร ลักษณะของเกรนมีลักษณะเหมือนกัน และพบรูพรุนเกิดขึ้นในโครงสร้างทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่ปริมาณมาก

และจากรูป 4.14 (d) แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคที่ถ่ายบริเวณรอยแตกแบบตามขอบเกรน (Intergranula) ที่กำลังขยาย 30k ของเม็ดเซรามิก 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBA ของสัดส่วน 0.10 ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250°C พบว่า เกรนมีขนาดเล็ก มีการเรียงตัวชิดติดกัน ขนาดของเกรนเฉลี่ย  $1.16 \pm 0.23$  ไมโครเมตร และพบรูพรุนเกิดขึ้นในโครงสร้างทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่ปริมาณมาก นอกจากนี้ยังพบลักษณะของเกรนที่แตกต่างจากเกรนอื่น ซึ่งคาดว่าจะจะเป็นเกรนของเฟสแปลกปลอม ซึ่งสอดคล้องกับผลการวัด XRD ที่พบพีคของเฟสแปลกปลอมอยู่ด้วย

#### 4.2.3 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของเซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

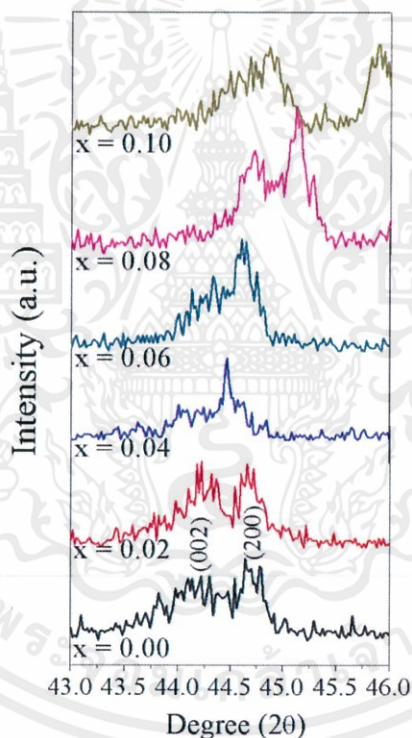
ได้ทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ พบว่าได้ผลแสดงดังรูปที่

4.15



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการศึกษาเท่านั้น ไม่ควรเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตให้ทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงแหล่งของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้  
รูปที่ 4.15 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBA

จากรูป 4.15 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBA พบว่าสามารถเตรียมผงผลึกของ 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBA ได้ เนื่องจากมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับเพิ่มข้อมูล JCPDS หมายเลข 89-1428 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์แบบเตตระโกนอล พบว่าสามารถเตรียมเฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ของเซรามิก BT-BNT-BA ได้สูงสุดที่สัดส่วน  $x = 0.04$  เนื่องจากไม่พบฟีกของเฟสแปลกปลอมอื่นๆปรากฏอยู่เลย เมื่อปริมาณ BA เพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วน  $x = 0.06$  และ  $x = 0.08$  จะพบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น และที่  $x = 0.10$  จะพบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นเป็นเฟสหลักและเพอโรฟสไกต์เป็นเฟสรอง อย่างไรก็ตามเมื่อทำการเจือ BA เข้าไปในระบบ BT-BNT พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เปลี่ยนแปลงไป เพื่อให้เห็นความแตกต่างเด่นชัดขึ้นได้ทำการขยายฟีกในช่วง  $2\theta$  เท่ากับ 44 - 46 แสดงดังรูปที่ 4.16



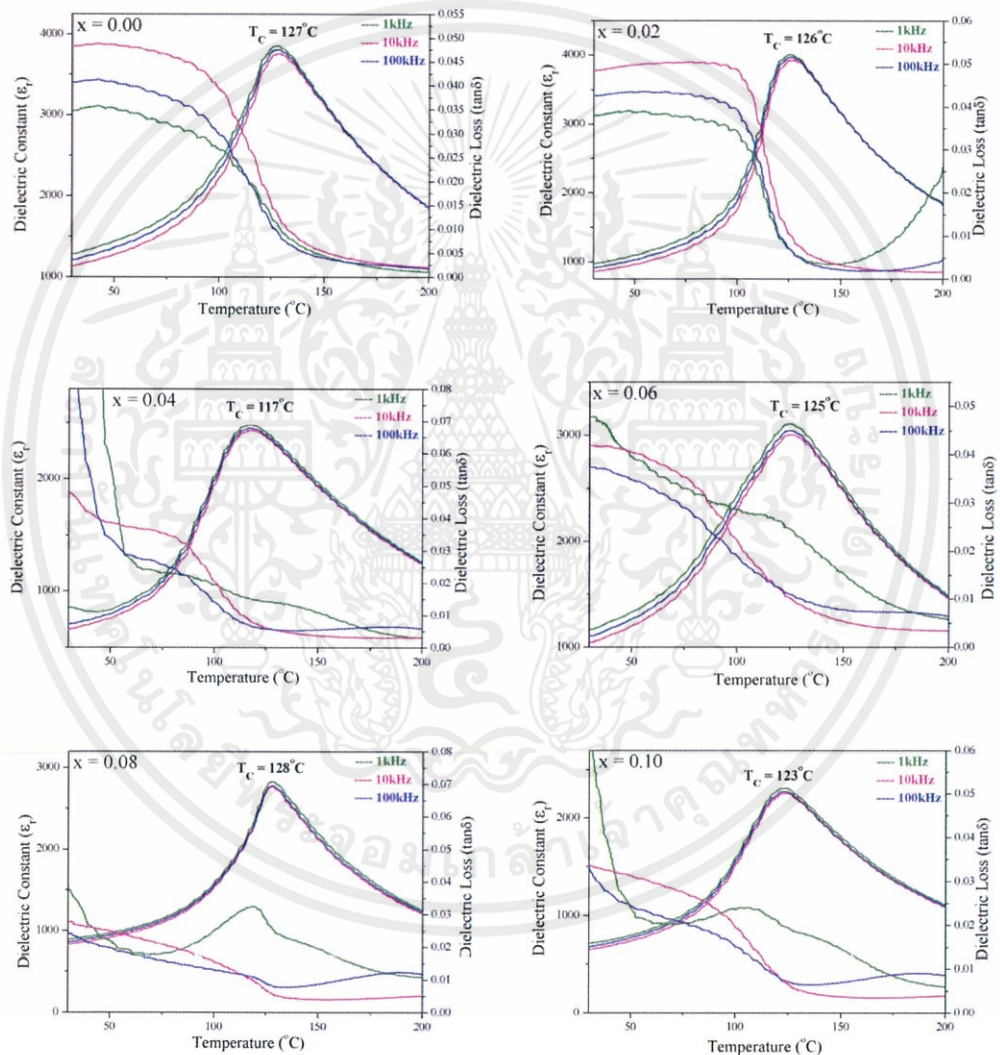
รูปที่ 4.16 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในช่วงระนาบ (200)

จากรูป 4.16 เราจะเห็นรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในช่วงระนาบของกลุ่ม (200) สำหรับเซรามิก BT-BNT จะสามารถสังเกตเห็นฟีกสองฟีกที่แยกห่างจากกันอย่างชัดเจนคือ  $2\theta$  เท่ากับ 44.3 (ระนาบ 200) และ  $2\theta$  เท่ากับ 44.64 (ระนาบ 002) และเมื่อทำการเจือ BA เข้าไปก็ยังคงพบฟีกของระนาบกลุ่ม 200 แยกห่างกันอยู่ดี ทำให้รู้ว่าไม่มีการเปลี่ยนเฟสใดๆเกิดขึ้นก็ยังคงเป็นเตตระโกนอลอยู่เช่นเดิม

## 4.2.4 สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BT-BNT-BA

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

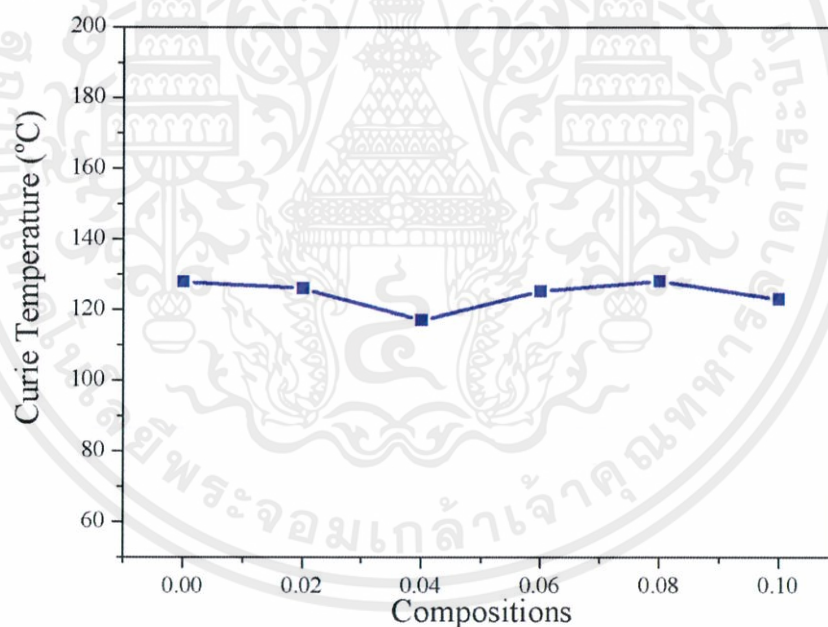
หลังจากเตรียมเม็ดเซรามิกเรียบร้อยแล้ว นำเม็ดเซรามิกมาขัดผิวหน้าทั้งสองด้านของเซรามิกในระบบ  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BA}$  และตากาเวิน เพื่อไปวัดค่าไดอิเล็กทริก โดยทำการวัดที่อุณหภูมิห้องและความถี่ 10 และ 100 kHz ได้ผลดังแสดงดังรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของสัดส่วนต่างๆของเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BA}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

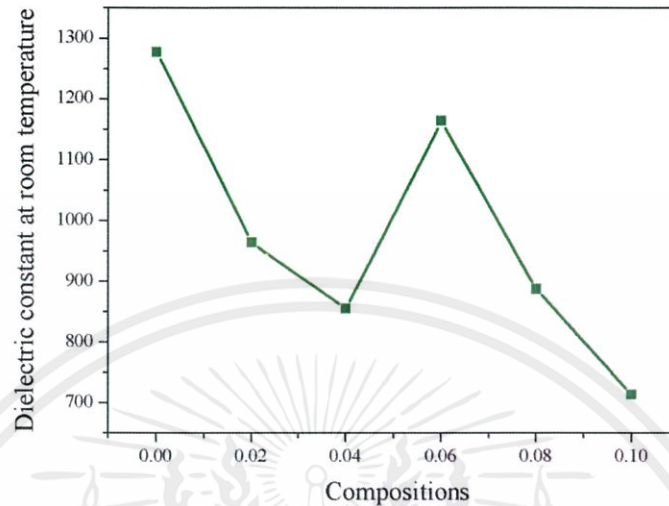
จากรูป 4.17 แสดงค่าไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเม็ดเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BA}$  ของสัดส่วนต่างๆ ที่สัดส่วน 0.00 พบว่าที่อุณหภูมิห้องมีค่าไดอิเล็กทริกเท่ากับ 1277.6 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเท่ากับ 0.0347 มีค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดเท่ากับ 3859.9 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดเท่ากับ 0.0111 ที่อุณหภูมิเท่ากับ 127.9 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นค่าไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกก็ลดต่ำลง และจากรูปทุกสัดส่วนแสดงให้เห็นอย่างเด่นชัดว่า ลักษณะของพีคมีการเปลี่ยนแปลงไป คือ เป็นพีคฐานกว้าง (Broad peak) มากขึ้น ตามปริมาณของ BG บ่งบอกถึงลักษณะการเปลี่ยนแปลงของเฟสแบบต่อเนื่อง ซึ่งชี้ให้เห็นว่า รูปแบบการเปลี่ยนเฟสมีการเปลี่ยนแปลงไปเป็นเฟสแบบอันดับที่สอง (Second order phase transition หรือ Diffuse phase transition) ซึ่งเป็นข้อบ่งชี้ว่าเซรามิกแสดงสมบัติของสารเฟอโรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ (Relaxor ferroelectric) มากขึ้น อุณหภูมิที่มีค่าไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกสูงสุด คือ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสหรืออุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) นำมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรีกับสัดส่วนของบิสมาทเกลสเลดดังแสดงในรูป 4.18



รูปที่ 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรีกับสัดส่วนของเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BA}$

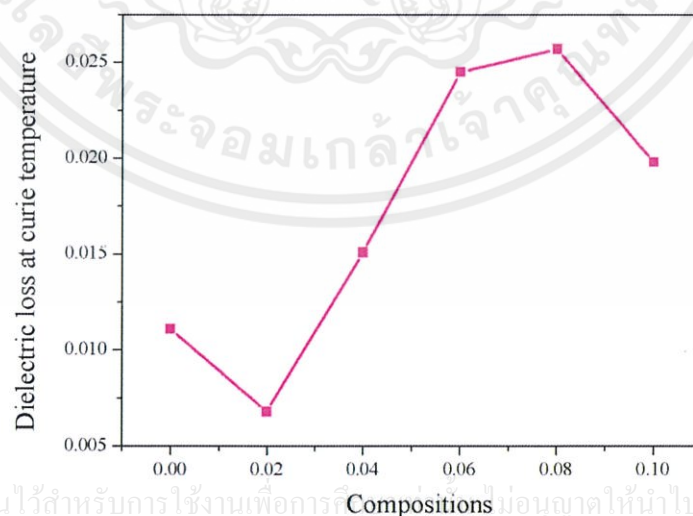
จากรูปที่ 4.18 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าอุณหภูมิคูรีกับสัดส่วนของบิสมาททอลูมิเนตที่ความถี่ 1 Hz จากกราฟจะพบว่าเมื่อสัดส่วนเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าอุณหภูมิคูรีมีแนวโน้มใกล้เคียงกัน ซึ่งทำให้ทราบว่า การเจือ BA เข้าไปในระบบ BT-BNT ไม่มีนัยสำคัญกับอุณหภูมิคูรี

เมื่อทำการวัดค่าไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องที่ความถี่ 1 kHz ของเซรามิกในระบบ  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BA}$  แสดงดังรูป 4.19



รูปที่ 4.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องกับสัดส่วนต่างๆ ของเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BA}$

จากรูป 4.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าไดอิเล็กทริกกับสัดส่วนของบิสมัทอลูมินเนต จากกราฟพบว่า ในช่วงขององค์ประกอบของสารเป็น  $0 \leq x \leq 0.04$  ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีค่าลดลง เมื่อสัดส่วนของ BA เพิ่มขึ้นเป็น 0.06 พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มสูงขึ้นเป็น 1164.1 ทั้งนี้ น่าจะเกิดจากเซรามิกเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในช่วงสัดส่วนองค์ประกอบของสารนี้ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเคี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งพบว่ามีเฟสแปลกพลอมเกิดขึ้นที่สัดส่วน  $x = 0.06$

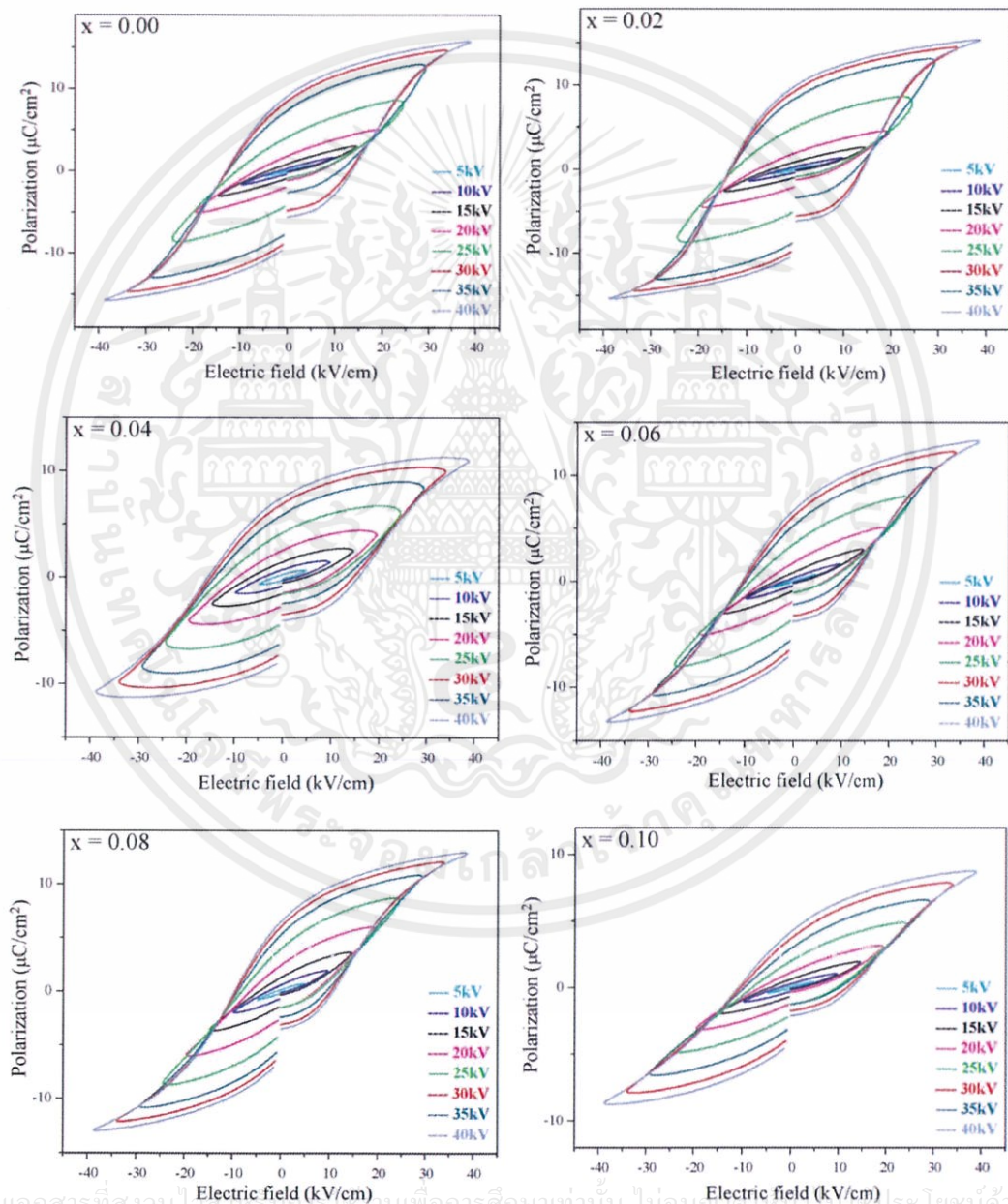


รูปที่ 4.20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับสัดส่วนของเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BA}$

จากรูป 4.20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับสัดส่วนของ บิสมัทลูมินิตที่ความถี่ 1 kHz จากกราฟจะพบว่าเมื่อสัดส่วนของบิสมัทลูมินิตเพิ่มขึ้นทำให้ค่า การสูญเสียไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

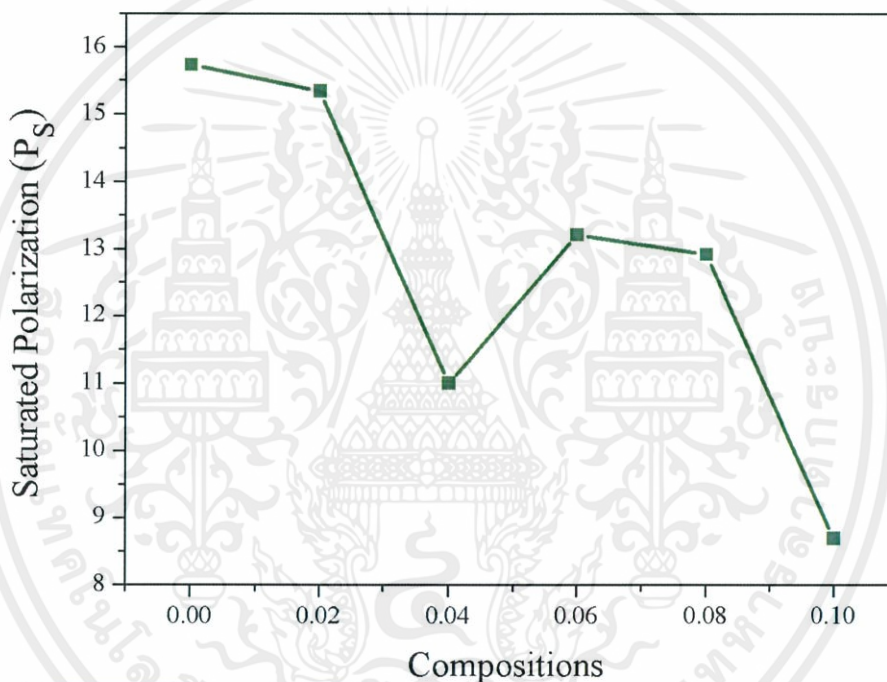
#### 4.2.4.2 ผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

จากผลการศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูป 4.21



รูปที่ 4.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันกับค่าสนามไฟฟ้า ที่สัดส่วนต่างๆของเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BA}$

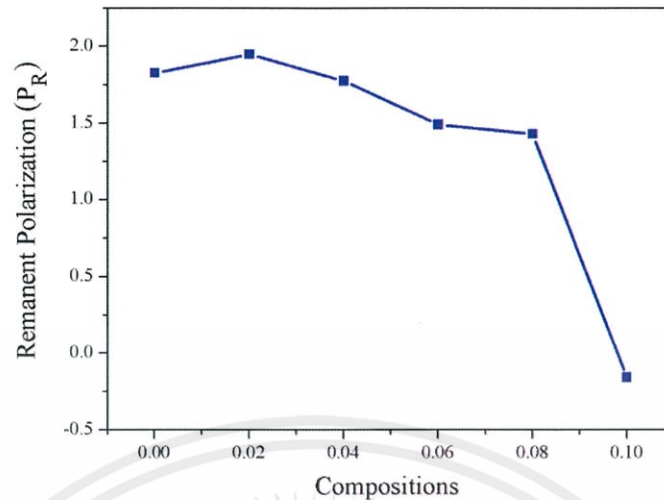
จากรูป 4.21 แสดงค่าโพลาริเซชันเทียบกับค่าสนามไฟฟ้าของเซรามิกระบบ 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBA ของสัดส่วน 0.00 พบว่า เมื่อเราให้สนามไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้น ค่าโพลาริเซชันก็จะสูงขึ้น อัตราการการเพิ่มของค่าโพลาริเซชันลดลงเมื่อสารเริ่มอิ่มตัว เราให้สนามค่าสนามไฟฟ้าจนถึง 40 kV/cm จะพบว่าเซรามิก BT-BNT-BA นั้นมีค่าโพลาริเซชันสูงสุด( $P_S$ ) เท่ากับ 15.7  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  และเมื่อเราลดสนามไฟฟ้า อัตราการลดลงของค่าโพลาริเซชันจะต่างไปจากเดิม จนเมื่อค่าสนามไฟฟ้าเท่ากับศูนย์ จะพบว่า เซรามิก BT-BNT-BA มีค่าโพลาริเซชันที่หลงเหลือ( $P_R$ ) 1.82  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  และเมื่อให้สนามไฟฟ้ามีทิศตรงข้ามจะพบว่าโพลาริเซชันจะค่อยๆลดลงจนกระทั่งเท่ากับศูนย์ จะมีค่าสนามลบตั้งโพลาริเซชัน ( $E_C$ ) เท่ากับ 0.2762 kV/cm



รูปที่ 4.22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันสูงสุดกับสัดส่วนของเซรามิก 0.9BT-(0.1-x)BNT-xBA

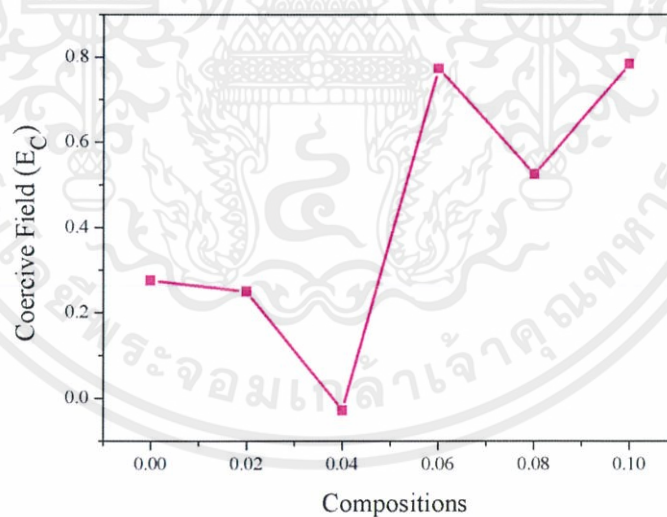
จากรูป 4.22 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันสูงสุดกับสัดส่วนของบิสมาทอลูมินเนต จากกราฟพบว่าเมื่อสัดส่วนของบิสมาทเทลเลดเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าโพลาริเซชันสูงสุดมีแนวโน้มลดลง ซึ่งในช่วง  $0 \leq x \leq 0.04$  ค่าโพลาริเซชันสูงสุดมีแนวโน้มลดลงและเพิ่มขึ้นที่สัดส่วน  $x = 0.06$  ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นผลมาจากการมีเฟสแปลกปลอมเริ่มเกิดขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชันคงค้างกับสัดส่วนของเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BA}$

จากรูป 4.23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชันคงค้างกับสัดส่วนของ บิสมัททอลูมิเนต จากกราฟพบว่าเมื่อสัดส่วนของบิสมัททอลูมิเนตเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าโพลาไรเซชันคง ค้างมีแนวโน้มลดลง ซึ่งจะลดลงต่ำสุดที่สัดส่วน  $x = 0.10$  ซึ่งคาดว่าน่าจะมีผลมาจากภายใน โครงสร้างมีเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นเป็นเฟสหลักและเฟสเพอรอฟสไกต์เป็นเฟสรอง



รูปที่ 4.24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสนามลบล้างโพลาไรเซชันกับสัดส่วน ของเซรามิก  $0.9\text{BT}-(0.1-x)\text{BNT}-x\text{BA}$

จากรูป 4.24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสนามลบล้างโพลาไรเซชันกับสัดส่วนของ อีแกนารีเป็น บิสมัททอลูมิเนต จากกราฟพบว่าเมื่อสัดส่วนของบิสมัททอลูมิเนตเพิ่มขึ้น ในช่วง  $0 \leq x \leq 0.04$  การค้า ไม่ว่าจะกรณีใด ค่าสนามลบล้างโพลาไรเซชันมีแนวโน้มลดลงและเพิ่มขึ้นที่สัดส่วน  $x = 0.06$  ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็น ผลมาจากการมีเฟสแปลกปลอมเริ่มเกิดขึ้น

## บทที่ 5

### สรุปผลและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผล

จากการศึกษาเซรามิกในระบบ  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{Bi}(M')\text{O}_3$  เมื่อ  $M'$  คือ Ga และ Al ที่สัดส่วน  $x$  ในช่วง 0.00 ถึง 0.10 สามารถสรุปได้ดังนี้

##### 5.1.1 การหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกในระบบ $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$

1) สามารถเตรียมเฟสเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ของเซรามิก  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$  ได้สูงสุดถึง 6% โมลของ  $\text{BiGaO}_3$  ที่เจือเข้าไป

2) จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพ(ความหนาแน่นและเปอร์เซ็นต์การหดตัว) ของเซรามิก  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$  พบว่าสามารถเตรียมเซรามิกให้มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ได้มากกว่าร้อยละ 95 % ยังพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาซินเตอร์ลดต่ำลงตามปริมาณ  $\text{BiGaO}_3$  ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งมีประโยชน์ในแง่ของการลดพลังงานทำให้สามารถลดต้นทุนในการผลิตลงได้

3) การศึกษาทางสัณฐานของเซรามิก  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$  พบว่าที่สัดส่วน 0.02 โครงร่างมีความหนาแน่นสูงมาก แทบจะไม่มีรูพรุนเลย สำหรับที่สัดส่วน 0.10 พบว่าเกรนมีขนาดใหญ่มาก มีปริมาณและขนาดของรูพรุนเล็กน้อยและยังพบเฟสไพโรคลอกระจายอยู่ในโครงสร้างซึ่งมีขนาดของเกรนที่พบมีความแตกต่างกันมาก

4) จากการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$  พบว่าที่สัดส่วน  $0 \leq x \leq 0.02$  เซรามิกจะมีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอลและเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นซูโดคิวบิกในช่วงสัดส่วน  $0.04 \leq x \leq 0.10$  อย่างไรก็ตามที่สัดส่วน 0.08 พบเฟสของไพโรคลอเกิดขึ้นเล็กน้อย

##### 5.) จากการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า

5.1) การตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องพบว่าในช่วงสัดส่วน  $0 \leq x \leq 0.02$  จะมีการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในช่วงแคบๆ เมื่อปริมาณ  $\text{BiGaO}_3$  เพิ่มขึ้นเป็น 0.04 พบว่ามีค่าไดอิเล็กทริกสูงขึ้นถึง 2978.4 เนื่องจากเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากเตตระโกนอลไปเป็นซูโดคิวบิก

5.2) การตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดมีค่าเท่ากับ 5367.6 ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$

5.3) ค่าความสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ  $\text{BiGaO}_3$  เพิ่มขึ้น

ในช่วง  $x$  มีค่าเท่ากับ  $0.00 - 0.10$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คัดแปลงเนื้อหาและข้อมูลอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งหากมีการนำไปใช้

5.4) สัดส่วนองค์ประกอบของ  $\text{BiGaO}_3$  มีผลทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสมีแนวโน้มลดต่ำลงตามปริมาณ  $\text{BiGaO}_3$  ที่เพิ่มขึ้น

5.5) จากการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกแสดงลักษณะเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดี สัดส่วนขององค์ประกอบของ  $\text{BiGaO}_3$  มีผลทำให้ค่าโพลาริเซชันสูงสุด ค่าโพลาริเซชันหลงเหลือ และค่าสนามลบล้างโพลาริเซชัน มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณ  $\text{BiGaO}_3$  ที่เพิ่มขึ้น

### 5.1.2 การหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกในระบบ $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$

1.) สามารถเตรียมเฟสเพอรออสไพต์บริสุทธิ์ของเซรามิก  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ได้สูงสุดถึง 4% โมลของ BA ที่เจือลงไป

2.) จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพ(ความหนาแน่นเปอร์เซ็นต์การหดตัว) ของเซรามิก  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  พบว่าสามารถเตรียมเซรามิกให้มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ได้มากกว่าร้อยละ 90 % และมีค่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวลดลงเมื่อมีการเจือ BA เพิ่มมากขึ้น

3.) การศึกษาทางสัณฐานวิทยาของเซรามิก  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  พบว่าที่สัดส่วน 0.00 และ 0.02 โครงสร้างมีความหนาแน่นต่ำ พบรูพรุนมีขนาดเล็กและขนาดใหญ่เป็นจำนวนมากในโครงสร้างและที่สัดส่วน 0.06 และ 0.10 เกรนมีขนาดเล็กและมีรูพรุนที่ขนาดเล็กและใหญ่จำนวนเล็กน้อยในโครงสร้าง

4.) จากการตรวจสอบการเลี้ยวของรังสีเอกซ์ของเซรามิก  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  พบว่าที่สัดส่วน  $0 \leq x \leq 0.10$  เซรามิกจะมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล ทำให้รู้ว่าไม่มีเปลี่ยนเฟสใดๆเกิดขึ้นเลยซึ่งที่สัดส่วน 0.08 เริ่มพบเฟสไพโรคลออร์เกิดขึ้นเล็กน้อยและที่สัดส่วน 0.10 จะพบเฟสไพโรคลออร์เกิดขึ้นเป็นเฟสหลักและเฟสเพอรออสไพต์เป็นเฟสรอง

5.) จากการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

5.1) การตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องพบว่าเมื่อสัดส่วนของ  $\text{BiAlO}_3$  เพิ่มขึ้น ค่าไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลง

5.2) การตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิต่างๆ สามารถพบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดมีค่าเท่ากับ 4002.7 ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.02$

5.3) ค่าความสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนของ  $\text{BiAlO}_3$  เพิ่มขึ้น

5.4) สัดส่วนขององค์ประกอบของ  $\text{BiAlO}_3$  ไม่มีผลทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเปลี่ยนแปลง

5.5) จากการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกสัดส่วนขององค์ประกอบของ  $\text{BiAlO}_3$  มีผลทำให้ค่าโพลาริเซชันสูงสุดและค่าโพลาริเซชันที่หลงเหลืออยู่มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณ  $\text{BiAlO}_3$  ที่เพิ่มขึ้น

5.6) จากการตรวจสอบสมบัติเฟอโรอิเล็กทริกสัดส่วนขององค์ประกอบของ  $\text{BiAlO}_3$  มีผลทำให้ค่าสนามลบล้างโพลาริเซชันมีแนวโน้มสูงขึ้นตามปริมาณ  $\text{BiAlO}_3$  ที่เพิ่มขึ้น

### 5.1.3 การศึกษาการเปรียบเทียบผลของลักษณะเฉพาะของเซรามิกในระบบ $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$ และ $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$

1.) จากผลการตรวจสอบทางกายภาพของเซรามิก(ความหนาแน่น,เปอร์เซ็นต์การหดตัว) พบว่าไม่มีนัยสำคัญต่อลักษณะเฉพาะของเซรามิกทั้ง 2 ระบบ

2.) จากการศึกษาสมบัติทางสัณฐานวิทยาของเซรามิกพบว่าเซรามิกใน  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$  โครงสร้างมีความหนาแน่นสูงมากแทบจะไม่มีรูพรุนเลยสัดส่วน 0.00 ถึง 0.02 แต่เซรามิกในระบบ  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  โครงสร้างมีความหนาแน่นต่ำ มีรูพรุนทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่ปริมาณมาก

3.) จากการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกพบว่าเซรามิกในระบบ  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$  เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสโครงสร้างจากเตตระโกนอลไปเป็นซูโดคิวบิกระหว่างสัดส่วน 0.02 ถึง 0.04 ซึ่งแสดงสมบัติของสารเฟอโรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ต่อเซรามิกในระบบ  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสโครงสร้างเกิดขึ้นยังคงเป็นเตตระโกนอลอยู่เหมือนเดิม

4.) จากการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกพบว่าเซรามิกในระบบ  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$  มีอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงเฟสที่ลดลงเมื่อสัดส่วนของ  $\text{BiGaO}_3$  เพิ่มขึ้นแต่ในเซรามิกในระบบ  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  พบว่าเมื่อเพิ่มสัดส่วนของ  $\text{BiAlO}_3$  ขึ้นอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงเฟสไม่มีการเปลี่ยนแปลงซึ่งนำไปพิจารณาร่วมกับผลของ XRD จะสามารถสันนิษฐานได้ว่า  $\text{BiAlO}_3$  ไม่ได้เข้าไปแทนที่ในโครงสร้างเพียงแต่เข้าไปแทรกตัวอยู่เท่านั้น ทำให้โครงสร้างยังคงเป็นเตตระโกนอลเหมือนเดิม ทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงเฟสไม่เปลี่ยนแปลงไปด้วย

5.) จากการศึกษาสมบัติเฟอโรอิเล็กทริกของเซรามิก พบว่าเซรามิกในระบบ  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$  พบว่าแสดงความเป็นเฟอโรอิเล็กทริกที่ดี สัดส่วนของ  $\text{BiGaO}_3$  มีผลทำให้ค่า  $P_s, P_R, E_c$  มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ  $\text{BiGaO}_3$  เพิ่มขึ้นแต่เซรามิกในระบบ  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  พบว่าสัดส่วนของ  $\text{BiAlO}_3$  มีผลทำให้ค่า  $P_s, P_R$  มีแนวโน้มลดลงและมีผลทำให้ค่า  $E_c$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ  $\text{BiAlO}_3$  เพิ่มขึ้น

6.) จากการศึกษาสรุปผลการทดลองข้อ 1.) - 5.) ซึ่งให้เห็นว่าการเจือ  $\text{BiGaO}_3$  ลงในระบบ  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$  เป็นประสพผลสำเร็จมากกว่าการเจือ  $\text{BiAlO}_3$  ลงในระบบ  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1.) ควรทำการศึกษาเพิ่มเติมอย่างละเอียดถึงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาซินเตอร์เม็ดเซรามิกในระบบ  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$  และ  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$

2.) ควรทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่ปรากฏในเซรามิก  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiGaO}_3$  และ  $0.9\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ด้วยเทคนิค EDX เพื่อประกอบการอภิปรายผลของเทคนิค SEM

3.) นำการตรวจสอบสมบัติอื่นๆเพิ่มเติมเช่น สมบัติเพียโซอิเล็กทริกและสมบัติเชิงกล เป็นต้น เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานที่จำเป็นในการกำหนดการประยุกต์ใช้งานของเซรามิกและประโยชน์ต่อการหาแนวทางในการศึกษาและสร้างความเข้าใจในเซรามิกระบบนี้ให้มากขึ้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] G.H. Heartling, "Ferroelectric ceramics: History and technology", Journal of American Ceramic Society, vol.82, pp.797-818, 1999.
- [2] Y. Xu, "Ferroelectric Materials and Their Application", Elsevier Science Publishers, B.V, 1991.
- [3] T. Takenaka, and H. Nagata, "Current status and prospect of lead-free piezoelectric ceramic", Journal of the European Ceramic Society, vol.25, pp.2693-2700, 2005.
- [4] L. GaO, Y. Haung, Y. Hu, and H. Du, "Dielectric and ferroelectric properties of (1-x)BaTiO<sub>3</sub>-xBi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ceramic", Ceramics International, vol.33, pp.1041-1046, 2007.
- [5] Y. Sun, H. Liu, H. Hao, S. Zhang, L. Guo, and Z. Yu, "Effect of Na0.5Ba0.5TiO<sub>3</sub> on Dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> base ceramics", Ceramics International, vol.385, pp.541-544, 2012.
- [6] ช. น้อยบางยาง และ ถ. สุวรรณกิจ, "ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกและการประยุกต์ใช้งาน", The journal of applied science, vol.8, No.1, 2009.
- [7] ก. เฟื่องพืด, "วิทยาศาสตร์ของกลาสส์", เอกสารประกอบการสอนประมวลรายวิชา ว.วศ. 308 มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2538.
- [8] ณ. พิสิฐพิพัฒน์สิน, "ขอบเขตมอเตอร์ไฟฟรอกบิกของสารเพียโซอิเล็กทริกเซรามิกไร้สารตะกั่ว ในระบบบิสมัทโซเดียมแลนทานัมไทเทเนตและแบเรียมไทเทเนต", การค้นคว้าแบบอิสระ วิทยาศาสตร์บัณฑิต (วัสดุศาสตร์) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 2548.
- [9] ก. จารุภูมิ "การพัฒนาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต เซรามิกไร้สารตะกั่ว", วิทยานิพนธ์วิทยาศาตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 2550.
- [10] น. วิทยากร, "การเตรียมและตรวจสอบผลของคาร์บอนที่มีผลต่อสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของวัสดุผสมเลดเซอร์โคเนตติตานดพอลิเอธิลีนความหนาแน่นสูงแบบ 0-3", 2544.
- [11] อ. ราชคม, "การผลิตและสมบัติของเซรามิกบิสมัทโซเดียมไทเทเนตเซอร์โคเนต", วิทยานิพนธ์วิทยาศาตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 2552
- [12] APC International, "Piezoelectric ceramic:Principle and application", APC International, Ltd, 2002.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 [13] B. Jaffe, W.R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric ceramic", Journal of Sound and Vibration, vol.20, pp.562-563, 1971.  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีกรนำไปใช้

- [14] A.J. Moulson, and J.M. Herbert, "Electronicceramics:materials, properties, applications (2<sup>nd</sup> ed.)", Wiley, 2003.
- [15] เอกสารประกอบการเรียนรายวิชา การบำรุงเครื่องมือวิเคราะห์
- [16] S. Zhang, R. Xia, and T.R. Shrout, "Lead-free piezoelectric Ceramic vs. PZT", pp.201-207, 2006.
- [17] K.C. Singh, and A.K. Nath, "Barium titanate nanoparticles produced by planetary ball milling and piezoelectric properties of corresponding ceramics", Materials Letters, vol.65, pp.970-973, 2011.
- [18] P. Baettig, C.F. Schelle, R. Lesar, U.V. Waghmare, and N.A. Spalgin, "Theoretical Prediction of New High-Performance Lead-Free Piezoelectric", Chem. Mater, vol.17, pp.1376-1380, 2005.
- [19] A.K. Nath, and N. Medhi, "Piezoelectric properties of environmental friendly bismuth dope barium titanate ceramics", Materials Letters, vol.73, pp.75-77, 2012.
- [20] J. Zylberg, A.A. Belik, E. Takayama-Muromachi, and Z.G. Ye, "Bismuth Aluminate:A New High-T<sub>c</sub> Lead-Free Piezo-ferroelectric", Chem.Mater, vol.19, pp.6385-6390, 2007.
- [21] H. Yu, and Z.G. Ye, "Dielectric ptoperties and relaxor behavior of a new(1-x)BaTiO<sub>3</sub>-xBiAlO<sub>3</sub> solid solution" Journal of Applied Physics, vol.103, 034114, 2008.
- [22] H. Yu, and Z.G. Ye, "Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of the lead-free (1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBiAlO<sub>3</sub> solid solution", Applied Physics Letters, vol.93, 112902, 2008.
- [23] A. Ullas, C.W. Ahn, A. Hussain, and I.W. Kim, "Effect of BiAlO<sub>3</sub> concentration on the dielectric and piezoelectric properties of lead-free(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub> piezoelectric ceramics", J Electroceram, 2012.
- [24] C. Zhou, X. Liu, W. Li, C. Yuan, and G. Chen, "Structure and electrical properties of Bi<sub>0.5</sub>(Na,K)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BiGaO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics", Current Applied Physics, vol.10, pp.93-98, 2010.
- [25] ส. อนันตา, "กระบวนการประดิษฐ์เซรามิกชั้นสูง", ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2543.
- [26] ก. โกยวานิชย์, "สมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไตทานเนตโคพด้วยออกไซด์ของธาตุแรร์เอิร์ท:La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> หรือ Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>", วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ 2548.

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ เว้นแต่การคัดลอก  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุผลบางประการที่ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [27] ส. พงสุกิจวัฒน์, นิสารัตนพร, ม.ศ.ณ อยุธยา, ก. หล่อทองคำ, ช. เหลืองวรานันท์, และ ป. วิสุทธิพิทักษ์กุล, “วัสดุศาสตร์และวิศวกรรมวัสดุพื้นฐาน”, กรุงเทพมหานคร:สำนักพิมพ์ท็อป จำกัด.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# Effect of BiAlO<sub>3</sub> concentration on the dielectric and piezoelectric properties of lead-free (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub> piezoelectric ceramics

Aman Ullah · Chang Won Ahn · Ali Hussain ·  
Ill Won Kim

Received: 6 November 2011 / Accepted: 12 April 2012  
© Springer Science+Business Media, LLC 2012

**Abstract** In this paper, lead-free (1-x)(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub>-xBiAlO<sub>3</sub> (BNBT-BA, x=0, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025, and 0.030) piezoelectric ceramics were synthesized using a conventional solid-state reaction method. The effect of BiAlO<sub>3</sub> concentration on dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties were investigated. The ferroelectric and piezoelectric properties of BNBT ceramics are significantly influenced by the presence of BA. In the composition range studied, X-ray diffraction revealed a perovskite phase with the coexistence of rhombohedral and tetragonal phases. The temperature dependence of dielectric properties showed that the depolarization temperature ( $T_d$ ) shifted towards lower temperatures and that the degree of diffuseness of the phase transition around  $T_d$  and  $T_m$  became more obvious with increasing BiAlO<sub>3</sub> content. The remanent polarization increased with increasing BA, and reached a maximum value of 30  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  at  $x=0.020$ . As a result, at  $x=0.020$ , the piezoelectric constant ( $d_{33}$ ) and the electromechanical coupling factor ( $k_p$ ) of the ceramics attained maximum values of 188 pC/N and 34.4 %, respectively. These results indicate that BNBT-BA ceramics is a promising candidate for lead-free piezoelectric materials.

**Keywords** Lead-free · Dielectric · Ferroelectric · Piezoelectric properties

A. Ullah · C. W. Ahn · A. Hussain · I. W. Kim (✉)  
Department of Physics and Energy Harvest-Storage Research  
Center, University of Ulsan,  
Ulsan 680-749, Republic of Korea  
e-mail: kimiw@mail.ulsan.ac.kr

A. Ullah  
Department of Physics, University of Science and Technology,  
Bannu, Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan

## 1 Introduction

Bismuth sodium titanate (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>, or BNT) is a promising and extensively investigated lead-free piezoelectric materials for use as a replacement for lead zirconate titanate (PZT) in piezoelectric devices. It has a rhombohedral perovskite structure at room temperature and strong ferroelectricity with large remanent polarization ( $P_r=38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). However, the main drawback of pure BNT is its high coercive field (73 kV/cm), due to which BNT provides much lower piezoelectric properties in its pure form [1, 2]. To improve the piezoelectric properties of BNT, various solid solutions of BNT with other perovskites such as Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> (BKT), BaTiO<sub>3</sub> (BT), SrTiO<sub>3</sub> (ST), and BiAlO<sub>3</sub> (BA) have been developed and extensively studied [3–11]. (1-x)(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>)-xBaTiO<sub>3</sub> solid solution, with piezoelectric properties that peak at its morphotropic phase boundary (MPB)  $x\approx 0.06$ , has shown great promise for piezoelectric applications [1, 5–7]. Thus, the composition (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub> (BNBT), which is representative of the MPB region in the BNT-BT, was selected as a base material for the present study.

On the other hand, it was predicted that BiAlO<sub>3</sub> (BA) has rhombohedral perovskite symmetry, large spontaneous polarization of about 76  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , and a high Curie temperature of about  $\sim 527^\circ\text{C}$  [12]. Zylberberg et al. later synthesized BA and confirmed that it is ferroelectric and has a Curie temperature ( $T_c$ ) $>520^\circ\text{C}$  [13]. However, its poor thermal stability and the extreme conditions that are therefore required for its synthesis have limited its use in its pure form in practical applications [13]. Therefore, attempts have been made to stabilize BA either using high pressure techniques [14] or solid-solutions with other stable perovskite materials [9–11].

Watanabe et al. [9] fabricated  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ferroelectric ceramics and evaluated their electrical properties. Yu and Ye synthesized a  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  (NBT-BA) ceramic system and observed excellent ferroelectric and piezoelectric properties [10]. Recently, we reported enhanced ferroelectric and piezoelectric properties in a  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ceramic system in comparison to pure BNT [11].

These recent findings regarding the effects of  $\text{BiAlO}_3$  on  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  motivated the investigation of a system that shows superior piezoelectric properties compared to pure BNT and will be more suitable for further study. In this respect, the effects of  $\text{BiAlO}_3$  (BA) on the structure, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  (BNBT) at the MPB region were investigated.

## 2 Experimental

The  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ( $x=0, 0.01, 0.015, 0.020, 0.025$  and  $0.030$ ) piezoelectric ceramics were synthesized by a conventional solid state reaction method.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.9 %, High Purity Chemicals),  $\text{BaCO}_3$  (>99 %, High Purity Chemicals),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99.9 %, Cerac Specialty Inorganics), and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $\geq 99$  %, Sigma-Aldrich) were used as starting raw materials. For each composition, the dried oxides and carbonates were weighed according to the stoichiometric formula and ball-milled for 24 h in ethanol. The dried slurries were calcined at  $800^\circ\text{C}$  for 2 h, and then ball-milled again for 24 h. The powders were pulverized, mixed with an aqueous polyvinyl alcohol (PVA) solution, and pressed into green disks with diameters of 13 mm under a pressure of 100 MPa. Samples were sintered at  $1150^\circ\text{C}$  to  $1170^\circ\text{C}$  for 2 h in a covered alumina crucible. To minimize the loss of highly volatile elements such as Bi, Na, and K, the disks were embedded in a powder of the same composition. The crystal structures of the ceramics were characterized by an X-ray diffractometer (XRD, X'pert PRO MRD, Philips). For microstructural analysis, the as-sintered samples were thoroughly polished and then thermally etched at  $1100^\circ\text{C}$  for 1 h. Finally, scanning electron microscopy (SEM, JSM-5610LV) was employed to examine the microstructures of the polished and thermally etched samples. The sintered disks were polished to measure their electrical properties. Silver paste was electrode on both surfaces of the disk samples, and fired at  $700^\circ\text{C}$  for 30 min. The temperature dependence of the dielectric properties was measured using an impedance analyzer (HP4192A). The ferroelectric hysteresis loops were measured using a Sawyer-Tower circuit. The piezoelectric constant  $d_{33}$  was measured using a piezo- $d_{33}$  meter (ZJ-6B, China).

## 3 Results and discussion

The X-ray diffraction patterns of  $(1-x)\text{BNBT}-x\text{BA}$  ceramics ( $x=0-0.030$ ) in the  $2\theta$  range of  $20-60^\circ$  are shown in Fig. 1 (a). In the composition range studied, all samples were crystallized into pure perovskite phases and no second phases were detected. The absence of second phases indicates that  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  ions diffused into the BNBT lattice to form a homogeneous solid solution. To examine the influence of the addition of BA on BNBT, the detailed XRD scan was performed in the  $2\theta$  range of  $36-48^\circ$  shown in Fig. 1(b). Obvious splitting of XRD peaks was detected for the sample with  $x=0$  at a  $2\theta$  of around  $40^\circ$  and  $46^\circ$ , which can be assigned to a (003)/(021) peak splitting and a (002)/(200) peak splitting according to rhombohedral symmetry and tetragonal symmetry, respectively [5, 6]. Addition of BA did not have a pronounced effect on the crystal structure of BNBT-BA ceramics. However, with increase in BA content the diffraction peaks slightly shifted to lower angles. All of the samples revealed the characteristics of both rhombohedral and tetragonal symmetries.

The microstructures of the polished and thermally etched samples of BNBT-BA with  $x=0, 0.015, 0.020$  and  $0.030$  were observed by SEM as shown in Fig. 2. Well developed and pore-free microstructures are in good agreement with the high density of the ceramics (above 95 % of the theoretical density). The addition of BA had no apparent effect on the grain sizes of BNBT-BA ceramics. However, the average grain size increased slightly with increasing BA content. Conversely, the addition of BA resulted in an obvious change in grain morphology. Specifically, the grain profile shifted towards neat and clear cubic shapes concurrently with rectangular shapes when the BA content was increased up to  $x=0.030$ . Similar shifts in grain

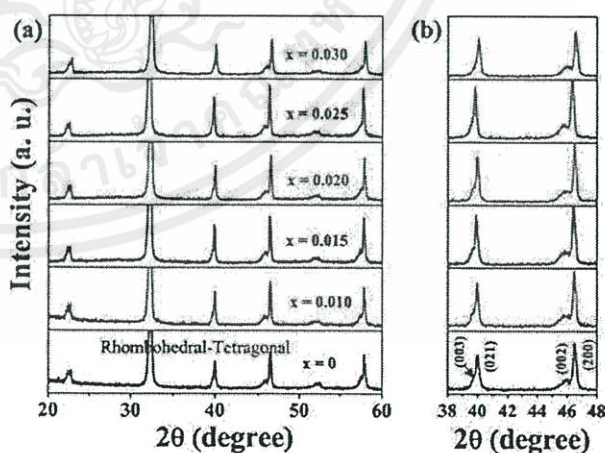


Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns of  $(1-x)\text{BNBT}-x\text{BA}$  ceramics ( $x=0-0.030$ ) in the  $2\theta$  ranges from (a)  $20-60^\circ$  and (b)  $38-48^\circ$

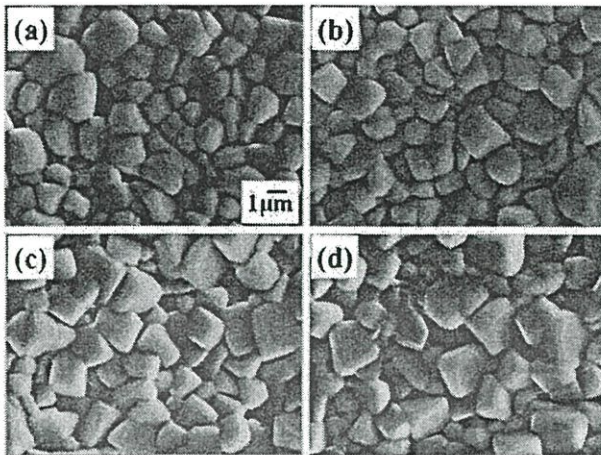


Fig. 2 SEM micrographs of (1-x)BNBT-xBA ceramics (a) x=0, (b) x=0.015, (c) x=0.020, and (d) x=0.030

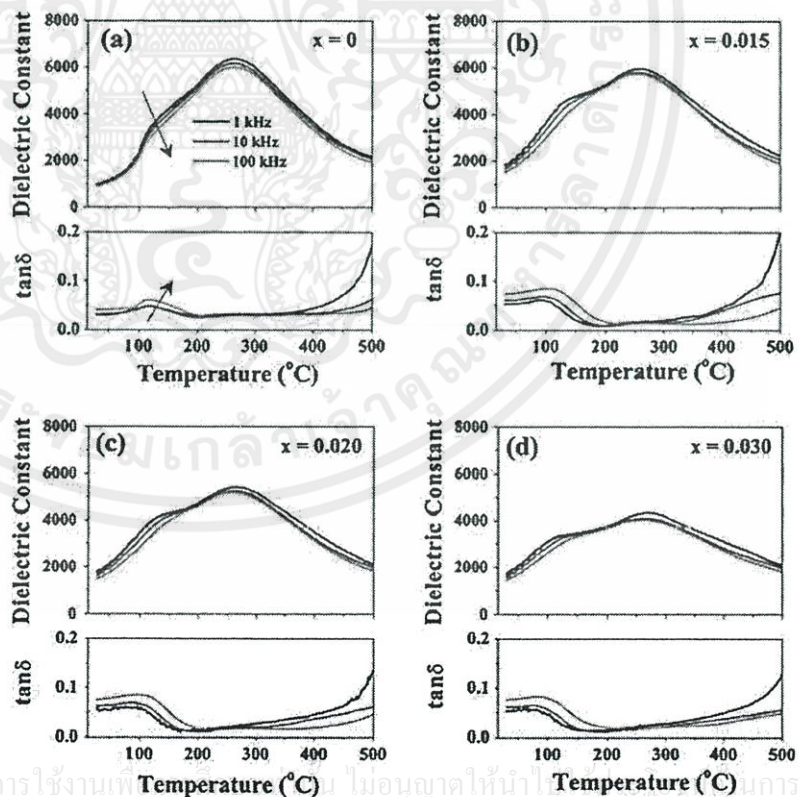
morphologies have been reported in BiAlO<sub>3</sub>-modified Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.85</sub>K<sub>0.15</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics [15].

Figure 3 depicts the temperature-dependent dielectric constants and losses of the poled samples of BNBT-BA ceramics with x=0, 0.015, 0.020, and 0.030 measured at different frequencies (1, 10, and 100 kHz). From the dielectric curves, it is seen that BNBT-BA ceramics exhibited two

dielectric anomalies at all measured frequencies: the first inflection point/or peak is often called the depolarization temperature ( $T_d$ ), where the ferroelectricity significantly decreases, while the latter is called the maximum temperature ( $T_m$ ), at which the dielectric constant reaches its maximum. The dielectric behavior observed in BNBT-BA ceramics is consistent with previous reports of BNT-based ceramics [2, 5, 15]. It can also be seen from Fig. 3 that the dielectric curves of BNBT-BA ceramics exhibit broad transition peaks around  $T_d$  and  $T_m$ , which implies the characteristics of diffuse phase transition. Diffuse phase transition at  $T_d$  and  $T_m$  became more pronounced with increasing BA concentrations. Moreover, BNKT-BA ceramics showed relaxor characteristics; both transition temperatures  $T_d$  and  $T_m$  were strongly frequency dependent. The higher the frequency, the lower the dielectric constant value and higher the transition temperatures  $T_d$  and  $T_m$ . Therefore, BiAlO<sub>3</sub>-modified BNBT ceramics are relaxor ferroelectrics in the studied composition range. A relaxor characteristic has been reported in BaTiO<sub>3</sub>-BiAlO<sub>3</sub>ceramics [16, 17].

Direct comparisons of the dielectric constants and losses of all the samples of BNBT-BA ceramics at 1 kHz are displayed in Fig. 4. For BNBT-BA with x=0,  $T_d$  and  $T_m$  was 115 °C and 262 °C, respectively. When BA content increased to x=0.030, the  $T_d$  decreased to 85 °C, while the

Fig. 3 Dielectric constants and loss of (1-x)BNBT-xBA ceramics as a function of temperature and frequency: (a) x=0, (b) x=0.015, (c) x=0.020, and (d) x=0.030



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานที่ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

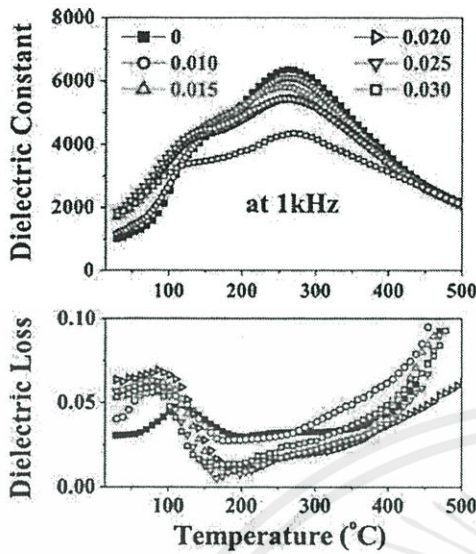


Fig. 4 Direct comparison of dielectric constants and loss of (1-x)BNBT-xBA ceramics at 1 kHz

$T_m$  slightly increased to 270 °C. The dielectric constant at  $T_m$  gradually decreased as BA concentration increased. The dielectric loss slightly increased with increasing BA content and varied in the range of 0.03 and 0.06.

Figure 5 shows the polarization hysteresis loops of BNBT-BA ceramics at room temperature. All of the samples exhibited typical ferroelectric polarization hysteresis loops, as evidenced by the significant remanent polarization and coercive field. The remanent polarization and coercive field of BNBT-BA ceramics with  $x=0$  was 22  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  and 33 kV/cm, respectively. The remanent polarization increased with increasing BA, and reached a maximum value of 30  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  at  $x=0.020$ . However, with the addition of higher levels of BA ( $x=0.030$ ), the remanent polarization drastically decreased to 7  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . The coercive field continuously decreased with increasing BA content.

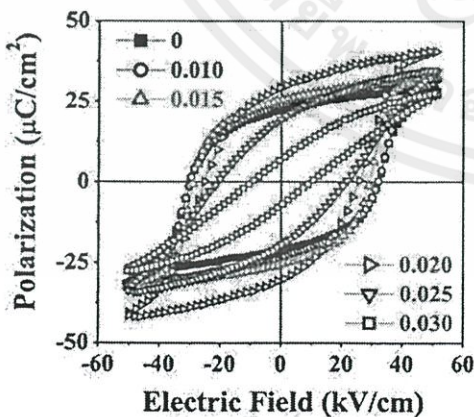


Fig. 5 Polarization hysteresis loops of (1-x)BNBT-xBA ( $x=0, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025,$  and  $0.030$ ) ceramics

Therefore, it can be concluded that an introduction of small amount of  $\text{BiAlO}_3$  improved the ferroelectricity of the BNBT-BA ceramics.

Figure 6 shows the piezoelectric constant  $d_{33}$  and electro-mechanical coupling factor  $k_p$  of BNBT-BA ceramics as a function of BA concentration. As BA content increased from 0 to 0.020,  $d_{33}$  increased from 133 to 188 pC/N. Further increase in BA concentration resulted in a significant reduction in  $d_{33}$ . Similarly,  $k_p$  increased from 29.8 % to 34.4 %, when BA content increased from 0 to 0.020. The observed trends in  $d_{33}$  and  $k_p$  are in good agreement with polarization hysteresis loops (Fig. 5). At 2 mol% of BA concentration, the remanent polarization increased to 30  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , while the coercive field decreased to 24 kV/cm. As a result, the  $d_{33}$  and  $k_p$  attained their maximum values of 188 pC/N and 34.4 %, respectively. At higher BA concentrations ( $x=0.030$ ), the remanent polarization significantly decreased to 7  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Thus, a small  $d_{33}$  value of 66 pC/N was obtained. Therefore, such improvement in piezoelectricity can be attributed to the enhancement of remanent polarization and reduction in coercive field.

#### 4 Conclusion

The effects of  $\text{BiAlO}_3$  on the structure, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  piezoelectric ceramics at the MPB region were investigated. All ceramics were crystallized into pure perovskite phase with the characteristics of both rhombohedral and tetragonal phases. The depolarization temperature ( $T_d$ ) and dielectric constant at  $T_m$  of BNBT-BA ceramics decreased with increasing BA content. The dielectric curves of BNBT-BA ceramics exhibited diffused phase transitions around  $T_d$  and  $T_m$ , which implies the characteristics of relaxor ferroelectrics. At  $x=0.020$ , BNBT-BA ceramics showed good performances with a piezoelectric constant  $d_{33}=188$  pC/N, electromechanical coupling factor  $k_p=34.4$  %, and remanent polarization  $P_r=30$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

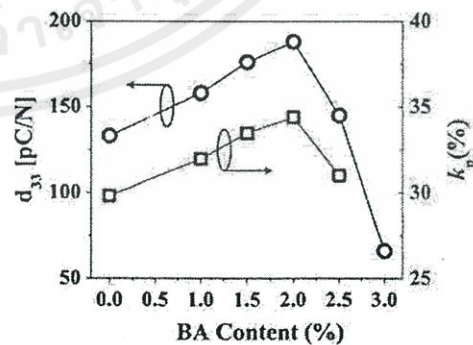


Fig. 6 Piezoelectric constant  $d_{33}$  and electromechanical coupling factor  $k_p$  of (1-x)BNBT-xBA ceramics as a function of BA content

**Acknowledgments** This research was financially supported by the Ministry of Education, Science Technology (MEST) and Korea Institute for Advancement of Technology (KIAT) through the Human Resource Training Project for Regional Innovation. This work (2011-0016790) was supported by Mid-career Researcher Program through NRF grant funded by the MEST.

## References

1. J. Rodel, W. Jo, K. Seifert, E.M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 1153–1177 (2009)
2. G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Krainik, *Sov. Phys. Solid State* **2**, 2651–2654 (1961)
3. A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, E. Otsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5564–5567 (1999)
4. Z. Yang, B. Liu, L. Wei, Y. Hou, *Mater. Res. Bull.* **43**, 81–89 (2008)
5. T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2236–2239 (1991)
6. Y. Hiruma, Y. Watanabe, H. Nagata, T. Takenaka, *Key Eng. Mater.* **350**, 93–96 (2007)
7. G. Xu, D. Yang, K. Chen, D.A. Payne, J.F. Carroll, *J. Electroceram.* **24**, 226–230 (2010)
8. W. Krauss, D. Schutz, F.A. Mautner, A. Feteira, K. Reichmann, *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 1827–1832 (2010)
9. Y. Watanaba, Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka, *Key Eng. Mater.* **388**, 229–232 (2009)
10. H. Yu, Z.-G. Ye, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 112902 (2008)
11. A. Ullah, C.W. Ahn, K.B. Jang, A. Hussain, I.W. Kim, *Ferroelectrics* **404**, 167–172 (2010)
12. P. Baettig, C.F. Schelle, R. LeSar, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, *Chem. Mater.* **17**, 1376–1380 (2005)
13. J. Zylberberg, A.A. Belik, E. Takayama-Muromachi, Z.-G. Ye, *Chem. Mater.* **19**, 6385–6390 (2007)
14. A.A. Belik, T. Wuernisha, T. Kamiyama, K. Mori, M. Maie, T. Nagai, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, *Chem. Mater.* **18**, 133–139 (2006)
15. A. Ullah, C.W. Ahn, I.W. Kim, *Phys. Status Solidi A* **207**, 2578–2584 (2010)
16. H. Yu, Z.-G. Ye, *J. Appl. Phys.* **103**, 034114 (2008)
17. Y.-D. Hou, L. Cui, M.-J. Si, H.-Y. Ge, M.-K. Zhu, H. Yan, *J. Electroceram.* **28**, 105–108 (2012)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# Effect of BiAlO<sub>3</sub> concentration on the dielectric and piezoelectric properties of lead-free (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub> piezoelectric ceramics

Aman Ullah · Chang Won Ahn · Ali Hussain ·  
Ill Won Kim

Received: 6 November 2011 / Accepted: 12 April 2012  
© Springer Science+Business Media, LLC 2012

**Abstract** In this paper, lead-free (1-*x*)(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>-TiO<sub>3</sub>-*x*BiAlO<sub>3</sub> (BNBT-BA, *x*=0, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025, and 0.030) piezoelectric ceramics were synthesized using a conventional solid-state reaction method. The effect of BiAlO<sub>3</sub> concentration on dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties were investigated. The ferroelectric and piezoelectric properties of BNBT ceramics are significantly influenced by the presence of BA. In the composition range studied, X-ray diffraction revealed a perovskite phase with the coexistence of rhombohedral and tetragonal phases. The temperature dependence of dielectric properties showed that the depolarization temperature (*T<sub>d</sub>*) shifted towards lower temperatures and that the degree of diffuseness of the phase transition around *T<sub>d</sub>* and *T<sub>m</sub>* became more obvious with increasing BiAlO<sub>3</sub> content. The remanent polarization increased with increasing BA, and reached a maximum value of 30 μC/cm<sup>2</sup> at *x*=0.020. As a result, at *x*=0.020, the piezoelectric constant (*d*<sub>33</sub>) and the electromechanical coupling factor (*k<sub>p</sub>*) of the ceramics attained maximum values of 188 pC/N and 34.4 %, respectively. These results indicate that BNBT-BA ceramics is a promising candidate for lead-free piezoelectric materials.

**Keywords** Lead-free · Dielectric · Ferroelectric · Piezoelectric properties

A. Ullah · C. W. Ahn · A. Hussain · I. W. Kim (✉)  
Department of Physics and Energy Harvest-Storage Research  
Center, University of Ulsan,  
Ulsan 680-749, Republic of Korea  
e-mail: kimiw@mail.ulsan.ac.kr

A. Ullah  
Department of Physics, University of Science and Technology,  
Bannu, Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan

## 1 Introduction

Bismuth sodium titanate (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>, or BNT) is a promising and extensively investigated lead-free piezoelectric materials for use as a replacement for lead zirconate titanate (PZT) in piezoelectric devices. It has a rhombohedral perovskite structure at room temperature and strong ferroelectricity with large remanent polarization (*P<sub>r</sub>*=38 μC/cm<sup>2</sup>). However, the main drawback of pure BNT is its high coercive field (73 kV/cm), due to which BNT provides much lower piezoelectric properties in its pure form [1, 2]. To improve the piezoelectric properties of BNT, various solid solutions of BNT with other perovskites such as Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> (BKT), BaTiO<sub>3</sub> (BT), SrTiO<sub>3</sub> (ST), and BiAlO<sub>3</sub> (BA) have been developed and extensively studied [3–11]. (1-*x*)(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>)-*x*BaTiO<sub>3</sub> solid solution, with piezoelectric properties that peak at its morphotropic phase boundary (MPB) *x*≈0.06, has shown great promise for piezoelectric applications [1, 5–7]. Thus, the composition (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub> (BNBT), which is representative of the MPB region in the BNT-BT, was selected as a base material for the present study.

On the other hand, it was predicted that BiAlO<sub>3</sub> (BA) has rhombohedral perovskite symmetry, large spontaneous polarization of about 76 μC/cm<sup>2</sup>, and a high Curie temperature of about ~527 °C [12]. Zylberberg et al. later synthesized BA and confirmed that it is ferroelectric and has a Curie temperature (*T<sub>c</sub>*)>520 °C [13]. However, its poor thermal stability and the extreme conditions that are therefore required for its synthesis have limited its use in its pure form in practical applications [13]. Therefore, attempts have been made to stabilize BA either using high pressure techniques [14] or solid-solutions with other stable perovskite materials [9–11].

Watanabe et al. [9] fabricated  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ferroelectric ceramics and evaluated their electrical properties. Yu and Ye synthesized a  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  (NBT-BA) ceramic system and observed excellent ferroelectric and piezoelectric properties [10]. Recently, we reported enhanced ferroelectric and piezoelectric properties in a  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ceramic system in comparison to pure BNT [11].

These recent findings regarding the effects of  $\text{BiAlO}_3$  on  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  motivated the investigation of a system that shows superior piezoelectric properties compared to pure BNT and will be more suitable for further study. In this respect, the effects of  $\text{BiAlO}_3$  (BA) on the structure, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  (BNBT) at the MPB region were investigated.

## 2 Experimental

The  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ( $x=0, 0.01, 0.015, 0.020, 0.025$  and  $0.030$ ) piezoelectric ceramics were synthesized by a conventional solid state reaction method.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.9 %, High Purity Chemicals),  $\text{BaCO}_3$  (>99 %, High Purity Chemicals),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99.9 %, Cerac Specialty Inorganics), and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $\geq 99$  %, Sigma-Aldrich) were used as starting raw materials. For each composition, the dried oxides and carbonates were weighed according to the stoichiometric formula and ball-milled for 24 h in ethanol. The dried slurries were calcined at  $800^\circ\text{C}$  for 2 h, and then ball-milled again for 24 h. The powders were pulverized, mixed with an aqueous polyvinyl alcohol (PVA) solution, and pressed into green disks with diameters of 13 mm under a pressure of 100 MPa. Samples were sintered at  $1150^\circ\text{C}$  to  $1170^\circ\text{C}$  for 2 h in a covered alumina crucible. To minimize the loss of highly volatile elements such as Bi, Na, and K, the disks were embedded in a powder of the same composition. The crystal structures of the ceramics were characterized by an X-ray diffractometer (XRD, X'pert PRO MRD, Philips). For microstructural analysis, the as-sintered samples were thoroughly polished and then thermally etched at  $1100^\circ\text{C}$  for 1 h. Finally, scanning electron microscopy (SEM, JSM-5610LV) was employed to examine the microstructures of the polished and thermally etched samples. The sintered disks were polished to measure their electrical properties. Silver paste was electroded on both surfaces of the disk samples, and fired at  $700^\circ\text{C}$  for 30 min. The temperature dependence of the dielectric properties was measured using an impedance analyzer (HP4192A). The ferroelectric hysteresis loops were measured using a Sawyer-Tower circuit. The piezoelectric constant  $d_{33}$  was measured using a piezo- $d_{33}$  meter (ZJ-6B, China).

## 3 Results and discussion

The X-ray diffraction patterns of  $(1-x)\text{BNBT}-x\text{BA}$  ceramics ( $x=0-0.030$ ) in the  $2\theta$  range of  $20-60^\circ$  are shown in Fig. 1 (a). In the composition range studied, all samples were crystallized into pure perovskite phases and no second phases were detected. The absence of second phases indicates that  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  ions diffused into the BNBT lattice to form a homogeneous solid solution. To examine the influence of the addition of BA on BNBT, the detailed XRD scan was performed in the  $2\theta$  range of  $36-48^\circ$  shown in Fig. 1(b). Obvious splitting of XRD peaks was detected for the sample with  $x=0$  at a  $2\theta$  of around  $40^\circ$  and  $46^\circ$ , which can be assigned to a (003)/(021) peak splitting and a (002)/(200) peak splitting according to rhombohedral symmetry and tetragonal symmetry, respectively [5, 6]. Addition of BA did not have a pronounced effect on the crystal structure of BNBT-BA ceramics. However, with increase in BA content the diffraction peaks slightly shifted to lower angles. All of the samples revealed the characteristics of both rhombohedral and tetragonal symmetries.

The microstructures of the polished and thermally etched samples of BNBT-BA with  $x=0, 0.015, 0.020$  and  $0.030$  were observed by SEM as shown in Fig. 2. Well developed and pore-free microstructures are in good agreement with the high density of the ceramics (above 95 % of the theoretical density). The addition of BA had no apparent effect on the grain sizes of BNBT-BA ceramics. However, the average grain size increased slightly with increasing BA content. Conversely, the addition of BA resulted in an obvious change in grain morphology. Specifically, the grain profile shifted towards neat and clear cubic shapes concurrently with rectangular shapes when the BA content was increased up to  $x=0.030$ . Similar shifts in grain

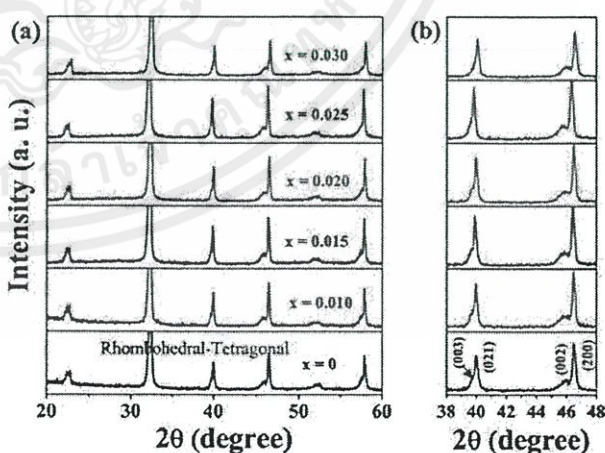
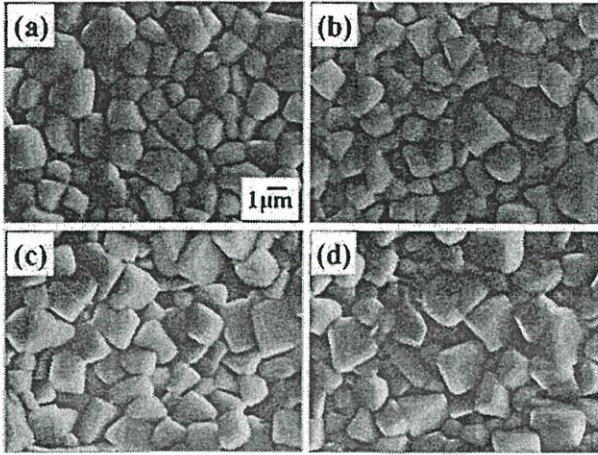


Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns of  $(1-x)\text{BNBT}-x\text{BA}$  ceramics ( $x=0-0.030$ ) in the  $2\theta$  ranges from (a)  $20-60^\circ$  and (b)  $38-48^\circ$



**Fig. 2** SEM micrographs of (1-x)BNBT-xBA ceramics (a) x=0, (b) x=0.015, (c) x=0.020, and (d) x=0.030

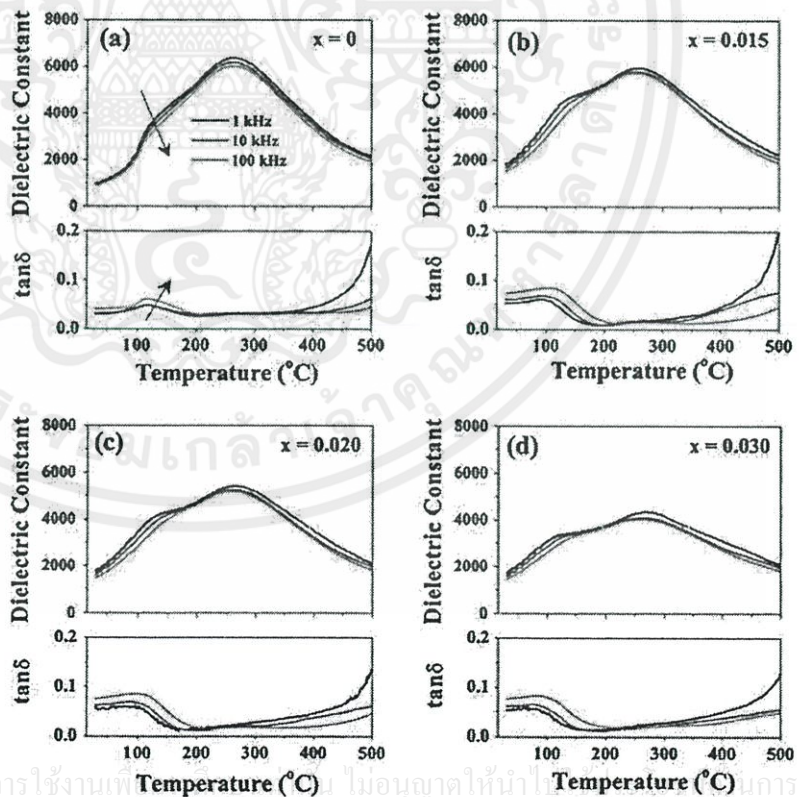
morphologies have been reported in BiAlO<sub>3</sub>-modified Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.85</sub>K<sub>0.15</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics [15].

Figure 3 depicts the temperature-dependent dielectric constants and losses of the poled samples of BNBT-BA ceramics with x=0, 0.015, 0.020, and 0.030 measured at different frequencies (1, 10, and 100 kHz). From the dielectric curves, it is seen that BNBT-BA ceramics exhibited two

dielectric anomalies at all measured frequencies: the first inflection point/or peak is often called the depolarization temperature ( $T_d$ ), where the ferroelectricity significantly decreases, while the latter is called the maximum temperature ( $T_m$ ), at which the dielectric constant reaches its maximum. The dielectric behavior observed in BNBT-BA ceramics is consistent with previous reports of BNT-based ceramics [2, 5, 15]. It can also be seen from Fig. 3 that the dielectric curves of BNBT-BA ceramics exhibit broad transition peaks around  $T_d$  and  $T_m$ , which implies the characteristics of diffuse phase transition. Diffuse phase transition at  $T_d$  and  $T_m$  became more pronounced with increasing BA concentrations. Moreover, BNKT-BA ceramics showed relaxor characteristics; both transition temperatures  $T_d$  and  $T_m$  were strongly frequency dependent. The higher the frequency, the lower the dielectric constant value and higher the transition temperatures  $T_d$  and  $T_m$ . Therefore, BiAlO<sub>3</sub>-modified BNBT ceramics are relaxor ferroelectrics in the studied composition range. A relaxor characteristic has been reported in BaTiO<sub>3</sub>-BiAlO<sub>3</sub> ceramics [16, 17].

Direct comparisons of the dielectric constants and losses of all the samples of BNBT-BA ceramics at 1 kHz are displayed in Fig. 4. For BNBT-BA with x=0,  $T_d$  and  $T_m$  was 115 °C and 262 °C, respectively. When BA content increased to x=0.030, the  $T_d$  decreased to 85 °C, while the

**Fig. 3** Dielectric constants and loss of (1-x)BNBT-xBA ceramics as a function of temperature and frequency: (a) x=0, (b) x=0.015, (c) x=0.020, and (d) x=0.030



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานที่ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ การค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

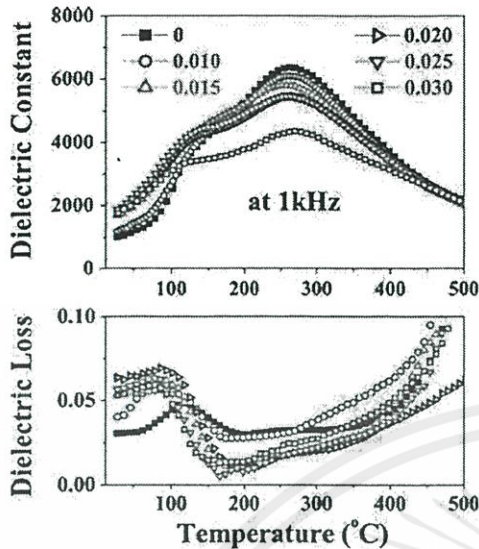


Fig. 4 Direct comparison of dielectric constants and loss of  $(1-x)$ BNBT- $x$ BA ceramics at 1 kHz

$T_m$  slightly increased to 270 °C. The dielectric constant at  $T_m$  gradually decreased as BA concentration increased. The dielectric loss slightly increased with increasing BA content and varied in the range of 0.03 and 0.06.

Figure 5 shows the polarization hysteresis loops of BNBT-BA ceramics at room temperature. All of the samples exhibited typical ferroelectric polarization hysteresis loops, as evidenced by the significant remanent polarization and coercive field. The remanent polarization and coercive field of BNBT-BA ceramics with  $x=0$  was 22  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  and 33 kV/cm, respectively. The remanent polarization increased with increasing BA, and reached a maximum value of 30  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  at  $x=0.020$ . However, with the addition of higher levels of BA ( $x=0.030$ ), the remanent polarization drastically decreased to 7  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . The coercive field continuously decreased with increasing BA content.

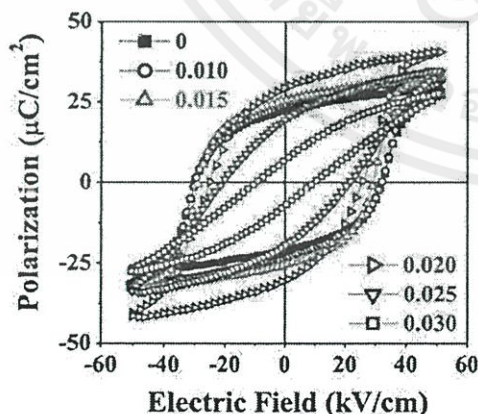


Fig. 5 Polarization hysteresis loops of  $(1-x)$ BNBT- $x$ BA ( $x=0, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025,$  and  $0.030$ ) ceramics

Therefore, it can be concluded that an introduction of small amount of  $\text{BiAlO}_3$  improved the ferroelectricity of the BNBT-BA ceramics.

Figure 6 shows the piezoelectric constant  $d_{33}$  and electro-mechanical coupling factor  $k_p$  of BNBT-BA ceramics as a function of BA concentration. As BA content increased from 0 to 0.020,  $d_{33}$  increased from 133 to 188 pC/N. Further increase in BA concentration resulted in a significant reduction in  $d_{33}$ . Similarly,  $k_p$  increased from 29.8 % to 34.4 %, when BA content increased from 0 to 0.020. The observed trends in  $d_{33}$  and  $k_p$  are in good agreement with polarization hysteresis loops (Fig. 5). At 2 mol% of BA concentration, the remanent polarization increased to 30  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , while the coercive field decreased to 24 kV/cm. As a result, the  $d_{33}$  and  $k_p$  attained their maximum values of 188 pC/N and 34.4 %, respectively. At higher BA concentrations ( $x=0.030$ ), the remanent polarization significantly decreased to 7  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Thus, a small  $d_{33}$  value of 66 pC/N was obtained. Therefore, such improvement in piezoelectricity can be attributed to the enhancement of remanent polarization and reduction in coercive field.

#### 4 Conclusion

The effects of  $\text{BiAlO}_3$  on the structure, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  piezoelectric ceramics at the MPB region were investigated. All ceramics were crystallized into pure perovskite phase with the characteristics of both rhombohedral and tetragonal phases. The depolarization temperature ( $T_d$ ) and dielectric constant at  $T_m$  of BNBT-BA ceramics decreased with increasing BA content. The dielectric curves of BNBT-BA ceramics exhibited diffused phase transitions around  $T_d$  and  $T_m$ , which implies the characteristics of relaxor ferroelectrics. At  $x=0.020$ , BNBT-BA ceramics showed good performances with a piezoelectric constant  $d_{33}=188$  pC/N, electromechanical coupling factor  $k_p=34.4$  %, and remanent polarization  $P_r=30$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

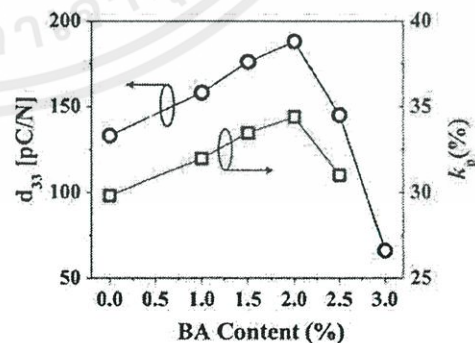
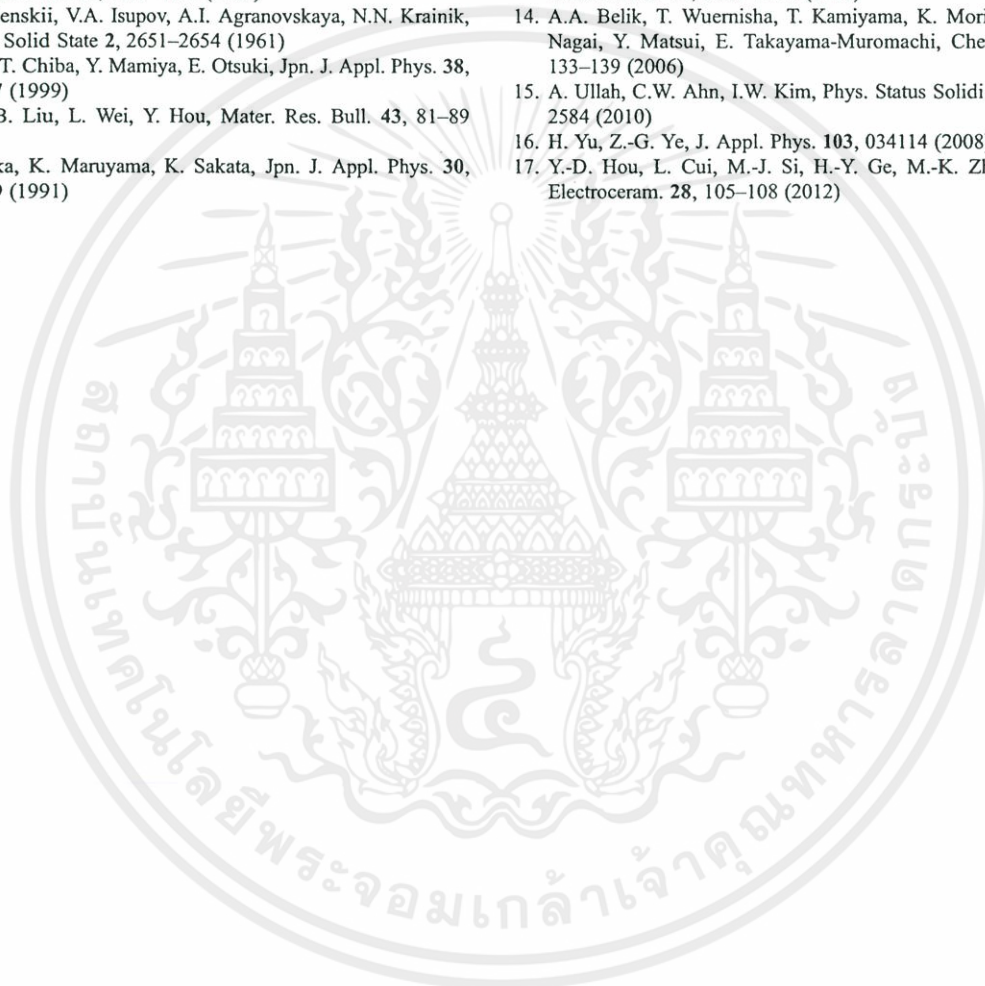


Fig. 6 Piezoelectric constant  $d_{33}$  and electromechanical coupling factor  $k_p$  of  $(1-x)$ BNBT- $x$ BA ceramics as a function of BA content

**Acknowledgments** This research was financially supported by the Ministry of Education, Science Technology (MEST) and Korea Institute for Advancement of Technology (KIAT) through the Human Resource Training Project for Regional Innovation. This work (2011-0016790) was supported by Mid-career Researcher Program through NRF grant funded by the MEST.

## References

1. J. Rodel, W. Jo, K. Seifert, E.M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 1153–1177 (2009)
2. G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Krainik, *Sov. Phys. Solid State* **2**, 2651–2654 (1961)
3. A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, E. Otsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5564–5567 (1999)
4. Z. Yang, B. Liu, L. Wei, Y. Hou, *Mater. Res. Bull.* **43**, 81–89 (2008)
5. T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2236–2239 (1991)
6. Y. Hiruma, Y. Watanabe, H. Nagata, T. Takenaka, *Key Eng. Mater.* **350**, 93–96 (2007)
7. G. Xu, D. Yang, K. Chen, D.A. Payne, J.F. Carroll, *J. Electroceram.* **24**, 226–230 (2010)
8. W. Krauss, D. Schutz, F.A. Mautner, A. Feteira, K. Reichmann, *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 1827–1832 (2010)
9. Y. Watanaba, Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka, *Key Eng. Mater.* **388**, 229–232 (2009)
10. H. Yu, Z.-G. Ye, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 112902 (2008)
11. A. Ullah, C.W. Ahn, K.B. Jang, A. Hussain, I.W. Kim, *Ferroelectrics* **404**, 167–172 (2010)
12. P. Baettig, C.F. Schelle, R. LeSar, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, *Chem. Mater.* **17**, 1376–1380 (2005)
13. J. Zylberberg, A.A. Belik, E. Takayama-Muromachi, Z.-G. Ye, *Chem. Mater.* **19**, 6385–6390 (2007)
14. A.A. Belik, T. Wuernisha, T. Kamiyama, K. Mori, M. Maie, T. Nagai, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, *Chem. Mater.* **18**, 133–139 (2006)
15. A. Ullah, C.W. Ahn, I.W. Kim, *Phys. Status Solidi A* **207**, 2578–2584 (2010)
16. H. Yu, Z.-G. Ye, *J. Appl. Phys.* **103**, 034114 (2008)
17. Y.-D. Hou, L. Cui, M.-J. Si, H.-Y. Ge, M.-K. Zhu, H. Yan, *J. Electroceram.* **28**, 105–108 (2012)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Bismuth Aluminate: A New High- $T_C$  Lead-Free Piezo-/ferroelectricJoel Zylberberg,<sup>†</sup> Alexei A. Belik,<sup>‡</sup> Eiji Takayama-Muromachi,<sup>‡</sup> and Zuo-Guang Ye<sup>\*†</sup>

Department of Chemistry, Simon Fraser University, 8888 University Drive,  
Burnaby, BC V5A 1S6, Canada, and Advanced Nano Materials Laboratory, National Institute for  
Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

Received July 11, 2007. Revised Manuscript Received October 16, 2007

Ferroelectric materials, which have a reversible spontaneous polarization and generate an electric potential when subjected to a mechanical stress (piezoelectricity), have applications in nonvolatile random access memory devices and micro-electromechanical systems. For such applications, materials that remain ferroelectric up to high temperatures are desired. Bismuth aluminate has been predicted to be one such material. We present herein the first characterization of the dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of the ceramic BiAlO<sub>3</sub> synthesized by the high-pressure method. It is demonstrated that BiAlO<sub>3</sub> is indeed a lead-free ferroelectric with a Curie temperature  $T_C > 520$  °C, a piezoelectric coefficient  $d_{33} = 28$  pC/N, and a room-temperature remnant polarization  $P_r = 9.5$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .  $P_r$  increases with temperature, reaching 26.7  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  at 225 °C.

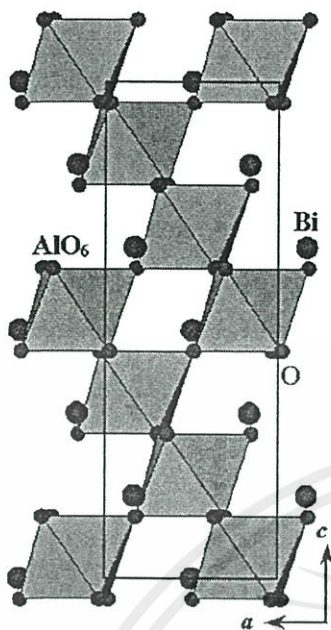
## Introduction

Ferroelectrics (which are a subset of piezoelectrics) are materials that have a spontaneous polarization that can be reversed with the application of an appropriate electric field. This reversible polarization makes ferroelectric materials useful in memory devices<sup>1–5</sup> (nonvolatile ferroelectric random access memory, FeRAM). The polarizability of ferroelectrics means that they also tend to have very large dielectric constants, making them ideal materials for high-power-density capacitors.<sup>1</sup> Ferroelectrics only exhibit spontaneous polarization below the Curie temperature ( $T_C$ ); once heated above that temperature, the spontaneous polarization disappears. Upon cooling, the domains (regions with the same polarization) reappear with a random orientation.<sup>1</sup> Thus, a ferroelectric memory is erased (and a poled ferroelectric ceramic loses its piezoelectricity) if it is heated above the  $T_C$ . Furthermore, the fundamental polarization– $T_C$  relation for displacive-type ferroelectric materials ( $T_C = 0.303 \pm 0.0018P_s^2$ , where the spontaneous polarization,  $P_s$ , is in units of  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  and the  $T_C$  is in units of K)<sup>6</sup> implies that high- $T_C$  materials also have large polarizations. A high  $T_C$  is therefore desired of ferroelectric materials.

Currently, the ferroelectrics that exhibit the best piezoelectric and ferroelectric properties are lead-containing materials like Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub><sup>4,7</sup> and (Pb<sub>1-y</sub>La<sub>y</sub>)(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>.<sup>1</sup> Because of the toxicity of lead, there is currently much interest in developing lead-free materials to replace them.<sup>3,7–14</sup> There are, however, only a limited number of lead-free ferroelectric materials with a  $T_C$  sufficiently high and the performance good enough for piezoelectric applications; the most promising of these materials are the KNbO<sub>3</sub>–NaNbO<sub>3</sub> (KNN) ceramics and modified versions thereof.<sup>8</sup> For memory applications, where good piezoelectric properties are not required, there are more suitable lead-free options, such as BiFeO<sub>3</sub><sup>13,15</sup> (BFO), BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,<sup>16</sup> SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>,<sup>17–19</sup> (SBT), and

\* Corresponding author. E-mail: zye@sfu.ca.

<sup>†</sup> Simon Fraser University.<sup>‡</sup> National Institute for Materials Science.(1) Haertling, G. H. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *84*, 797.(2) Damjanovic, D. *Rep. Prog. Phys.* **1998**, *61*, 1267.(3) Yang, S. Y.; Zavaliche, F.; Mohaddes-Ardabili, L.; Vaithyanathan, V.; Schlom, D. G.; Lee, Y. J.; Chu, Y. H.; Cruz, M. P.; Zhan, Q.; Zhao, T.; Ramesh, R. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 102903.(4) Jones, R. E.; Zurcher, P.; Chu, P.; Taylor, D. J.; Lii, Y. T.; Jiang, B.; Maniar, P. D.; Gillespie, S. J. *Microelectron. Eng.* **1995**, *29*, 3.(5) Scott, J. F. *Ferroelectr. Rev.* **1998**, *1*, 1.(6) Abrahams, S. C.; Kurtz, S. K.; Jamieson, P. B. *Phys. Rev.* **1968**, *172*, 551.(7) Maeder, M. D.; Damjanovic, D.; Setter, N. *J. Electroceram.* **2004**, *13*, 385.(8) Saito, Y.; Takao, H.; Tani, T.; Nonoyama, T.; Takatori, K.; Homma, T.; Nagaya, T.; Nakamura, M. *Nature (London)* **2004**, *432*, 84.(9) Baettig, P.; Schelle, C. F.; LeSar, R.; Waghmare, U. W.; Spaldin, N. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1376.(10) Belik, A. A.; Wuemisha, T.; Kamiyama, T.; Mori, K.; Maie, M.; Nagai, T.; Matsui, Y.; Takayama-Muromachi, E. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 133.(11) Ravez, J.; Simon, A. *J. Solid State Chem.* **2001**, *162*, 260.(12) Wang, J.; Neaton, J. B.; Zheng, H.; Nagarajan, V.; Ogale, S. B.; Liu, B.; Viehland, D.; Vaithyanathan, V.; Schlom, D. G.; Waghmare, U. V.; Spaldin, N. A.; Rabe, K. M.; Wuttig, M.; Ramesh, R. *Science* **2003**, *299*, 1719.(13) Lakovlev, S.; Solterbeck, C. H.; Kuhnke, M.; Es-Souni, M. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 094901.(14) Takenaka, T.; Nagata, H. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 2693.(15) Kumar, M. M.; Palkar, V. R.; Srinivas, K.; Suryanarayana, S. V. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2764.(16) Ashikige, Y.; Fukano, K.; Shigematsu, K. H. *J. Electroceram.* **2004**, *13*, 561.(17) Fujioka, C.; Aoyagi, R.; Takeda, H.; Okamura, S.; Shiosaki, T. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 2723.(18) Jain, R.; Chauhan, A. K. S.; Gupta, V.; Sreenivas, K. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 124101.(19) Jain, R.; Gupta, V.; Sreenivas, K. *Mater. Sci. Eng., B* **2000**, *78*, 63.



**Figure 1.** Crystal structure of  $\text{BiAlO}_3$  (adapted from ref 10) which consists of a rhombohedral unit cell that is elongated along the  $c$ -axis, with the relevant lattice parameters<sup>10</sup>  $a = 5.3755 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.3933 \text{ \AA}$  (hexagonal axes) or  $a = 5.4372 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 59.25^\circ$  (rhombohedral axes).

a few others. Of these,  $\text{BFO}$ <sup>3,12</sup> and  $\text{SBT}$ <sup>4,5,17-19</sup> have received much attention for the FeRAM applications.

In an effort to search for new high-performance lead-free high- $T_C$  piezo-/ferroelectrics, density functional theory calculations were performed,<sup>9</sup> and one of the compounds studied,  $\text{BiAlO}_3$  (BAO), was predicted to have noncentrosymmetric and polar  $R3c$  symmetry, good piezoelectric properties, and a ferroelectric  $T_C$  of  $\sim 530^\circ\text{C}$ . Furthermore,  $\text{BiAlO}_3$ - $\text{BiGaO}_3$  (BAO-BGO) solid solutions were predicted to have excellent piezoelectric properties, on par with those of the  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  ceramics.<sup>9</sup> Recently, BAO and BGO were synthesized<sup>10</sup> at high pressure (6 GPa), and subsequent diffraction experiments confirmed that the structure of BAO has the  $R3c$  symmetry. Like that of  $\text{BFO}$ ,<sup>20</sup> the structure of BAO (Figure 1) consists of a rhombohedral unit cell that is elongated along the  $c$ -axis. On the basis of structural data, the spontaneous polarization was calculated<sup>10</sup> to be  $32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , which is lower than the predicted<sup>9</sup> value of  $76 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Note that neither of these values agrees with the fundamental relationship (if the  $T_C$  is the predicted  $530^\circ\text{C}$ ). This is because the ferroelectricity in BAO is not purely due to B-site cation displacement but is also largely due to the activity of the A-site  $\text{Bi}^{3+}$  ion with the polarizable lone electron pair.<sup>9</sup> Differential scanning calorimetry (DSC) experiments showed that the BAO ceramics decompose at  $547^\circ\text{C}$ , and subsequent diffraction experiments showed that the products of this decomposition were  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Bi}_{25}\text{AlO}_{39}$ .<sup>10</sup>

The poor thermal stability of BAO limits its potential applications. However, we have previously shown that BAO- $\text{LaAlO}_3$  solid solutions (with up to 20 mol % BAO

content) can be formed at high temperatures ( $1400^\circ\text{C}$ ).<sup>21</sup> Thus, it may be possible to make BAO-based ceramic solid solutions with improved thermal stability. Since it has not yet been possible to make BAO ceramics at normal pressures and high-pressure synthesis is very costly, it would, in any event, be necessary to make BAO-containing solid solutions (at normal pressures) or BAO thin films (which could possibly be stabilized by film-substrate interactions) before BAO could be used in technological applications.

Previously, dielectric properties of a ceramic prepared by sintering a 1:1  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$  mixture at 4 GPa were reported by Mangalam et al.<sup>22</sup> However, their sample contained roughly 20% perovskite-phase  $\text{BiAlO}_3$  and 80% impurities, displayed very weak hysteresis ( $P_s \approx 0.03 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), and had a very low dielectric constant  $k \approx 0.1$  at room temperature ( $10^6$  Hz). Because of the very low purity of their sample, however, no claims about the intrinsic properties of BAO could be made. Thus, those results should be rejected. No other information on the dielectric, piezoelectric, or ferroelectric properties of BAO is available to confirm the actual performance of this material.

In this work, we report the first characterization of the dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of perovskite  $\text{BiAlO}_3$  and demonstrate that it is indeed a lead-free piezo- and ferroelectric with a Curie temperature  $T_C > 520^\circ\text{C}$ . These properties are then compared with those of other lead-free high- $T_C$  materials, in particular, SBT and BFO, to show that BAO is a potentially interesting material for ferroelectric applications. The piezoelectric properties of BAO are not good enough for such applications, but knowledge of the properties of BAO may lead toward the development of solid solutions which are useful piezoelectrics (e.g., the BAO-BGO solid solution).

## Experimental Section

The  $\text{BiAlO}_3$  ceramics were prepared under high pressure via a two-step method, following the process described in ref 10. First,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  were intimately mixed and heat-treated at  $750^\circ\text{C}$  for 8 h to form a precursor mixture consisting of  $\text{Bi}_{25}\text{AlO}_{39}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The precursor mixture was then calcined at  $1000^\circ\text{C}$  for 40 min, at a pressure of 6 GPa (applied by a belt-type apparatus). After calcining, the samples were quickly cooled to room temperature, and the pressure was slowly released. The dense sample was then cut into (three) rectangular pellets (ranging from  $2.9 \times 2.2$  to  $3.4 \times 3.8 \text{ mm}^2$  in area and 0.4 to 0.6 mm in thickness) using a diamond saw and polished with diamond papers.

Scanning electron microscope (SEM) images were taken using a FEI DualBeam Strata 235 apparatus on the surface of the as-prepared sample (the unpolished outer surface of the sample), which was sputtered with a thin layer of Au, in a pulsed sputtering mode, in an attempt to reduce the buildup of charges on the surface.

In preparation for dielectric spectroscopic measurements, the sample was sputtered with Au electrodes. Au wires were then attached with Ag paste, and the measurements were performed in the  $10$ - $10^6$  Hz frequency range, from  $-130$  to  $350^\circ\text{C}$ , with a NovoControl broadband dielectric spectrometer. This measurement was repeated on two separate samples, and the results were found

(20) Zhang, S. T.; Lu, M. H.; Wu, D.; Chen, Y. F.; Ming, N. B. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 262907.

(21) Zylberberg, J.; Ye, Z.-G. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 086102.

(22) Mangalam, R. V. K.; Ranjith, R.; Iyo, A.; Sundaresan, A.; Krupanidhi, S. B.; Rao, C. N. R. *Solid State Commun.* **2006**, *140*, 42.

to be reproducible. The temperature range was limited by the heating unit on our NovoControl apparatus, which had an operational temperature limit of 350 °C.

Polarization vs electric field ( $P$ - $E$ ) hysteresis measurements were performed on a 110  $\mu\text{m}$  thick sample (which had previously been heated up to 300 °C during impedance measurements) covered with Ag paste electrodes. Au wires were attached with Ag paste, and the measurements were performed at 9.7 Hz using a Radiant Technologies RT66A ferroelectric test system. For the measurements at high temperatures, the sample was placed in a silicone oil bath, the temperature of which was controlled using a Delta 9023 chamber.

Measurements of the piezoelectric coefficient  $d_{33}$  were performed by means of an IACAS ZJ-6B piezo  $d_{33}/d_{31}$  meter. According to the manufacturer's specifications the resolution of the measurement is 0.1 pC/N and the accuracy is 5%.

Prior to these piezoelectric measurements, the samples were sputtered with Au electrodes and poled in a silicone oil bath using a Stanford Research Systems P5350 high-voltage power supply. For high-temperature poling processes, the temperature was controlled by the Delta 9023 chamber.

Resonance-antiresonance measurements (in which one looks for the frequency at which the impedance is a minimum, which coincides with the resonance frequency of the sample) are often also used to explore the piezoelectric properties of materials like BAO. In such experiments, the resonance frequency is inversely proportional to the thickness and diameter (or length) of the sample. Our samples were very small, their size being limited by the cavity size of the belt-type apparatus used to make them. Furthermore, our NovoControl apparatus cannot perform impedance measurements above 10 MHz (and its accuracy decreases substantially above 1 MHz). Thus, we could not do resonance-antiresonance experiments and instead had to rely on our  $d_{33}$  meter for information about the piezoelectric properties of BAO.

DSC and DDSC (derivative differential scanning calorimetry) experiments were performed from -50 to 300 °C using a Seiko Exstar 6000 apparatus.

## Results

Scanning electron microscope (SEM) images (Figure 2a,b) of the as-prepared ceramics showed that they have an average grain size of  $10 \pm 3 \mu\text{m}$ , a fairly homogeneous microstructure, and good densification, thus suitable for subsequent characterization.

Dielectric spectroscopic measurements reveal the frequency dependence of the real part of the permittivity (also called the dielectric constant,  $\epsilon'$ ) and loss tangent of the material at room temperature (Figure 3). At 25 °C, the dielectric constant of BAO ranges from 142 to 94.2 over the  $10$ - $10^6$  Hz frequency range. The loss tangent is relatively high at low frequencies ( $\approx 0.6$  at 10 Hz), indicating the contributions from slow mobile charges, and it drops quickly to  $<0.1$  at 1 kHz and  $<0.05$  at  $f \geq 10$  kHz. These high losses will potentially limit the applicability of BAO ceramics. We have previously shown that BAO-LaAlO<sub>3</sub> ceramics can be made with very low loss tangents (a loss tangent of 0.004 at room temperature and 100 Hz was reported for a ceramic with 20 mol % BAO),<sup>21</sup> so it may be possible to reduce the loss tangent of BAO by making solid solutions.

The dielectric constant decreases with increasing frequency, which can be attributed to a reduced ionic contribution to the polarization at high frequencies. Ionic polarization

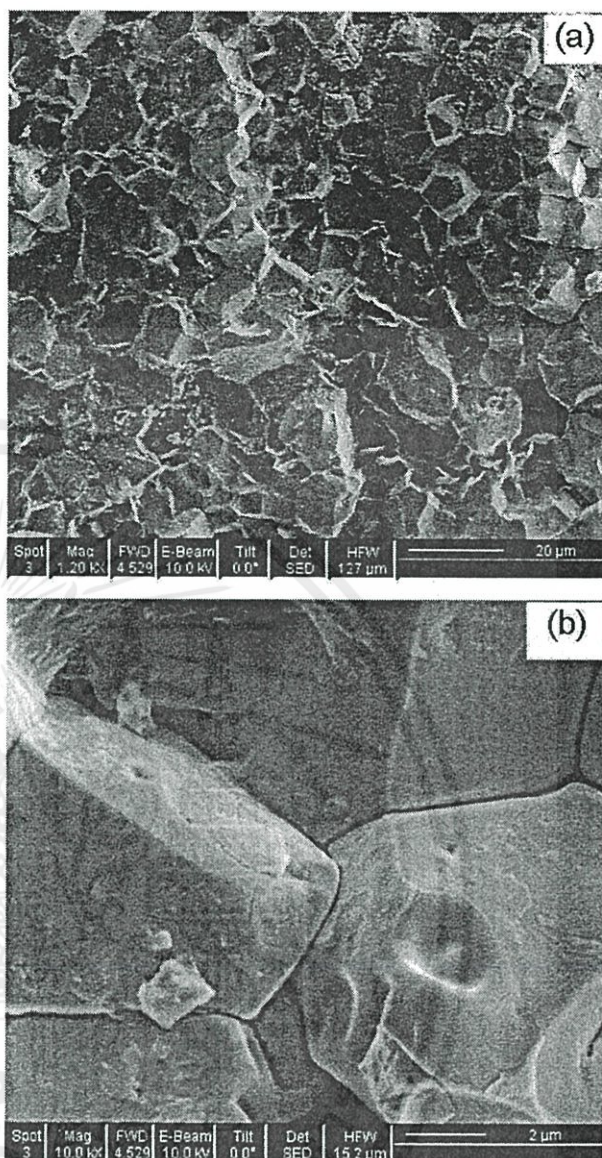
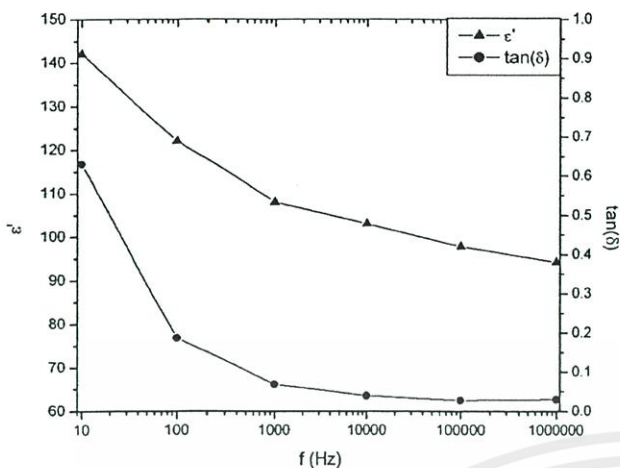


Figure 2. Scanning electron microscope (SEM) images of the as-prepared BiAlO<sub>3</sub> ceramics, which show an average grain size of  $10 \pm 3 \mu\text{m}$  (a) and a fairly good densification (b).

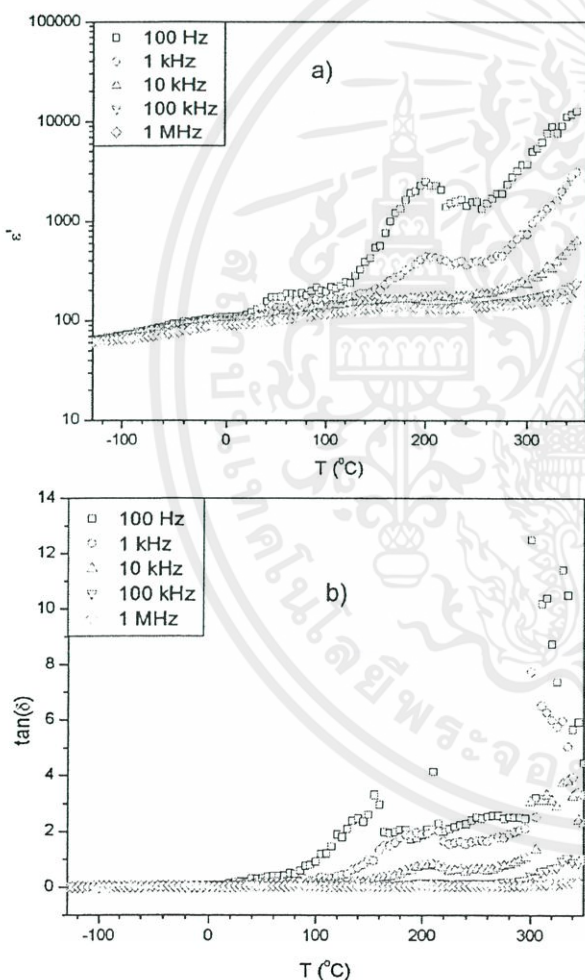
has a relatively slow response to an applied field; thus, at high frequencies, it can no longer keep up with the changing electric field, and its contribution to the polarization is diminished. A similar effect was previously observed in SBT.<sup>23</sup>

The variations of the dielectric constant and the loss tangent of BAO upon heating at  $10^2$ - $10^6$  Hz are shown in Figure 4. The dielectric constant peaks at about 200 °C (Figure 4a), but only at low frequencies. The data collected during the cooling of the sample did not show this impedance peak, and neither did impedance data collected on a previously heated (to 350 °C) ceramic. This suggests that there is some irreversible change occurring in the sample at around 200 °C. The DSC data of Belik et al. (in the online Supporting Information associated with ref 10) show a tiny

(23) Liu, J.; Zhang, S.; Chen, F.; Yang, C.; Zhou, X. *Phys. Lett. A* 2004, 321, 199.

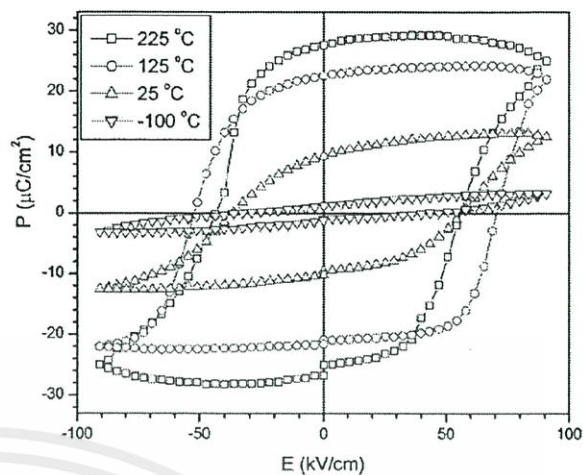


**Figure 3.** Frequency dependence of the dielectric constant and loss tangent of BiAlO<sub>3</sub> at 25 °C. The solid lines are to guide the eye.



**Figure 4.** Dielectric constant ( $\epsilon'$ ) (a) and  $\tan \delta$  (b) of BiAlO<sub>3</sub> as a function of temperature measured at  $10^2$ – $10^9$  Hz.

peak at around this temperature upon heating, but not cooling. Our DSC and DDSC (derivative differential scanning calorimetry) data collected on a previously heated (to 350 °C) sample did not show this peak. One possibility is that there are charged (positive and negative) defects present in the sample after synthesis, which become more mobile at



**Figure 5.** Polarization vs electric field hysteresis loops measured on a 110  $\mu\text{m}$  thick BiAlO<sub>3</sub> sample at four different temperatures. The  $P_r$  increases from 1.1 to 26.7  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  as the temperature is increased from  $-100$  to 225 °C. The solid lines are to guide the eye.

increased temperatures and eventually recombine. The decrease in the magnitude of the dielectric anomaly with increasing frequency suggests that these defects must be relatively slow-moving. A similar dielectric effect has previously been observed in Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics.<sup>24</sup> In that case, it was shown that the dielectric anomaly was caused by the movement of charged defects and that it could be made to disappear by annealing the sample or changing the synthetic conditions.

The polarization vs electric field ( $P$ – $E$ ) hysteresis is displayed in Figure 5. It clearly demonstrates the ferroelectric nature of BAO. Several interesting properties of BAO can be deduced from these  $P$ – $E$  loops, including the temperature dependence of polarizability, conductivity, and internal bias fields. The  $P$ – $E$  loops measured at different temperatures show an increase in remnant polarization ( $P_r$ , the polarization of the material once the external electric field has been removed) and saturation polarization ( $P_s$ , the maximum polarization attained in the  $P$ – $E$  loop) with increasing temperature. This may, at first glance, appear contrary to the fundamental temperature–polarization relationship (i.e., at high temperatures, where the cation displacement should be reduced, we are reporting increased polarization). However, our data are limited by the electric field that we can apply (in all loops, the maximum field was the same, 91 kV/cm). At none of the experimental temperatures are our  $P$ – $E$  loops fully saturated. While the spontaneous polarization must decrease with temperature, the dipoles become easier to switch at high temperatures, so we still see an increase in measured polarization. This suggests that, if a larger field could be applied to the samples (especially at lower temperatures), larger  $P_r$  values may be obtained. Also, if we could saturate the  $P$ – $E$  loops, we would expect to see a decrease in  $P_r$  with increasing temperature.

The slightly curved tips of the hysteresis loops (the regions of maximum positive and negative applied electric field) displayed at 125 and 225 °C indicate that the conductivity of the samples becomes significant at higher temperatures (as seen

(24) Elissalde, C.; Ravez, J. *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 1957.

in Figure 4b). In  $P$ - $E$  hysteresis loops, conductivity causes a decrease in polarization with increasing electric field strength. This happens because some leakage currents are established when the samples are placed in a large electric field, thereby reducing the measured polarization. In our measurements, this effect can be attributed primarily to ac conductivity: our ability to apply large dc voltages across the sample when poling the sample for piezoelectric measurements, even at 225 °C (the maximum temperature at which  $P$ - $E$  loops were displayed), implies that the dc conductivity must remain very low even at this elevated temperature.

In Figure 5, it can be seen that the  $P$ - $E$  loops are not symmetric about the polarization ( $Y$ ) axis. Instead, they are shifted slightly toward the positive  $X$ -direction, suggesting that an internal bias field is present in the sample. An internal bias field can be caused by preferential orientation of the grains in a particular direction, which may be caused by the high pressure used to synthesize the material. It should be noted that bias fields can also be created by the movement of defects or the pinning of domain walls within the sample.<sup>5</sup>

Since BiAlO<sub>3</sub> is ferroelectric, it must also be piezoelectric. The piezoelectric coefficient  $d_{33}$  (the polarization generated along the same direction as the applied force per unit applied force) was measured in the ceramics poled under several different regimes. When the poling was performed at room temperature under  $E = 50$  kV/cm, the sample had a  $d_{33}$  value of 7(0.4) pC/N. A  $d_{33}$  value of 28(1) pC/N is found at room temperature after poling at 225 °C under  $E = 21$  kV/cm. The fact that the BAO ceramic poled at a higher temperature and a lower field exhibits a higher  $d_{33}$  value confirms that more dipoles have switched, as demonstrated in the  $P$ - $E$  hysteresis loops.

In an effort to estimate the upper limit for the  $T_C$  of BAO, a poled sample with a  $d_{33}$  of 28(1) pC/N was held at 520 °C for 15 min, after which the  $d_{33}$  was remeasured. The  $d_{33}$  value was found to be 25(1) pC/N after this heating process, indicating that thermal depoling had not occurred. A ferroelectric ceramic heated above the  $T_C$  and then cooled to room temperature would have randomly oriented domains. (The domains disappear at temperatures above  $T_C$ , and when they re-form upon cooling, they re-form with random orientations to minimize the energy of the system.) Thus, any piezoelectric properties displayed by the crystallites would average out to zero over the whole ceramic (which consists of many, randomly oriented grains). Therefore, the presence of piezoelectricity after heating suggests that the sample has not been heated above the  $T_C$ . The small decrease in  $d_{33}$  after heating can be attributed to the increased rate of tunneling of dipoles through the energy barrier (back to a lower energy, less fully poled configuration) with increasing temperature.

We can therefore conclude that BAO must have a  $T_C$  higher than 520 °C. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements<sup>10</sup> previously showed that there are no detectable thermal events between 520 and the 547 °C decomposition temperature of BAO. This suggests that if the transition from the ferroelectric to the paraelectric phase of BAO is first-order (as is the case with isostructural compound BFO<sup>13,15</sup>), then it must occur at a temperature above 547 °C, which is in agreement with the prediction of 530 °C in

**Table 1. Dielectric and Ferroelectric Properties of BiAlO<sub>3</sub> Compared with Those of Other Lead-Free High- $T_C$  Ferroelectric Ceramics**

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

<sup>a</sup> References 13, 15, 20, and 27. <sup>b</sup> References 17 and 18.

ref 9. Therefore, we have proven that BiAlO<sub>3</sub> is a high- $T_C$  ferroelectric material.

## Discussion

Table 1 summarizes the values of  $d_{33}$ ,  $P_r$ , and  $T_C$  of BAO ceramics along with those of other high- $T_C$  ferroelectric materials BFO and SBT.

The only  $d_{33}$  value reported for BFO ceramics is much lower than that of BAO. This is due to the difficulties encountered in poling the material, owing to its high conductivity.<sup>20,25</sup> This conductivity arises from the oxygen vacancies created by the variable oxidation state of iron (both Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions tend to be present in BFO<sup>20,25,26</sup>). No such problems occur with BAO because the Al<sup>3+</sup> ion has a definite oxidation state, which preserves the stoichiometry. This gives BAO a relatively low conductivity, which has allowed us to perform high-temperature hysteresis measurements (such measurements have not been possible for pure BFO ceramics).

The piezoelectric properties of BAO are, however, much worse than those of KNN-based ceramics (which have  $d_{33}$  values as high as 416 pC/N for the textured ceramics).<sup>8</sup> Thus, BAO is not very promising as a piezoelectric material. However, solid solutions containing BAO may very well prove to be high-performance piezoelectrics (as predicted by Baettig et al.<sup>9</sup>); this is left for future work.

From the comparison of ferroelectric properties, it can be seen that the  $P_r$  of BAO is competitive with those of other lead-free materials (BFO and SBT) that are being considered for memory applications; it is higher than that of SBT and lower than that of BFO. In BFO, the high conductivity poses a serious limitation on its ferroelectric performance.<sup>20,25</sup> This is, however, not the case with BAO.

The squareness of the BAO hysteresis loops is also similar to those of BFO<sup>20,25</sup> and SBT<sup>17</sup> ceramics. Loop squareness is important for memory materials. A square (or rectangular, to be more accurate) hysteresis loop has only two polarization states  $+P_s$  and  $-P_s$ ; thus, it is a truly binary system.

From this comparison, BAO performs as well as, or better than, SBT and BFO, and it may be a promising material for memory applications.

## Conclusions

In summary, we have characterized the dielectric, ferroelectric (hysteresis), and piezoelectric properties of BiAlO<sub>3</sub> ceramics prepared by high-pressure synthesis, confirming

- (25) Wang, Y. P.; Zhou, L.; Zhang, M. F.; Cheng, X. Y.; Liu, J.-M.; Liu, Z. G. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1731.  
 (26) Erenstein, W.; Morrison, F. D.; Dho, J.; Blamire, M. G.; Scott, J. F.; Mathur, N. D. *Science* **2005**, *307*, 1203a.  
 (27) Jiang, G.-H.; Nan, C.-W. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *7*, 2123.

some of the predictions of Baettig *et al.*<sup>9</sup> We have demonstrated that BiAlO<sub>3</sub> is indeed ferroelectric and that it has a  $T_C$  that is higher than 520 °C. The dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of BAO are comparable to those of BFO and SBT, making it a promising new high- $T_C$  lead-free ferroelectric material for memory applications. There are, however, two main factors—the poor thermal stability and extreme synthesis conditions—that limit the usability of BAO in technological applications. Nevertheless, the properties of BAO are such that, in solid solution

with other materials, it may very well prove to be technologically useful.

**Acknowledgment.** This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the U.S. Office of Naval Research (ONR, Grant N00014-06-1-0166). We are grateful to H. Guo for assistance with the SEM imaging, X. Long for help in sample preparation, and A. A. Bokov, J. Gao, C. Lei, H. Taylor, and W. Zhu for helpful discussions.

CM071830F



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



# Piezoelectric properties of environmental friendly bismuth doped barium titanate ceramics

A.K. Nath\*, Nirmali Medhi

Department of Physics, Sri Venkateswara College (University of Delhi), Dhaula Kuan, New Delhi-110021, India

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 15 October 2011

Accepted 27 December 2011

Available online 8 January 2012

### Keywords:

Ceramics

Piezoelectric materials

Barium titanate

Perovskite

## ABSTRACT

Piezoelectric properties of bismuth doped barium titanate ceramics have been investigated. It is found that up to a certain concentration Bi is soluble in BaTiO<sub>3</sub> and beyond that additional phase arises. It is clearly confirmed from XRD results. Up to a concentration of 2 wt.% single phase perovskite structure is obtained as the peaks in XRD show. But beyond that concentration additional peak arises which can be assigned due to the phase Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. All the piezoelectric properties of the ceramic system have been stalled by the appearance of the additional phase. Good values of piezoelectric charge constant, electromechanical coupling coefficient, strain and remnant polarization indicate that within the solubility limit Bi doped BaTiO<sub>3</sub> ceramic system is a promising candidate for lead free environmental friendly ceramic applications.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Ever since the discovery of piezoelectric effect, piezoelectric materials have been rapidly developed and widely used. At present, the most widely-used piezoelectric materials are Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT)-based ceramics because of their superior piezoelectric properties [1]. However, because the evaporation of harmful lead oxides during the preparation of Pb-contained ceramics has detrimental influence on environment, lead-free piezoelectric materials such as Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>-based oxides, bismuth layer structure oxides and tungsten bronze-type oxides have been studied in order to replace PZT-based ceramics. Bismuth sodium titanate ((Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>, BNT), discovered by Smolensky et al. in 1960 [2], is one of the most important lead-free piezoelectric materials with a perovskite crystal structure. BNT shows strong ferroelectric properties with a large remnant polarization  $P_r$  and coercive field  $E_c$  at room temperature [3,4]. Thus, BNT is considered to be a promising candidate for lead-free piezoelectric ceramics with balanced ferroelectric properties. Many scientists have been devoted to improving the piezoelectric properties of BNT-based ceramics. However, it also has a high coercive field ( $E_c=7.3$  kV/mm), making the poling of the ceramic difficult. Thus the BNT ceramic usually exhibits weak piezoelectric properties [5].

Interest in Bi-doped BaTiO<sub>3</sub> stems from its widespread use as a ceramic capacitor. Many commercial BaTiO<sub>3</sub>-based multilayer capacitors contain a certain amount of bismuth because of its significant effect on lowering the sintering temperatures. Bismuth is also used as a donor dopant for BaTiO<sub>3</sub>-based PTC (positive temperature

coefficient) thermistors [6] and was also found to be able to enhance the magnitude of positive coefficients of resistance [7]. N. Vittayakorn studied the dielectric properties of Bi doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics [8]. But the works on the piezoelectric and ferroelectric properties of Bi doped BaTiO<sub>3</sub> ceramic system have been sparse and rarely found in literature. In this letter piezoelectric and ferroelectric property of Bi doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics has been reported and discussed.

## 2. Experimental

Samples of Ba<sub>1-x</sub>(Bi<sub>x</sub>Ti)O<sub>3</sub> nanocrystalline powders, where  $x=0.005, 0.01, 0.2, 0.03$  and  $0.04$ , were synthesized by solid state reaction followed by high-energy ball milling. The raw materials were AR grade BaCO<sub>3</sub> (99.9%), TiO<sub>2</sub> (99.9%) and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.8%). The raw materials were weighed in proportion to the stoichiometric ratio and then homogeneously mixed in isopropyl alcohol medium using ball mill with zirconia balls. The mixture was dried in an oven and calcined at 1050 °C for 4 h to yield Ba<sub>1-x</sub>(Bi<sub>x</sub>Ti)O<sub>3</sub>. The calcined powders were then high-energy milled using planetary ball mill (Retsch PM100) in which the sun wheel and grinding jar rotate in opposite directions with speed ratio 1:–2. Agate vial and balls were used. The milling was performed at the angular speed of 300 rpm for 25 h. During each high energy milling, a mass ratio of 1:5 for powder and balls was always maintained. The planetary ball mill was set to a rotational mode that changes the rotational direction of the vial and the sun wheel every 6 min after a rest interval of 2 min. The milled powder was pressed into pellets of 10 mm diameter and 1 mm thickness under 2 MPa using polyvinyl alcohol (PVA) as a binder. After burning off PVA, the pellets were sintered at 1150 °C for 6 h in closed alumina crucible. X-ray Diffractometer (Philips Diffractometer PW 3020) with monochromatic CuK<sub>α</sub> radiation ( $\lambda=1.54178$  Å) was used over a 2θ

\* Corresponding author. Tel.: +91 9899635179; fax: +91 11 24118535.

E-mail address: [anup.tu@gmail.com](mailto:anup.tu@gmail.com) (A.K. Nath).

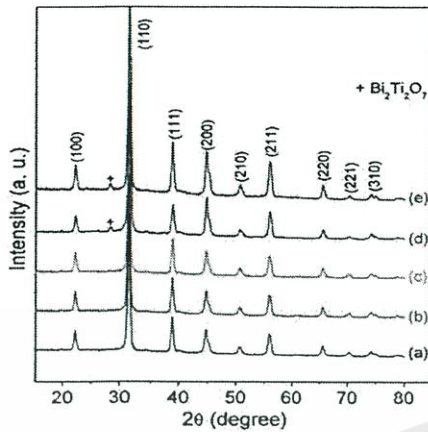


Fig. 1. XRD patterns of  $Ba_{1-x}(Bi_xTi)O_3$  ceramics with (a)  $x=0.005$ , (b)  $x=0.01$ , (c)  $x=0.02$ , (d)  $x=0.03$  and (e)  $x=0.04$ .

angle from  $20^\circ$  to  $80^\circ$  to characterize the crystalline phase of the sintered compacts. For the electrical measurements, silver paste was coated on both sides of the sintered samples and fired at  $300^\circ\text{C}$  for 1 h to form electrodes. The frequency dependence of dielectric properties was measured with an impedance analyzer (Agilent 4294A). The polarization versus electric field (P-E) hysteresis loops of the ceramics were recorded using an automated P-E loop tracer (AR Imagelectronics, India) operating at 50 Hz. For imparting the piezoelectric properties to the ceramics, the samples were poled stirred silicone oil at 3 kV/mm for 30 min using a DC power supply, and then cooled to room temperature with the electric field. The planar electromechanical coupling factor ( $k_p$ ) was calculated from the resonance-antiresonance frequencies recorded by the impedance analyzer. The field induced strain was measured using a SS50 strain measurement system (Sensor Tec Canada) with linear voltage differential transducer (LVDT) as displacement sensor and high voltage power supply (4 kV). The piezoelectric charge coefficient ( $d_{33}$ ) was measured with a piezometer (Take Control, PM 25).

### 3. Results and discussion

Room temperature X-ray diffraction patterns of  $Ba_{1-x}(Bi_xTi)O_3$  ceramics with  $x=0.005, 0.01, 0.02, 0.03$  and  $0.04$  are shown in Fig. 1. As observed from Fig. 1, single phase tetragonal perovskite structure is obtained for  $Ba_{1-x}(Bi_xTi)O_3$  ceramics up to  $x=0.02$ . As

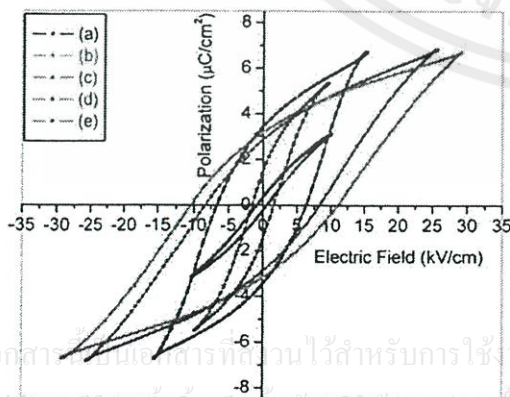


Fig. 2. P-E hysteresis curves of  $Ba_{1-x}(Bi_xTi)O_3$  with (a)  $x=0.005$ , (b)  $x=0.01$ , (c)  $x=0.02$ , (d)  $x=0.03$  and (e)  $x=0.04$  measured at  $25^\circ\text{C}$  and 50 Hz.

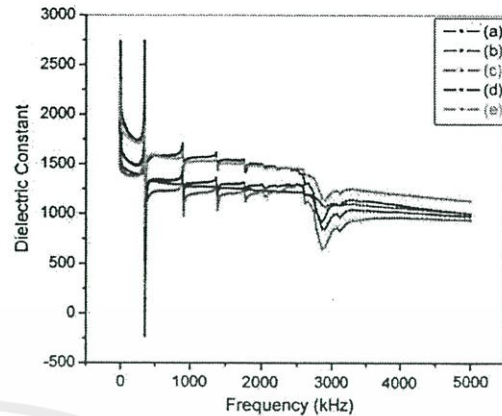


Fig. 3. Frequency dependence of dielectric constant of  $Ba_{1-x}(Bi_xTi)O_3$  ceramics with (a)  $x=0.005$ , (b)  $x=0.01$ , (c)  $x=0.02$ , (d)  $x=0.03$  and (e)  $x=0.04$ .

the concentration exceeds this value ( $>0.02$ ) i.e. for  $x=0.03$  and  $0.04$ , a second phase assignable to  $Bi_2Ti_2O_7$  appears in the XRD patterns which can be clearly observed from Fig. 1. The relative intensity of the peak due to  $Bi_2Ti_2O_7$  increases with increasing Bi content corroborating to the fact that the amount of  $Bi_2Ti_2O_7$  phase increases with increasing Bi content. From the XRD results we can conclude that there is a limit to the solubility of Bi in  $BaTiO_3$  which is around 2 wt.%. At greater concentration of Bi, an additional phase arises other than perovskite phase.

Fig. 2 shows the P-E hysteresis loops measured at room temperature of  $Ba_{1-x}(Bi_xTi)O_3$  ceramics with various Bi concentrations. Well saturated hysteresis shape typical of ferroelectric materials is evident for the ceramics with  $x=0.005, 0.01, 0.02, 0.03$  and  $0.04$ . The P-E loops become narrower as the content of Bi increases. The values of remnant polarization ( $P_r$ ) decrease from  $3.47\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  for  $x=0.005$  to  $2.85\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  for  $x=0.02$  and then there is a sharp decrease in  $P_r$  to  $1.50\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $x=0.03$ ) and  $0.37\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $x=0.04$ ). Similarly coercive field ( $E_c$ ) also shows a decreasing trend with a sharp decrease starts from  $x=0.03$ . The decreasing trend of  $P_r$  and  $E_c$  corroborates to the fact as observed from XRD results which indicates that solubility of Bi in  $BaTiO_3$  decreases with increasing Bi content. For concentration greater than 0.02, additional phase arises due to  $Bi_2Ti_2O_7$  as evident from XRD and this additional phase hinders the ferroelectric properties of  $Ba_{1-x}(Bi_xTi)O_3$  ceramics.

The frequency dependence of the dielectric constant of  $Ba_{1-x}(Bi_xTi)O_3$  ceramics is shown in Fig. 3. From the measurement of resonant and

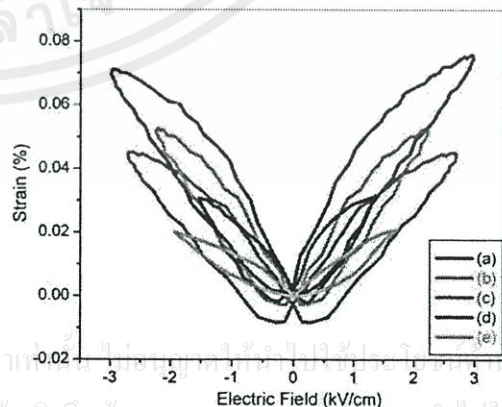


Fig. 4. Strain vs electric field curves of  $Ba_{1-x}(Bi_xTi)O_3$  ceramics with (a)  $x=0.005$ , (b)  $x=0.01$ , (c)  $x=0.02$ , (d)  $x=0.03$  and (e)  $x=0.04$ .

antiresonant frequencies various piezoelectric constants can be extracted. Based on these data the electromechanical coupling coefficient  $K_p$  can be calculated by using the relation,  $K_p^2 = 2.51 \times (f_a - f_r)/f_r$ , where  $f_a$  and  $f_r$  are antiresonant and resonant frequencies [9]. The calculated  $K_p$  value decreases from 36.63% for  $x=0.005$  to 27.85% for  $x=0.04$ . This observation indicates that the piezoelectric efficiency of the ceramic samples decreases with increasing Bi concentration.

The piezoelectric charge constant ( $d_{33}$ ) is the mechanical strain experienced by a piezoelectric material per unit of electric field applied and this is a very important parameter of a material's suitability for piezoelectric applications. Good  $d_{33}$  values has been obtained for  $Ba_{1-x}(Bi_xTi)O_3$  ceramics which is 110 pC/N for  $x=0.005$  and it decreases with increasing Bi content. For  $x=0.02$   $d_{33}$  value is 80 pC/N but after that it stridently decreases to 40 pC/N and 32 pC/N for  $x=0.03$  and 0.04 respectively. The sharp decreases in  $d_{33}$  is in consistent with XRD result showing an additional phase of  $Bi_2Ti_2O_7$  after  $x=0.02$ . The extra phase mixed in perovskite phase hinders the piezoelectric properties of Bi doped barium titanate ceramics.

The bipolar strain ( $S$ ) versus electric field ( $E$ ) butterfly loops for  $Ba_{1-x}(Bi_xTi)O_3$  ceramics is shown in Fig. 4. Following the same trend of ferroelectric and other piezoelectric properties, strain also decreases with increasing concentration of Bi. The maximum strain determined is 0.07% for  $x=0.005$ . After  $x=0.02$  strain decreases stridently to 0.03% and 0.02% for  $x=0.03$  and  $x=0.04$  respectively. This fact can be attributed to the emergence of new phase as Bi crosses solubility limit in  $BaTiO_3$ .

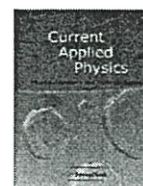
#### 4. Conclusion

Piezoelectric and ferroelectric properties of environmental friendly Bi doped  $BaTiO_3$  ceramics have been investigated. XRD results show that there is a limit of solubility of Bi in  $BaTiO_3$ . An additional peak due to  $Bi_2Ti_2O_7$  arises after a concentration of 2 wt.% which is the limit of solubility of Bi in  $BaTiO_3$ . The additional phase that appeared after crossing of solubility limit, significantly hinders all the ferroelectric and piezoelectric properties of  $Ba_{1-x}(Bi_xTi)O_3$  ceramics. The reported piezoelectric properties like  $K_p$ ,  $d_{33}$  and strain decrease with increasing Bi content. The high values of  $K_p$ ,  $d_{33}$ , strain and remnant polarization for the sample containing 0.5 wt.% of Bi show it as promising environmental friendly piezoelectric ceramics.

#### References

- [1] Jaffe B, Cook W, Jaffe H. Piezoelectric Ceram. NewYork: Academic; 1971.
- [2] Smolensky GA, Isupov VA, Agranovskaya AI, Krainic NN. Sov Phys Solid State 1961;2:2651–4.
- [3] Hagiyeve MS, Ismaizade IH, Abiyev AK. Ferroelectrics 1984;56:215–7.
- [4] Suchanicz J, Roleder K, Kania A, Handerek J. Ferroelectrics 1988;77:107–10.
- [5] Herabut A, Safari A. J Am Ceram Soc 1997;80:2954–8.
- [6] Saburi O. J Phys Soc Jpn 1959;14:1159–74.
- [7] Padmini P, Kuttu TRN. J Mater Sci Mater Electron 1994;5:203–9.
- [8] Vittayakorn N. J Appl Sci Res 2006;2:1319–22.
- [9] Hueter TF, Neuhaus DP, Kolb J. J Acous Soc Am 1954;26:696–703.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



# Structure and electrical properties of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BiGaO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics

Changrong Zhou<sup>a,\*</sup>, Xinyu Liu<sup>a</sup>, Weizhou Li<sup>b</sup>, Changlai Yuan<sup>a</sup>, Guohua Chen<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin, Guangxi 541004, PR China

<sup>b</sup> School of Materials Science and Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi 530004, PR China

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 22 March 2009

Received in revised form 4 May 2009

Accepted 8 May 2009

Available online 20 May 2009

### PACS:

77.84.–s

### Keywords:

Piezoelectricity

Dielectric properties

Lead-free piezoelectric ceramics

Depolarization temperature

## ABSTRACT

Lead-free piezoelectric ceramics  $(1-x-y)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3-y\text{BiGaO}_3$  have been fabricated by an ordinary sintering technique, and their structure and electrical properties and depolarization temperature have been studied. The results of X-ray diffraction reveal that  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  and  $\text{BiGaO}_3$  diffuse into the  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  lattices to form a new solid solution with a pure perovskite structure. An obvious change in microstructure with increasing concentration of  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  and  $\text{BiGaO}_3$  was observed. The piezoelectric constant  $d_{33}$  and the electromechanical coupling factor  $k_p$  of the ceramics attain maximum values of 165 pC/N and 0.346 at  $y = 0.01(x = 0.18)$  and  $x = 0.21(y = 0.01)$ , respectively. The temperature dependence of dielectric constant indicates an obvious relaxor characteristic with strong frequency dependence of dielectric constant. The depolarization temperature decreased with increasing content of  $\text{BiGaO}_3$  and first decreases and then increases with increasing amount of  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ .

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Various types of piezoelectric materials have been extensively studied and widely used in different related devices since discovery of piezoelectric effect in 1880 by J. and P. Curie [1]. At present, lead-based perovskite structured piezoelectric materials, including lead titanate ( $\text{PbTiO}_3$ ), lead zirconate titanate ( $\text{PbZr}, \text{TiO}_3$ ) and lead magnesium niobate–lead titanate (PMN–PT) are dominated. They are commonly used in various applications such as filters, transducers and actuators. Lead-based perovskites contain over 60 wt% of lead and they have to be sintered at high temperature. Since lead compound is volatile thus there is lead pollution during fabrication. The search for alternative piezoelectric materials is now a very active research topic and a great deal of attention has been focused on different types of lead-free piezoelectric ceramics [2].

The research and development of lead-free ceramics generally included different categories: (1) barium titanate (BT) based ceramics; (2) tungsten–bronze (TB) structure; (3) bismuth–layer (Bi-layer) structure; (4) alkali niobate perovskite structure and (5) bismuth-based perovskite structure [3–6]. The piezoelectric materials with tungsten bronze and bismuth layer structure possess a high Curie temperature, high mechanical quality factor, large dielectric

breakdown strength, and good aging characteristics, which make them candidate materials for ceramic filter and resonator applications. However, they show low dielectric permittivity and piezoelectric properties because their large crystal anisotropy results in two-dimensional restriction on the permissible rotations of the spontaneous polarization.

Conversely, both alkali niobate perovskite structure and bismuth-based perovskite structure have good piezoelectric properties which are good candidates for replacing lead-based perovskites. However, complicated procedures are required for fabricating dense, high quality alkali niobate ceramics which call for special forming methods (i.e. cold isostatic pressing, hot pressing) and sintering methods (e.g. spark plasma sintering) [7–9]. Those complicated procedures entail high cost and limit the popularization of the materials in becoming a commercial product.

The bismuth-based perovskite lead-free is based on bismuth sodium titanate  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT), which is considered to be one of the good candidates for lead-free piezoelectric ceramics because of its strong ferroelectric properties [10,11]. But due to its large coercive field and relatively high conductivity, pure BNT is hard to pole thus the piezoelectric properties are not good enough. Therefore, extensive work has been carried out to improve the properties of BNT [12–14,11,15,16]. Based on the previous work,  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT–BKT) system has good properties thus attracts considerable attention because of the existence of rhombohedral–tetragonal morphotropic phase boundary

\* Corresponding author. Tel.: +86 773 5601434; fax: +86 773 5605903.

E-mail address: [zcr750320@yahoo.com.cn](mailto:zcr750320@yahoo.com.cn) (C. Zhou).

(MPB) near  $x = 0.18$  [17]. Therefore, BNT–BKT was chosen as a basic chemical formula in our study. On the other hand, most of the piezoelectric properties were improved in ternary system compared with the binary. Generally, Bi-containing perovskite solid solutions can show high piezoelectric and ferroelectric responses for  $\text{Bi}^{3+}$  is isoelectronic with  $\text{Pb}^{2+}$  and shows a valence electron configuration of  $6s^2 6p^0$  [18]. For example, the values of 90 and  $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  were recently reported for  $\text{BiFeO}_3$  thin films and  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics, respectively [19,20]. In addition, recent theoretical studies on  $\text{BiAlO}_3$  and  $\text{BiGaO}_3$  predicted that they should be high-performance piezoelectrics and ferroelectrics with a very large spontaneous polarization [21].

Based on the above consideration, Bi-containing perovskite of  $\text{BiGaO}_3$  was selected as the third component, and a new Bi-based perovskite type lead-free piezoelectric ceramics of  $(1-x-y)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3-y\text{BiGaO}_3$  (abbreviated as  $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$ ) was proposed for achieving high piezoelectric properties. In the current work,  $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$  ceramics were prepared by a conventional ceramic technique. The microstructure and electrical properties and depolarization temperature of the ternary system were examined.

## 2. Experimental procedure

A conventional ceramics technique was used to prepare  $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$  ceramics ( $x = 0.12, 0.15, 0.18, 0.21, 0.24$ ;  $y = 0, 0.01, 0.015, 0.02, \text{ and } 0.025$ ). Reagent grade oxide or carbonate powders of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  were used as starting materials. The powders were wet ball-milled with alcohol as media for 12 h and calcined at  $800\text{--}900^\circ\text{C}$  for 2 h at a heating rate of  $150^\circ\text{C}/\text{h}$ . After calcination, the mixture was wet ball-milled for 24 h, dried and granulated with 5 wt% PVA as a binder. The granulated powders were pressed into discs with diameter 18 mm and thickness 1.2 mm under a uniaxial pressure of 100 MPa. The compacted discs were sintered at  $1150\text{--}1170^\circ\text{C}$  for 2 h at a heating rate of  $200^\circ\text{C}/\text{h}$  and then furnace cooled down to room temperature very slowly in 24 h. Silver paste was fired on both faces of the discs at  $650^\circ\text{C}$  as electrodes. The specimens for measurement of piezoelectric properties were poled in silicon oil at  $40\text{--}50^\circ\text{C}$  under 3–4 kV/mm for 15 min. After 24 h, piezoelectric properties were measured according to IEEE standard.

The crystalline phase of sintered ceramics was identified by the X-ray diffractometer (Bruker D8-Advance) with  $\text{Cu K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) and graphite monochromator. The surface microstructure of sintered samples was observed by a scanning electron microscope (JSM-5610LV). Piezoelectric and dielectric properties were measured using an impedance analyzer (Agilent 4294A). Piezoelectric constant  $d_{33}$  was measured by means of a quasi-static  $d_{33}$  meter (ZJ-3A, China) based on the Berlincourt method at 110 Hz.

## 3. Results and discussions

Fig. 1 shows the X-ray diffraction (XRD) patterns of  $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$  ceramics at room temperature. As can be seen from these patterns, all samples show a pure perovskite phase with a rhombohedral symmetry structure and no secondary phase could be certified with the sensitivity of XRD. This indicates that BKT and BG have completely diffused into the BNT lattice to form a new solid solution.

Fig. 2 shows scanning electron microscopy (SEM) micrographs obtained from the surface of  $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$  ceramics sintered at the optimum sintering temperature. It can be seen from Fig. 2 that the grain of all samples has the quadrate feature and grain size increases evidently with increasing content of BG. Con-

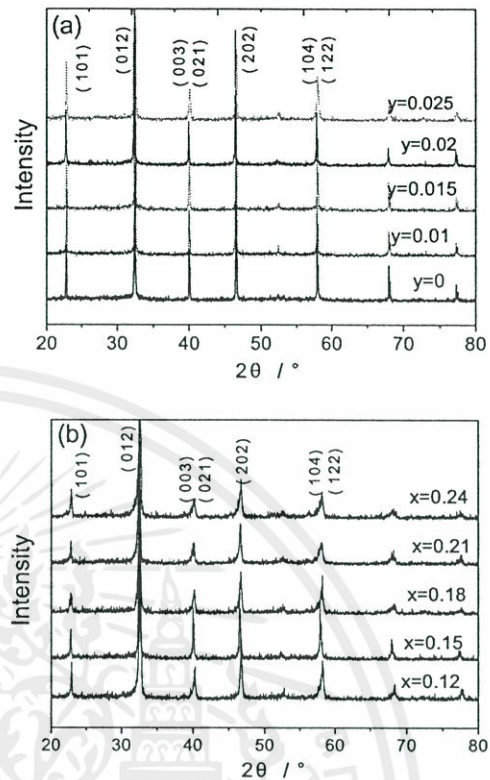
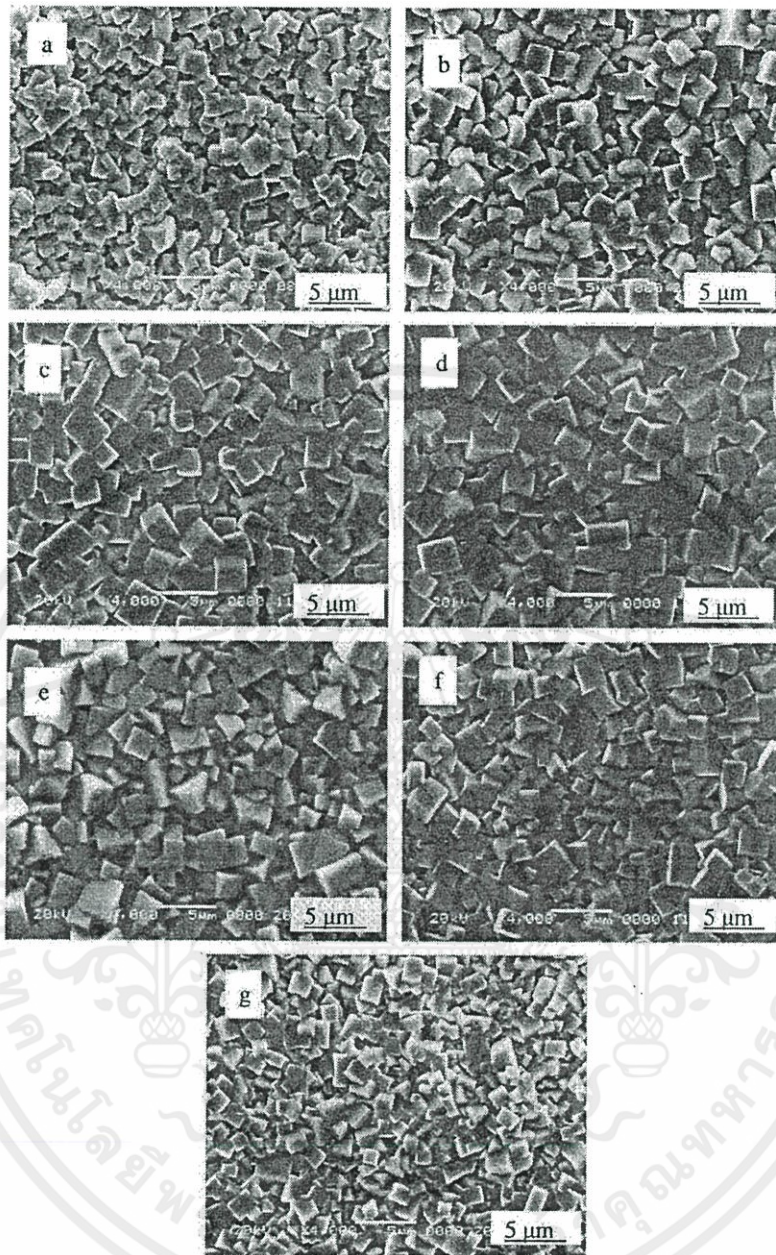


Fig. 1. XRD pattern of  $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$  ceramics: (a)  $x = 0.18$ , (b)  $y = 0.01$ .

trast to BG addition, the grain size decreases with increasing amount of BKT. Archimedes method gives a relative density of more than 94% of the theoretical values for all samples. It can be attributed to that  $\text{K}^+$  concentrates near grain boundaries and decreases their mobility substantially as densification occurs. The reduction in the mobility of the grain boundary weakens the mass transport [22]. As a result, grain growth is obviously inhibited and smaller grains are formed. On the other hand, the grain size increases as the content  $y$  of BG increases in  $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$  system. It can be attributed to that  $\text{Ga}^{3+}$  enters into the sixfold coordinated B site of the perovskite structure to substitute for  $\text{Ti}^{4+}$  because of radius matching. To maintain overall electrical neutrality, oxygen vacancies were created for compensation purposes. As is generally recognized, the presence of oxygen vacancies in oxide systems is beneficial to mass transport during sintering [23]. This is assumed to be responsible for the promoted grain growth as the content  $y$  of BG increases.

Fig. 3 shows the piezoelectric constant  $d_{33}$  and planar electro-mechanical coupling factor  $k_p$  of  $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$  ceramics as a function of BKT and BG concentration. When the BKT and BG content is  $x = 0.18$  and  $y = 0$ ,  $d_{33}$  and  $k_p$  show values of 130 pC/N and 0.285, respectively. With increasing  $y$ ,  $d_{33}$  and  $k_p$  increase to the maximum values of 165 pC/N and 0.34 at  $x = 0.18$  and  $y = 0.01$ . Further increasing  $y$  causes  $d_{33}$  and  $k_p$  to decrease to 100 pC/N and 0.275 at  $x = 0.18$  and  $y = 0.025$ . The variation tendency of piezoelectric properties with increasing BKT content of  $x$  for  $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$  ceramics is similar to those of the increase of BG content. The piezoelectric properties of  $d_{33}$  and  $k_p$  are 110 pC/N and 0.26 at  $x = 0.12$  and  $y = 0.01$ , and they increase with increasing  $x$ . The  $d_{33}$  reaches the maximum of 165 pC/N at  $x = 0.18$  ( $y = 0.01$ ),  $k_p$  reaches the maximum of 0.346 at  $x = 0.21$  ( $y = 0.01$ ), and then both begin to decrease to 98 pC/N and 0.2 at  $x = 0.24$  ( $y = 0.01$ ), respectively.



**Fig. 2.** SEM images of  $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$  ceramics: (a)  $x=0.18, y=0$ ; (b)  $x=0.18, y=0.01$ ; (c)  $x=0.18, y=0.02$ ; (d)  $x=0.18, y=0.0502$ ; (e)  $x=0.12, y=0.01$ ; (f)  $x=0.21, y=0.01$ ; (g)  $x=0.24, y=0.01$ .

Many models such as “soft” and “hard” additive model [24] and internal bias field model [25] were used to explain the change of electrical properties in modification piezoelectric ceramics. Among them, the “soft” and “hard” additive model is a successful one that reveals the variation of piezoelectric and dielectric properties [26]. According to Shannon’s effective ionic radii with a coordination number of six,  $\text{Ga}^{3+}$  has a radius of 0.62 Å, which is very close to that of  $\text{Ti}^{4+}$  (0.61 Å) [27]. Therefore,  $\text{Ga}^{3+}$  can enter into the sixfold coordinated B site of the perovskite structure to substitute for  $\text{Ti}^{4+}$  because of radius matching. Due to a lower valence state compared with  $\text{Ti}^{4+}$ , the incorporation of  $\text{Ga}^{3+}$  into the octahedral site of the structure produced excess negative charges. To maintain an overall electrical neutrality, oxygen vacancies were created for compensation purposes. The clamping effect associated with oxy-

gen vacancies hindered sufficient reorientation of ferroelectric domains during electrical poling and led to a decrease of  $d_{33}$ ,  $k_p$ .

On the other hand, bismuth lies next to lead in the periodic table and its atomic weight is as large as that of lead. Moreover, the electronic configuration of  $\text{Bi}^{3+}$  is identical to that of  $\text{Pb}^{2+}$ . Therefore, it is assumed that the large ferroelectricity of BNT-based solid solutions is attributed to  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})^{2+}$  ions, especially  $\text{Bi}^{3+}$  ions, in the A-site of  $\text{ABO}_3$  perovskite structure [28,29]. Thus, the variation of  $d_{33}$  and  $k_p$  for  $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$  ceramics can be roughly understood in relation to the co-contribution of the bismuth content effect and the oxygen vacancy effect. From Fig. 3 one can suggest that the bismuth content seems to be the main contributing factor at relatively low BG amounts, while the oxygen vacancy effect appears to be dominant at relative high BG amounts.

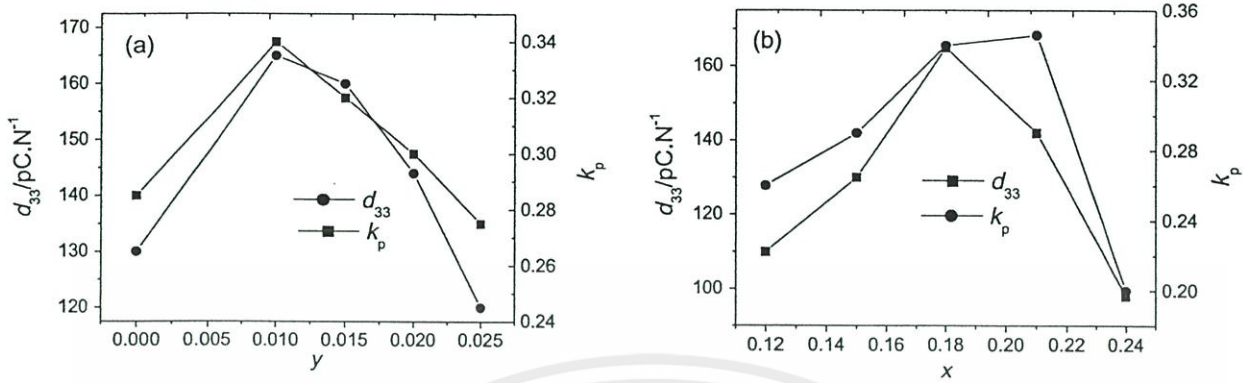


Fig. 3. Piezoelectric constant  $d_{33}$  and planar electromechanical coupling factor  $k_p$  of  $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$  ceramics as a function of the amount of BKT and BG: (a)  $x=0.18$ , (b)  $y=0.01$ .

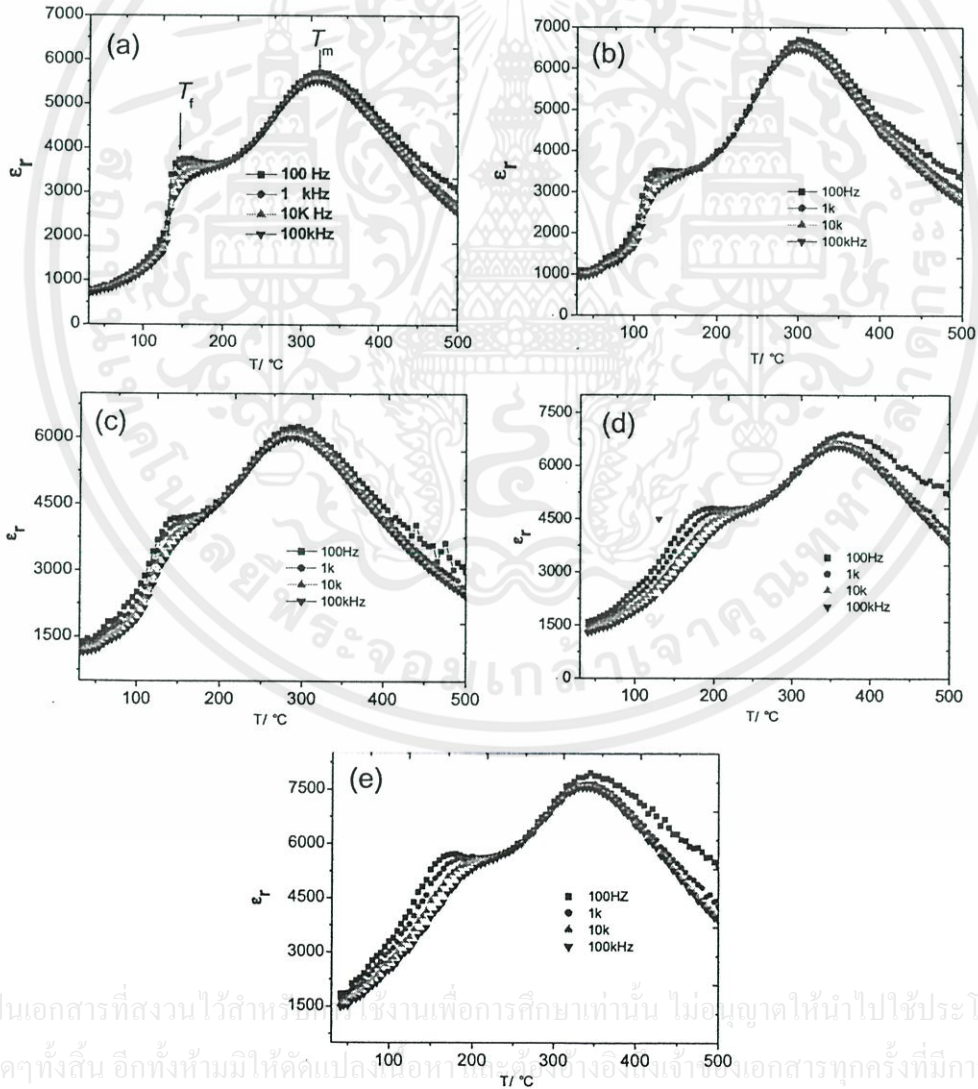


Fig. 4. Temperature dependence of  $\epsilon_r$  in  $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$  system: (a)  $x=0.18, y=0$ ; (b)  $x=0.18, y=0.01$ ; (c)  $x=0.18, y=0.02$ ; (d)  $x=0.15, y=0.01$ ; (e)  $x=0.24, y=0.01$ .

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ในงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาใดๆทั้งสิ้น หากต้องการนำเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Moreover, the radius of  $K^+$  is 1.64 Å, which is close to that of  $Na^+$  (1.39 Å). Therefore,  $K^+$  can enter into A site of the perovskite structure to substitute for  $Na^+$ . The substitution of the relatively larger  $K^+$  for the relatively smaller  $Na^+$  led to an enlargement of the unit cells. That promoted the reorientation of dipoles or ferroelectric domains, which is considered to be responsible for the increase of  $d_{33}$ ,  $k_p$  with increasing BKT content for  $(1-x-y)BNT-xBKT-yBG$  ceramics. The rapid drop in piezoelectricity at higher concentration  $y$  of BG may be attributed to the crystal structure converted to tetragonal phase.

Fig. 4 shows the temperature dependence of the dielectric constant  $\epsilon_r$  of  $(1-x-y)BNT-xBKT-yBG$  ceramics. Two abnormal dielectric peaks can be observed, signed as  $T_f$  (the temperature at which the phase transition from rhombohedral to tetragonal) and  $T_m$  (the temperature at which  $\epsilon_r$  reaches maximum). Both  $T_f$  and  $T_m$  exhibit a clear dependence on frequency.  $\epsilon_r$  shows a very strong dependence on frequency at  $T_f$ , and this dependence becoming weaker between  $T_f$  and  $T_m$ . However, this kind of dependence becomes evident again above  $T_m$ . The temperature dependence of  $\epsilon_r$  shows the typical character of a ferroelectric relaxor. According to the theory of dielectric response of relaxor ferroelectrics discovered by Thomas [30], when the coupling reaction between A site cation and  $BO_6$  octahedron decreases, the stability of ferroelectric domain decreases.  $Bi^{3+}$  of BG occupying A site in BNT lattice can lead to valence imbalance, which creates vacancy of A site. Moreover, the significant volatility of  $Bi^{3+}$  from the ceramics during high temperature sintering also creates A site vacancy. Therefore, the coupling reaction between A site and  $BO_6$  octahedron is weakened, which leads to the relaxor characteristics in the ceramics.

Depolarization temperature will dominate the useable temperature in different device application. It is important to consider

both piezoelectric properties and depolarization temperature improvement at the same time [31,32]. In previous work, few researchers reported this important factor. A sintered  $(1-x-y)BNT-xBKT-yBG$  ceramics disc does not have any piezoelectric property without poling. The domains were all randomly oriented and the material is isotropic thus no piezoelectric effect occurs. During poling, the dipoles inside the ceramics are aligned when a d.c. electrical field is applied. The poling state was judged by the maximum phase,  $\theta_{max}$  of impedance in the inductance region between resonance and anti-resonance frequency [6]. Therefore, the depolarization temperature can be confirmed by the temperature dependence of  $\theta_{max}$  and electromechanical coupling factor  $k_p$  for  $(1-x-y)BNT-xBKT-yBG$  ceramics. Fig. 5 presents the temperature dependence of  $\theta_{max}$  and electromechanical coupling factor  $k_p$  for  $(1-x-y)BNT-xBKT-yBG$  ceramics. It can be seen from Fig. 5 that  $\theta_{max}$  and  $k_p$  vary insignificantly with increasing temperature, and both rapidly decrease when temperature is higher than one critical temperature. The rapid decrease of  $\theta_{max}$  and  $k_p$  means depolarization for  $(1-x-y)BNT-xBKT-yBG$  ceramics. Therefore, the critical temperature in Fig. 5 can be defined as the depolarization temperature.

Fig. 6 shows the depolarization temperature ( $T_d$ ) as a function of BKT and BG content for  $(1-x-y)BNT-xBKT-yBG$  ceramics. It can be seen from Fig. 6 the depolarization temperature decreases linearly with increasing amount of BG, and first decreases then increases with increasing amount of BKT. The depolarization temperature has been suggested to be an indication of stability of ferroelectric domains [15]. But due to A site vacancy that being created by volatility of  $Bi^{3+}$  during high temperature sintering and  $Bi^{3+}$  occupying A site will facilitate the movement of the ferroelectric domain and results in a decrease of depolarization temperature

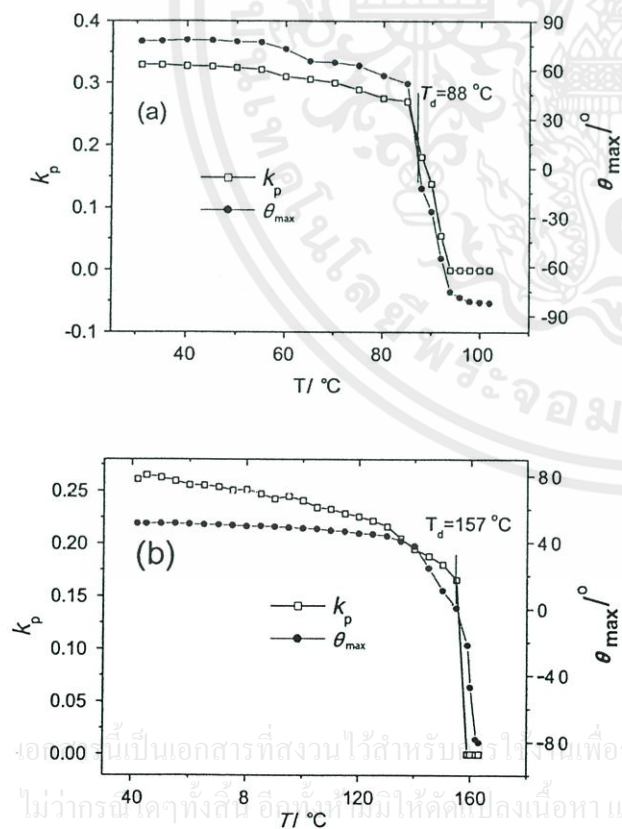


Fig. 5. Temperature dependence of  $k_p$  and  $\theta_{max}$  for poled  $(1-x-y)BNT-xBKT-yBF$  ceramics: (a)  $x=0.18$ ,  $y=0.025$ ; (b)  $x=0.12$ ,  $y=0.01$ .

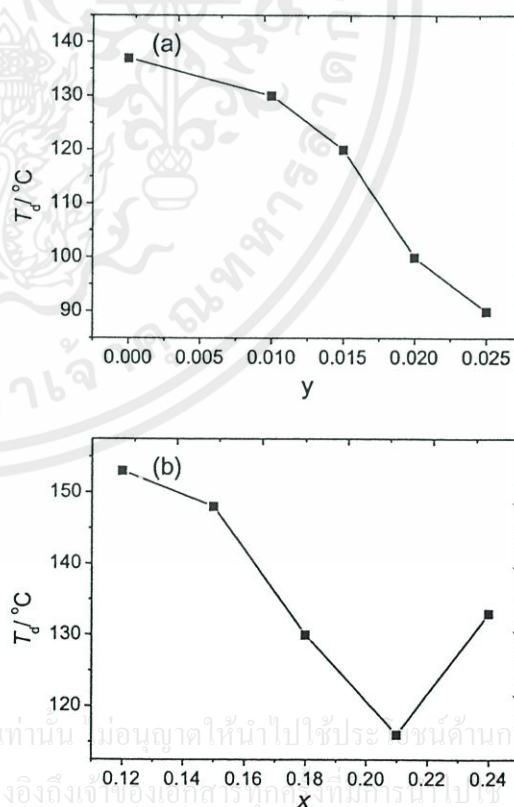


Fig. 6. Depolarization temperature ( $T_d$ ) as a function of BKT and BG content for  $(1-x-y)BNT-xBKT-yBG$  ceramics: (a)  $x=0.18$ , (b)  $y=0.01$ .

with increasing content of BG. The variation of depolarization temperature with increasing amount of BKT may be attributed to the variation of crystal structure for the lower depolarization temperature at the MPB compositions.

#### 4. Conclusion

Lead-free piezoelectric ceramics  $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$  were prepared by a conventional ceramic technique. A pure perovskite structure phase was formed for all samples. The addition of BG causes a promoted grain growth and the addition of BKT suppresses the grain growth. The  $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BG}$  system exhibits improved piezoelectric properties compared to BNT–BKT ceramics, with  $d_{33} = 165$  pC/N and 0.346 at  $y = 0.01$  ( $x = 0.18$ ) and  $x = 0.21$  ( $y = 0.01$ ), respectively. Two abnormal dielectric peaks can be observed in the  $\epsilon_r-T$  curves and  $\epsilon_r$  shows a very strong dependence on frequency at low peak. The depolarization temperature decreased with increasing content of BG, and first decreases and then increases with increasing amount of BKT.

#### References

- [1] K. Shaul, Arch. Hist. Exact Sci. 57 (2003) 61.
- [2] P. Jarupoom, K. Pengpat, N. Pisitpipathsin, S. Eitssayeam, U. Inatha, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, Curr. Appl. Phys. 8 (2008) 253.
- [3] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, Nature 432 (2004) 84.
- [4] M. Suzuki, H. Nagata, J. Ohara, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 6090.
- [5] T. Sawada, A. Ando, Y. Sakabe, D. Damjanovic, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 6094.
- [6] C.R. Zhou, X.Y. Liu, Mater. Chem. Phys. 108 (2008) 413.
- [7] R.E. Jaeger, L. Egerton, J. Am. Ceram. Soc. 45 (1962) 209.
- [8] R. Wang, R. Xie, T. Sekiya, Y. Shimojo, Y. Akimune, N. Hirotsaki, M. Itoh, Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 7119.
- [9] J.F. Li, K. Wang, B.P. Zhang, L.M. Zhang, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 706.
- [10] G.A. Smolenski, A.I. Aganovskaya, Sov. Phys. Solid State 1 (1960) 1429.
- [11] Y.J. Dai, J.S. Pan, X.W. Zhang, Key Eng. Mater. 336–338 (2007) 206.
- [12] Y. Hiruma, K. Yoshii, R. Aoyagi, Ceram. Trans. 174 (2006) 139.
- [13] W. Chen, Y.M. Li, Q. Xu, J. Electroceram. 15 (2005) 229.
- [14] D.Q. Xiao, D.M. Lin, J.C. Zhu, J. Electroceram. 16 (2006) 271.
- [15] B.J. Chu, D.R. Chen, G.R. Li, J. Euro. Ceram. Soc. 22 (2002) 2115.
- [16] S. Send, P.M. Jean, J. Euro. Ceram. Soc. 21 (2001) 1133.
- [17] Z.P. Yang, B. Liu, L.L. Wei, Y.T. Hou, Mater. Res. Bull. 43 (2008) 81.
- [18] H.L. Du, W.C. Zhou, F. Luo, D.M. Zhou, S.B. Qu, Y. Li, Z.B. Pei, J. Appl. Phys. 104 (2008) 034104.
- [19] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 2236.
- [20] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, Science 299 (2003) 1719.
- [21] P. Baettig, C.F. Schelle, R. Lesar, U.W. Waghmare, N. Spaldin, Chem. Mater. 17 (2005) 1376.
- [22] W.C. Johnson, Metall. Mater. Trans. A 8 (1977) 1413.
- [23] Q. Xu, M. Chen, W. Chen, H.X. Liu, B.H. Kim, B.K. Ahn, Acta Mater. 56 (2008) 642.
- [24] N. Wongdamern, N. Triamnak, A. Ngamjarurojana, Y. Laosiritaworn, S. Ananta, R. Yimnirun, Ceram. Int. 34 (2008) 73.
- [25] S. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) 95.
- [26] R.G. Sabat, B.K. Mukherjee, W. Ren, G.M. Yang, J. Appl. Phys. 101 (2007) 064111.
- [27] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A 32 (1976) 751.
- [28] Z. Yu, V.D. Krstic, B.K. Mukherjee, J. Mater. Sci. 42 (2007) 3544.
- [29] C.R. Zhou, X.Y. Liu, J. Mater. Sci. 43 (2008) 1016.
- [30] N.W. Thomas, J. Phys. Chem. Solids 51 (1990) 1419.
- [31] Y. Hiruma, K. Yoshi, H. Nagata, Ferroelectrics 346 (2007) 114.
- [32] Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka, J. Appl. Phys. 45 (2006) 7409.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of the lead-free $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$ solid solution

Huichun Yu and Zuo-Guang Ye

Citation: Appl. Phys. Lett. **93**, 112902 (2008); doi: 10.1063/1.2967335

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2967335>

View Table of Contents: <http://apl.aip.org/resource/1/APPLAB/v93/i11>

Published by the American Institute of Physics.

### Related Articles

Enhanced piezoelectric properties of  $(\text{Na}_{0.5+y+z}\text{K}_{0.5-y})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$  ceramics  
Appl. Phys. Lett. **101**, 012902 (2012)

Multiferroic response of nanocrystalline lithium niobate  
J. Appl. Phys. **111**, 07D907 (2012)

Non-radiative complete surface acoustic wave bandgap for finite-depth holey phononic crystal in lithium niobate  
Appl. Phys. Lett. **100**, 061912 (2012)

Investigation of dielectric and electrical properties of Mn doped sodium potassium niobate ceramic system using impedance spectroscopy  
J. Appl. Phys. **110**, 104102 (2011)

Determination of depolarization temperature of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics  
J. Appl. Phys. **110**, 094108 (2011)

### Additional information on Appl. Phys. Lett.

Journal Homepage: <http://apl.aip.org/>

Journal Information: [http://apl.aip.org/about/about\\_the\\_journal](http://apl.aip.org/about/about_the_journal)

Top downloads: [http://apl.aip.org/features/most\\_downloaded](http://apl.aip.org/features/most_downloaded)

Information for Authors: <http://apl.aip.org/authors>

## ADVERTISEMENT

**AEROTECH**  
nano Motion Technology

Click here for the **FREE**  
nano Motion Technology Catalog

Linear Single-Axis and Dual-Axis Stages

Rotary Stages

Goniometers

Vertical Lift and Z Stages

The advertisement features a collection of precision motion control components including linear stages, rotary stages, goniometers, and vertical lift stages. A catalog is shown on the right side of the image.

# Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of the lead-free $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$ solid solution

Huichun Yu and Zuo-Guang Ye<sup>a)</sup>

Department of Chemistry and 4D LABS, Simon Fraser University, 8888 University Drive, Burnaby, British Columbia V5A 1S6, Canada

(Received 3 April 2008; accepted 15 July 2008; published online 15 September 2008)

Lead-free piezoelectric ceramics derived from the solid solution of  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  (NBT-BA) ( $x=0-0.10$ ) have been synthesized by solid state reactions. A pure perovskite phase was formed for  $x \leq 0.08$ . The temperature dependence of dielectric constant indicates an increased broadness of the dielectric peak as the amount of BA increases. The large dielectric loss of NBT ceramics at low frequency and high temperature has been significantly reduced by the substitution of BA. The high coercive field is decreased and ferroelectric hysteresis loops were displayed at room temperature. The NBT-BA ceramics exhibit improved ferroelectric and piezoelectric properties compared to pure NBT ceramics, with  $P_r = 52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c = 44 \text{ kV}/\text{cm}$ ,  $d_{33} = 130 \text{ pC}/\text{N}$ , and  $k_p = 0.23$  for 0.92NBT-0.08BA. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2967335]

Lead zirconate-titanate ceramics have been extensively used for piezoelectric transducers, sensors, and actuators due to their excellent piezoelectric properties. However, the toxicity of lead has raised concerns about lead-based piezoelectric materials. Therefore, lead-free functional materials are highly desirable for environment-friendly applications. Sodium bismuth titanate,  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  (NBT) is ferroelectric with rhombohedral symmetry at room temperature and it transforms from ferroelectric to antiferroelectric phase at  $200^\circ\text{C}$ , and then into paraelectric phase at  $320^\circ\text{C}$ . NBT has been considered to be an excellent candidate for lead-free piezoelectric ceramics because of its large remnant polarization ( $P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ).<sup>1</sup> However, pure NBT has a drawback of a high coercive field ( $E_c = 73 \text{ kV}/\text{cm}$ ) and a high conductivity which causes problems during the poling process. In order to improve the properties of NBT, many efforts have been made to modify the property of NBT by forming NBT-based solid solutions, such as  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ ,  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-\text{NaNbO}_3$ ,  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-\text{KNbO}_3$ ,  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-\text{SrTiO}_3$ ,  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-\text{BiFeO}_3$ , and  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-\text{BiScO}_3$ .<sup>2-6</sup>

Recent theoretical studies on bismuth aluminate predicted that  $\text{BiAlO}_3$  (BA) could be a promising lead-free candidate ferroelectric material with a polar rhombohedral symmetry and a Curie temperature ( $T_C$ ) about  $800 \text{ K}$ .<sup>7,8</sup> The characterization of the BA ceramics synthesized by the high-pressure method demonstrated that BA is indeed a ferroelectric with a Curie temperature  $T_C > 520^\circ\text{C}$ .<sup>9</sup> Its dielectric and ferroelectric properties are comparable to those of other lead-free ferroelectrics such as  $\text{BiFeO}_3$  and  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , making it a promising high- $T_C$  lead-free ferroelectric material for memory applications.<sup>9</sup> However, BA could only be prepared by a high-pressure high-temperature technique and it decomposes above  $820 \text{ K}$ .<sup>8</sup> It is expected that BA could be incorporated into other perovskite materials to form solid solutions. In this way, it is possible to (partially) stabilize BA and

at the same time to modify the structure and properties of the host compound, as we recently demonstrated in the  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  solid solution.<sup>10</sup> Recently, the fabrication and electric properties of the  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  (NBT-BA) ceramics were reported by Watanabe *et al.*<sup>11</sup> However, more systematic investigations on the dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of this system are very desirable. In the present work, the NBT-BA solid solution has been synthesized in the perovskite structure by solid state reactions. A detailed study of the compositional dependence of the structural, dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties is presented.

The solid solution of  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  (with  $x=0, 0.02, 0.05, 0.08$ , and  $0.10$ ) was prepared in the form of ceramics by solid state reactions from the stoichiometric amounts of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The powders were thoroughly ground and calcined at  $800^\circ\text{C}$  for 2 h. The pellets with 1 cm diameter were sintered in a sealed alumina crucible at  $1170^\circ\text{C}$  for 2 h.

X-ray powder diffraction (XRD) patterns were recorded on a Rigaku x-ray diffractometer using  $\text{Cu K}\alpha$  radiation. The density of sintered samples was determined by the Archimedes method. The dielectric properties were measured from 100 Hz to 100 kHz in the temperature range from  $25$  to  $400^\circ\text{C}$  using a Solartron 1260 impedance analyzer combined with a Solartron 1296 dielectric interface. The polarization-electric field ( $P$ - $F$ ) hysteresis loops were displayed by a RT66A standard ferroelectric testing system (Radiant Tech.). The samples for piezoelectric measurements were poled in a silicone oil bath at  $80^\circ\text{C}$  by applying dc electric fields of  $40-60 \text{ kV}/\text{cm}$  for 30 min. Measurements of the piezoelectric coefficient  $d_{33}$  were performed by means of an IACAS ZJ-6B piezo- $d_{33}/d_{31}$  meter. The planar electromechanical coupling factor  $k_p$  was measured by the resonance-antiresonance method according to the IEEE standards.

Figure 1 shows the XRD patterns of the  $(1-x)\text{NBT}-x\text{BA}$  ( $x=0, 0.02, 0.05, 0.08$ , and  $0.10$ ) ceramics. It can be seen that all the samples with  $x \leq 0.08$  crystallize in a pure perovskite phase, indicating the formation of the

<sup>a)</sup> Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: zye@sfu.ca.

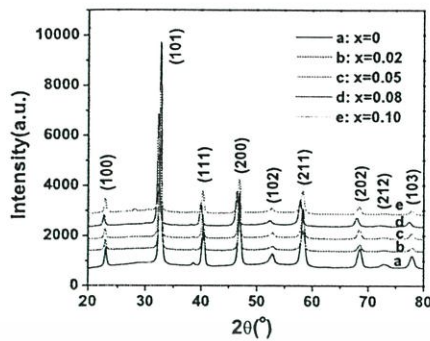


FIG. 1. (Color online) XRD patterns of the  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  solid solution ceramics ( $x=0, 0.02, 0.05, 0.08, \text{ and } 0.1$ ).

NBT-BA solid solution. However, some weak peaks were observed for  $x=0.1$  at  $2\theta=28^\circ-31^\circ$ , which arise from the formation of a small amount of a bismuth-deficient  $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ -type secondary phase. Note that impurity phases with peaks at  $2\theta=26-31.2^\circ$  were also observed in BA prepared by the high-pressure high-temperature technique.<sup>8</sup> In addition, the XRD patterns reveal a rhombohedral structure for both NBT and NBT-BA. It was also found that the relative density of the sintered ceramics increases from 89% for NBT to 93%–95% for NBT-BA as a result of the substitution of BA.

The temperature dependence of the dielectric constant of the NBT-BA ceramics is shown in Fig. 2. It should be noted that the dielectric properties of pure NBT were shown from 10 to 100 kHz only due to a large dielectric loss at lower frequencies. An increasing broadness of the dielectric peak at  $270-310^\circ\text{C}$  is observed with increasing  $x$ , as demonstrated by the increase in the degree of deviation from the Curie-Weiss law. Similar behavior was also observed in the

$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-\text{BiScO}_3$  solid solution.<sup>6</sup> It was also found that  $T_C$  shifts to lower temperatures with increasing  $x$ . The anomaly in the dielectric properties at  $165-195^\circ\text{C}$  indicates the transition from the ferroelectric to antiferroelectric phase, which results in the depolarization of the ceramics upon heating. Therefore, the temperature at this phase transition is also commonly called the depolarization temperature  $T_d$ . A decrease in the depolarization temperature is observed as  $x$  increases. For  $x=0.08$ ,  $T_d$  and  $T_C$  (at 100 kHz) are  $165$  and  $270^\circ\text{C}$ , respectively.

The temperature dependence of the loss tangent of the NBT-BA ceramics is also shown in Fig. 2. It can be seen that pure NBT exhibited a large loss tangent at low frequencies and high temperature. It was significantly suppressed by the addition of BA into NBT in the NBT-BA ceramics. Since the large dielectric loss of NBT at low frequencies and high temperature is mainly associated with the extrinsic factor such as mobile ions, our result indicates that the addition of BA provides an effective barrier to the movement of mobile ions in NBT.<sup>12,13</sup>

Figure 3 shows the  $P-E$  hysteresis loops of the NBT-BA ceramics displayed at room temperature. All the samples exhibit well developed  $P-E$  hysteresis loops. The remnant polarization ( $P_r$ ) increases significantly from  $32\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  for pure NBT to  $43\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  for  $x=0.02$ . For  $x=0.08$ ,  $P_r$  reaches a maximum value of  $52\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . On the other hand, the coercive field ( $E_c$ ) decreases significantly from  $69\ \text{kV}/\text{cm}$  for pure NBT to  $44\ \text{kV}/\text{cm}$  for  $x=0.08$ . The decrease in the  $E_c$  could possibly be explained by the appearance of random field near dipolar defects. Oxygen vacancies can be created in Bi-based ferroelectric ceramics due to the low melting point of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . The combination of oxygen vacancies with  $\text{Al}^{3+}$  ions on the  $B$  site may lead to the formation of dipolar defects, which are quenched above the ferroelectric

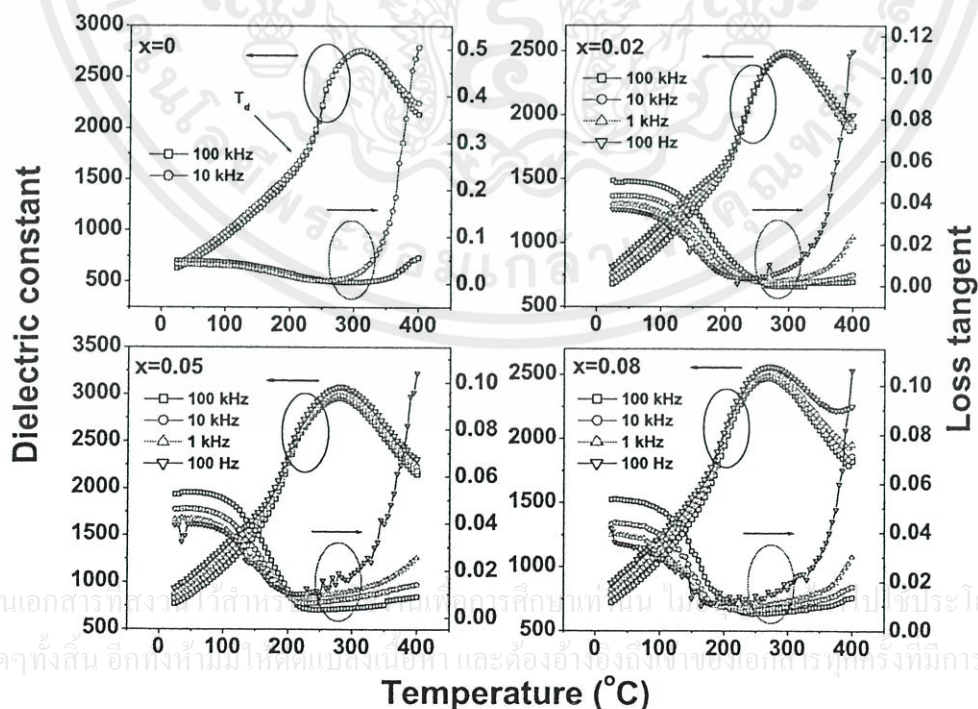


FIG. 2. (Color online) Temperature dependence of the dielectric constant and loss tangent of the  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ceramics ( $x=0, 0.02, 0.05, \text{ and } 0.08$ ).

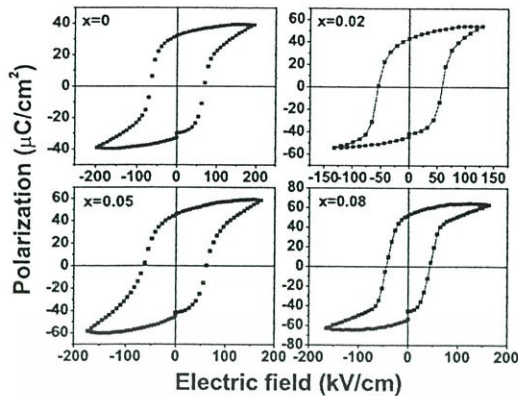


FIG. 3. (Color online)  $P$ - $E$  hysteresis loops of the  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ceramics ( $x=0, 0.02, 0.05,$  and  $0.08$ ).

transition temperature due to their extremely low mobility.<sup>14</sup> The random field around dipolar defects can significantly lower the activation barrier required for the nucleation of domains, leading to a lower  $E_c$ .<sup>15</sup>

The NBT-BA ceramics also exhibit improved piezoelectric properties. It is observed that the piezoelectric constant  $d_{33}$  increases from 76 to 130 pC/N and the electromechanical coupling factor  $k_p$  increases from 0.15 to 0.23 as  $x$  increases from 0 to 0.08. The  $d_{33}$  and  $k_p$  of the pure NBT ceramics were reported to be 77 pC/N and 0.16, respectively.<sup>15</sup> The piezoelectric properties of 0.92NBT-0.08BA ceramics are comparable to the other NBT-based lead-free solid solution piezoelectric ceramics such as  $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$  and  $0.98(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-0.02\text{NaNbO}_3$ .<sup>16,17</sup> The improved piezoelectric properties can be attributed to the decreased conductivity, which makes it possible to apply a higher electric field during the poling process. The improved piezoelectric properties may also be related to the decrease in the depolarization temperature  $T_d$  from 195 to 165 °C. A similar relationship between the piezoelectric constant and the depolarization temperature was also reported for the  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  ceramics.<sup>18</sup> It is believed that macro-micro domain switching takes place at the depolarization temperature, thus, the depolarization temperature can be seen as an indication of the stability of ferroelectric domains.<sup>19</sup> The decreased depolarization temperature suggests that the addition of BA makes the ferroelectric domains less stable, and as a result, the reorientation of the 90°

domains becomes easier. Therefore, the piezoelectric properties are improved in the NBT-BA ceramics.

In conclusion, a pure perovskite phase was formed in the  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  solid solution for  $x \leq 0.08$ . The NBT-BA solid solution ceramics exhibit improved ferroelectric and piezoelectric properties compared to the NBT ceramics, with  $P_r=52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c=44 \text{ kV}/\text{cm}$ ,  $d_{33}=130 \text{ pC}/\text{N}$ , and  $k_p=0.23$  for 0.92NBT-0.08BA. The enhanced piezoelectricity is attributed to the decrease in dielectric loss and the decrease in the depolarization temperature. The partial substitution of BA for NBT augments the relative amount of  $\text{Bi}^{3+}$  ion on the A-site with stereochemically active lone-pair electrons, which may also contribute to the increased piezoelectric and ferroelectric properties.

This work was supported by the U.S. Office of Naval Research (No. N00014-06-1-0166) and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). The authors thank J. Zylberberg and C. Lei for helpful discussion.

- <sup>1</sup>G. A. Smolenski, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, and N. N. Krainik, *Sov. Phys. Solid State* **2**, 2651 (1961).
- <sup>2</sup>Y. M. Chiang, G. W. Farrey, and A. N. Soukhojak, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3683 (1998).
- <sup>3</sup>T. Wada, K. Toyoiike, Y. Imanaka, and Y. Matsuo, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **40**, 5703 (2001).
- <sup>4</sup>H. Ishii, H. Nagata, and T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **40**, 5660 (2001).
- <sup>5</sup>J.-R. Gomah-Pettry, S. Said, P. Marchet, and J.-P. Mercurio, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1165 (2004).
- <sup>6</sup>P. Marchet, E. Boucher, V. Dorcet, and J. P. Mercurio, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 3037 (2006).
- <sup>7</sup>P. Baettig, C. F. Schelle, R. LeSar, U. V. Waghmare, and N. A. Spaldin, *Chem. Mater.* **17**, 1376 (2005).
- <sup>8</sup>A. A. Belik, T. Wuernisha, T. Kamiyama, K. Mori, M. Maie, T. Nagai, Y. Matsui, and E. Takayama-Muromachi, *Chem. Mater.* **18**, 133 (2006).
- <sup>9</sup>J. Zylberberg, A. A. Belik, E. Takayama-Muromachi, and Z.-G. Ye, *Chem. Mater.* **19**, 6385 (2007).
- <sup>10</sup>H. Yu and Z.-G. Ye, *J. Appl. Phys.* **103**, 034114 (2008).
- <sup>11</sup>Y. Watanabe, Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, *Proceedings of the 27th Electronics Division Meeting* (Ceramic Society of Japan, Japan, 2007), p. 62 (Abstract Book).
- <sup>12</sup>J. H. Park, B. K. Kim, and S. J. Park, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 430 (1996).
- <sup>13</sup>S. E. Park and K. S. Hong, *J. Mater. Res.* **12**, 2152 (1997).
- <sup>14</sup>Q. Tan, J. Li, and D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 418 (1999).
- <sup>15</sup>D. Viehland and Y. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **88**, 6696 (2000).
- <sup>16</sup>Q. Xu, S. Chena, W. Chen, S. Wu, J. Lee, J. Zhou, H. Sun, and Y. Li, *J. Alloys Compd.* **381**, 221 (2004).
- <sup>17</sup>Y. Li, W. Chen, J. Zhou, Q. Xu, H. Sun, and R. Xu, *Mater. Sci. Eng., B* **112**, 5 (2004).
- <sup>18</sup>B. Chu, D. Chen, G. Li, and Q. Yin, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 2115 (2002).
- <sup>19</sup>Y. Xi, Zh. L. Chen, and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* **54**, 3399 (1983).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Dielectric properties and relaxor behavior of a new $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$ solid solution

Huichun Yu and Zuo-Guang Ye

Citation: J. Appl. Phys. **103**, 034114 (2008); doi: 10.1063/1.2838479

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2838479>

View Table of Contents: <http://jap.aip.org/resource/1/JAPIAU/v103/i3>

Published by the American Institute of Physics.

---

### Related Articles

Enhanced piezoelectric properties of  $(\text{Na}_{0.5+y+z}\text{K}_{0.5-y})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$  ceramics  
Appl. Phys. Lett. **101**, 012902 (2012)

Multiferroic response of nanocrystalline lithium niobate  
J. Appl. Phys. **111**, 07D907 (2012)

Non-radiative complete surface acoustic wave bandgap for finite-depth holey phononic crystal in lithium niobate  
Appl. Phys. Lett. **100**, 061912 (2012)

Investigation of dielectric and electrical properties of Mn doped sodium potassium niobate ceramic system using impedance spectroscopy  
J. Appl. Phys. **110**, 104102 (2011)

Determination of depolarization temperature of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics  
J. Appl. Phys. **110**, 094108 (2011)

---

### Additional information on J. Appl. Phys.

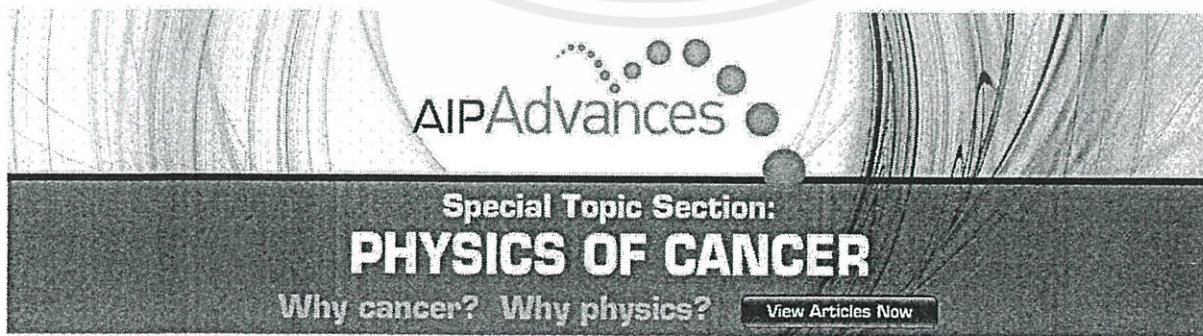
Journal Homepage: <http://jap.aip.org/>

Journal Information: [http://jap.aip.org/about/about\\_the\\_journal](http://jap.aip.org/about/about_the_journal)

Top downloads: [http://jap.aip.org/features/most\\_downloaded](http://jap.aip.org/features/most_downloaded)

Information for Authors: <http://jap.aip.org/authors>

### ADVERTISEMENT



AIPAdvances

Special Topic Section:  
**PHYSICS OF CANCER**

Why cancer? Why physics? [View Articles Now](#)

# Dielectric properties and relaxor behavior of a new $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$ solid solution

Huichun Yu and Zuo-Guang Ye<sup>a)</sup>

Department of Chemistry and 4D LABS, Simon Fraser University, 8888 University Drive, Burnaby, British Columbia V5A 1S6, Canada

(Received 21 September 2007; accepted 2 December 2007; published online 13 February 2008)

A new lead-free perovskite solid solution of  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ( $x=0.02, 0.05, 0.10, \text{ and } 0.15$ ) that exhibits ferroelectric properties and relaxor behavior has been synthesized by solid state reactions. X-ray diffraction patterns show a transformation from the tetragonal symmetry into a rhombohedral symmetry as a result of the substitutions of  $\text{Bi}^{3+}$  on the *A* site and  $\text{Al}^{3+}$  on the *B* site in the crystal lattice of  $\text{BaTiO}_3$ . The temperature and frequency dependences of the dielectric constant indicate a crossover from a normal ferroelectric to relaxor behavior. The degree of deviation from the Curie–Weiss law is found to increase with the increasing amount of  $\text{BiAlO}_3$ . The high-temperature slope of the dielectric peak for  $x=0.05, 0.1$  and,  $0.15$  can be well described by a Lorenz-type relation. Typical relaxor behavior is observed for  $x=0.15$  with the temperature of the dielectric peak  $T_m=360$  K at 1 kHz, while ferroelectric hysteresis loop is displayed at room temperature. This suggests that the long-range polar order from the end member  $\text{BaTiO}_3$  persists and coexists with polar nanoregions induced by the chemical disorder following the coupled substitutions in the solid solution. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2838479]

## I. INTRODUCTION

Relaxor ferroelectrics have attracted considerable interest owing to the rich diversity of their structural and physical properties as well as potential technological applications. Most of the known relaxor ferroelectrics belong to the family of lead-based complex perovskites, such as  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN),  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ , and  $(\text{PbLa})(\text{ZrTi})\text{O}_3$ .<sup>1–7</sup> However, the toxicity of lead has raised concerns about lead-based materials. Therefore, lead-free ferroelectrics are highly desirable for environment-friendly purpose. An increasing number of such materials have been derived from  $\text{BaTiO}_3$  by homovalent cationic substitutions such as  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  (Refs. 8–10) and  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ ,<sup>11–13</sup> or heterovalent substitutions such as  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ .<sup>14</sup> In addition, a gradual crossover from a normal ferroelectric state to relaxor behavior has been observed in  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  (Ref. 8) and  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  (Refs. 11 and 13) with high enough  $x$ . It is believed that the relaxor behavior originates from the compositional disorder associated with different kinds of ions occupying the crystallographically equivalent sites. The study of the gradual crossover from normal to relaxor ferroelectricity can be helpful for understanding the relaxor behavior in both lead-based and lead-free materials. Although these materials exhibit the characteristics of relaxor behavior, it has been shown that the origins of dielectric relaxation and the dipole dynamics of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  (with  $x=0.325$ ) are different from PMN, and upon cooling it enters a quasiferroelectric state instead of a nonergodic relaxor state.<sup>9,10</sup>

Recent theoretical studies on bismuth aluminate predicted that  $\text{BiAlO}_3$  could be a promising lead-free candidate

ferroelectric material with a Curie temperature ( $T_C$ ) about 800 K.<sup>15</sup> However,  $\text{BiAlO}_3$  could only be prepared by a high-pressure high-temperature technique and it decomposes above 820 K.<sup>16</sup> Its structure was refined to be perovskite-like with a polar rhombohedral symmetry at room temperature.<sup>16</sup> The first characterization of the ceramic  $\text{BiAlO}_3$  synthesized by the high-pressure method demonstrated that  $\text{BiAlO}_3$  is indeed a lead-free ferroelectric with a Curie temperature  $T_C > 520$  °C.<sup>17</sup> Its dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties are comparable to those of other lead-free ferroelectrics such as  $\text{BiFeO}_3$  and  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , making it a promising new high- $T_C$  lead-free ferroelectric material for memory applications.<sup>17</sup> There are, however, two main factors, the poor thermal stability and extreme synthetic conditions, that will limit the practical usability of  $\text{BiAlO}_3$ . It is expected that  $\text{BiAlO}_3$  could be incorporated into other perovskite materials to form solid solutions. In this way, it is possible to (partially) stabilize  $\text{BiAlO}_3$  and at the same time to modify the structure and properties of the host compound. In the present work, a new lead-free  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  solid solution has been synthesized by solid state reactions, and the composition dependences of the structure and dielectric properties have been studied. A crossover from normal ferroelectric state to typical relaxor behavior has been demonstrated in the solid solution with increasing amount of  $\text{BiAlO}_3$ .

## II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The solid solution of  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ( $x=0, 0.02, 0.05, 0.10, \text{ and } 0.15$ ) was synthesized in the form of ceramics by solid state reaction from the stoichiometric amounts of  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The powders were thoroughly ground and calcined at 1100 °C for 4 h. The calcined powders were reground with the addition of a

<sup>a)</sup> Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: zye@sfu.ca.

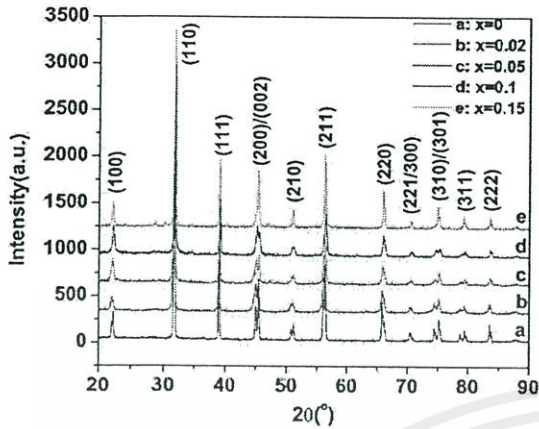


FIG. 1. (Color online) XRD patterns of  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ( $x=0, 0.02, 0.05, 0.10, \text{ and } 0.15$ ) ceramics.

few drops of polyvinyl alcohol (PVA) and pressed into pellets of 1 cm in diameter. The pellets were first heated at  $650^\circ\text{C}$  for 2 h to drive off the PVA, and then sintered in a sealed alumina crucible at  $1350^\circ\text{C}$  for 2 h.

X-ray powder diffraction (XRD) patterns were recorded on a Philips PW 1730 diffractometer with a  $\text{Cu } K\alpha$  source. The circular sides of the ceramic samples were polished and sputtered with gold layers for electrical characterization. The dielectric properties were measured at frequencies of 100 Hz–100 kHz in the temperature range from  $-100$  to  $200^\circ\text{C}$  using a Solartron 1260 impedance analyzer combined with a Solartron 1296 dielectric interface. The polarization-electric field ( $P$ - $E$ ) hysteresis loops were displayed by a RT66A Standard Ferroelectric Testing System (Radiant Tech.).

### III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 gives the XRD patterns of the  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ( $x=0, 0.02, 0.05, 0.10, \text{ and } 0.15$ ) ceramics. All the samples with  $x \leq 0.10$  exhibit a pure perovskite structure, indicating the formation of the  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  solid solution. Some weak peaks were observed for  $x \geq 0.12$  at  $2\theta = 28^\circ - 31^\circ$ , which arise from the formation of a small amount of a bismuth-deficient  $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ -type secondary phase. Note that impurity phases with peaks at  $2\theta = 26^\circ - 31.2^\circ$  were also observed in  $\text{BiAlO}_3$  prepared by the high-pressure high-temperature technique.<sup>16</sup> The appearance of impurity phase indicates that the limit of solubility of  $\text{BiAlO}_3$  into  $\text{BaTiO}_3$  is at  $x \approx 0.12$ . Such a relatively small solubility is probably associated with the instability of  $\text{BiAlO}_3$  that decomposes at high temperatures. Despite the limit of solubility, the composition with  $x=0.15$  remains the interest of this study because of its typical relaxor behavior (see below). It is interesting to note that the (002)/(200) and (310)/(301) split peaks of tetragonal  $\text{BaTiO}_3$  phase gradually merge into single peaks with increasing  $x$ , suggesting that the tetragonal symmetry of  $\text{BaTiO}_3$  is transformed into a rhombohedral symmetry as a result of the coupled substitution of  $\text{Bi}^{3+}$  for  $\text{Ba}^{2+}$  on the  $A$  site and  $\text{Al}^{3+}$  for  $\text{Ti}^{4+}$  on the  $B$  site in the solid solution.

The temperature dependence of the dielectric constant of the  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ( $x=0.02, 0.05, 0.10, \text{ and } 0.15$ ) ceramics is shown in Fig. 2. For  $x=0.02$ , the dielectric peak appears relatively sharp at  $T_C = 132^\circ\text{C}$  with no frequency dispersion, similar to those observed in pure  $\text{BaTiO}_3$ . With increasing  $x$ , the sharp dielectric peak gradually becomes a diffuse peak with a frequency dependent temperature of the peak,  $T_m$ . A small shift of  $T_m$  toward a higher temperature with increasing frequency is observed for  $x=0.05$  and  $0.10$ .

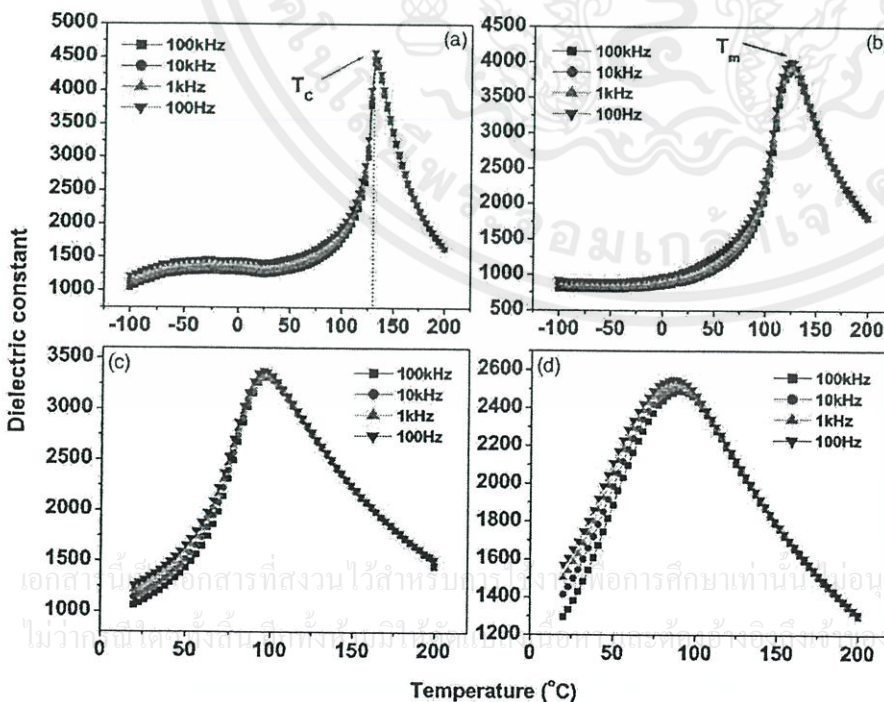


FIG. 2. (Color online) Temperature dependence of dielectric constant ( $\epsilon$ ) for  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ceramics [(a)–(d)  $x=0.02, 0.05, 0.10, \text{ and } 0.15$ ].

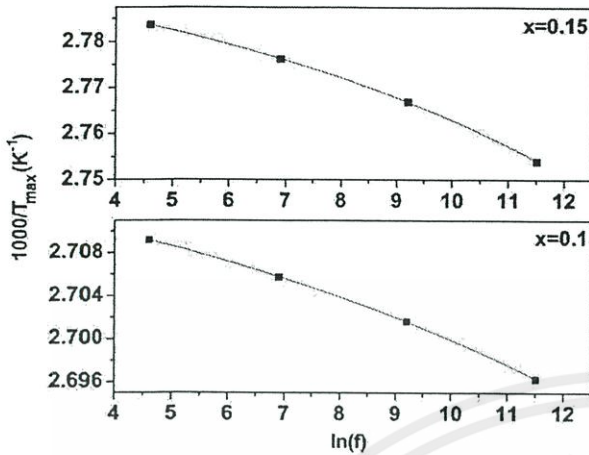


FIG. 4. (Color online) Frequency dependence of the reciprocal of the temperature of dielectric peak ( $1/T_m$ ) for the  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ceramics ( $x=0.10$  and  $0.15$ ). The symbols indicate the experimental data, and the solid lines represent the fit to the Vogel-Fulcher law (2).

remains constant around 434 K. The deviation from the Curie-Weiss law is commonly observed in relaxor ferroelectrics.<sup>23</sup> It can be explained by the existence of the polar clusters which appear below  $T_d$ . Deviations from the high-temperature linearity in the temperature dependence of the optic index of refraction  $n(T)$  was originally observed starting at the temperature  $T_d$  in  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ .<sup>24</sup> A parameter  $\Delta T_d$ , defined as  $\Delta T_d = T_d - T_m$ , is used to measure the degree of deviation from the Curie-Weiss law.  $\Delta T_d$  for  $x=0.02, 0.05, 0.10$ , and  $0.15$  is found to increase from 29 to 36, to 64, and to 74 K, respectively, indicating an increased degree of deviation from the Curie-Weiss law, which is associated with the increased dielectric diffuseness and enhanced relaxor behavior with increasing  $x$ .

It has been found that in many relaxor ferroelectrics the frequency dependence of the temperature of the dielectric peak follows the Vogel-Fulcher law,<sup>20</sup>

$$f = f_0 \exp\left[-\frac{E_a}{k_B(T_m - T_f)}\right], \quad (2)$$

where  $E_a$  is the activation energy,  $T_f$  is the freezing temperature of the polarization fluctuation, and  $f_0$  is the Debye frequency. Figure 4 shows the variation of  $1/T_m$  with  $\ln(f)$  for  $x=0.10$  and  $0.15$ . The temperature of the dielectric peak  $T_m$  shows a good fit to the Vogel-Fulcher law, showing typical relaxor behavior for the two compositions. The values of the fitting parameters  $f_0$ ,  $E_a$ , and  $T_f$  are found to be  $E_a=9.3$  meV,  $T_f=365$  K, and  $f_0=3.22 \times 10^{12}$  Hz for  $x=0.10$  and  $E_a=12.3$  meV,  $T_f=352$  K, and  $f_0=3.97 \times 10^{10}$  Hz for  $x=0.15$ , respectively. The degree of relaxor behavior can be described by a parameter  $\Delta T_{\text{relaxor}}$ , which is defined as  $\Delta T_{\text{relaxor}} = T_m(100 \text{ kHz}) - T_m(100 \text{ Hz})$ . The values of  $\Delta T_{\text{relaxor}}$  for  $x=0.10$  and  $0.15$  are found to be 1.8 and 3.9 K, respectively. This indicates that with increasing  $x$ , the degree of the relaxor behavior increases, which is consistent with the increased diffuseness of the dielectric peak and increased  $\Delta T_d$ .

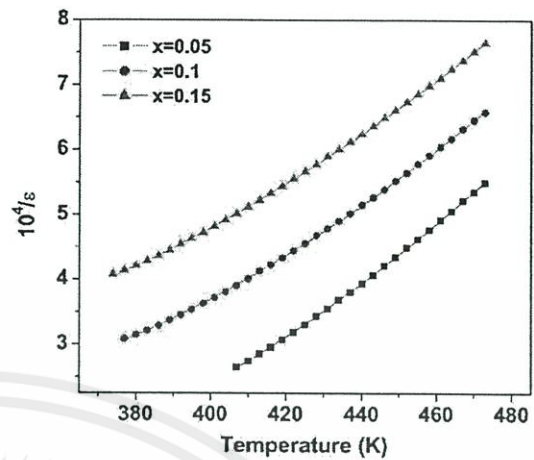


FIG. 5. (Color online) Temperature dependence of  $1/\epsilon$  for the  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ceramics ( $x=0.05, 0.10$ , and  $0.15$ ) at 1 kHz. The symbols indicate the experimental data, and the solid lines represent the fit to the Lorentz-type relation (3).

An empirical Lorentz-type relation has been found to describe the high-temperature slope of the dielectric peak,<sup>25</sup>

$$\frac{\epsilon_A}{\epsilon} - 1 = \frac{(T - T_A)^2}{2\delta^2}, \quad (3)$$

where  $T_A$  and  $\epsilon_A$  are the fitting parameters defining the temperature and magnitude of the Lorentz peak and  $\delta$  is a measure of the degree of diffuseness of the peak. Figure 5 shows the plot of  $1/\epsilon$  at 1 kHz as a function of  $T$  starting from temperatures a few degrees above  $T_m$ . The high-temperature slope of the dielectric peak fits well to the Lorentz-type relation (3). The values of  $\delta$  calculated using the fitting for  $x=0.05, 0.10$ , and  $0.15$  are 20, 57, and 106 K, respectively, confirming the increased diffuseness of the dielectric peak with increasing substitution level.

The polarization-electric field ( $P$ - $E$ ) hysteresis loops were displayed at room temperature, demonstrating the ferroelectricity of the  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  solid solution. Figure 6 shows the hysteresis loop for the

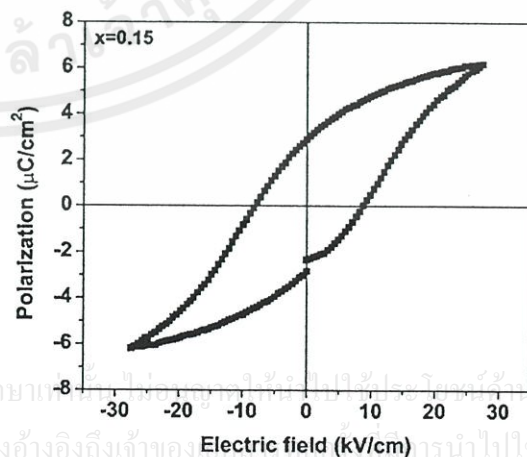


FIG. 6. Polarization-electric field ( $P$ - $E$ ) hysteresis loop for the  $0.85\text{BaTiO}_3-0.15\text{BiAlO}_3$  ceramics displayed at room temperature.

0.85BaTiO<sub>3</sub>-0.15BiAlO<sub>3</sub> ceramics. A remnant polarization of  $P_r=2.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  with a coercive field of  $E_c=8.8 \text{ kV}/\text{cm}$  was obtained under a maximum applied electric field of  $\pm 27.5 \text{ kV}/\text{cm}$ .

#### IV. CONCLUSIONS

A new solid solution of  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  ( $x=0.02, 0.05, 0.10,$  and  $0.15$ ) has been synthesized, and its structural and dielectric properties have been systematically characterized. The coupled substitutions of  $\text{Bi}^{3+}$  for  $\text{Ba}^{2+}$  on the *A* site and  $\text{Al}^{3+}$  for  $\text{Ti}^{4+}$  on the *B* site lead to the transformation of the tetragonal symmetry of  $\text{BaTiO}_3$  into a rhombohedral symmetry at room temperature. With increasing  $x$ , the  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  solid solution shows an increased degree of deviation from the Curie-Weiss law and an increased diffuseness of the dielectric peak. The gradual evolution of the diffuse dielectric peak indicates a crossover from a normal ferroelectric state to relaxor behavior. Typical relaxor behavior is observed in  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BiAlO}_3$  with  $x=0.15$ , while ferroelectric hysteresis loop is displayed at room temperature, suggesting that the long-range polar order from the end member  $\text{BaTiO}_3$  persists and coexists with polar nanoregions induced by the chemical disorder as a result of the coupled substitutions in the solid solution.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the U.S. Office of Naval Research (No. N00014-06-1-0166) and the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

- <sup>1</sup>L. E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- <sup>2</sup>Z.-G. Ye, *Key Eng. Mater.* **155**, 81 (1998).
- <sup>3</sup>A. A. Bokov and Z.-G. Ye, *J. Mater. Sci.* **41**, 31 (2006).
- <sup>4</sup>N. Setter and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* **51**, 4356 (1980).
- <sup>5</sup>F. Chu, N. Setter, and A. K. Tagantsev, *J. Appl. Phys.* **74**, 5129 (1993).
- <sup>6</sup>X. Yao, Z. L. Chen, and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* **54**, 3399 (1984).
- <sup>7</sup>A. Krumins, T. Shiosaki, and S. Koizumi, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **33**, 4940 (1994).
- <sup>8</sup>P. Sciau, G. Calvarin, and J. Ravez, *Solid State Commun.* **113**, 77 (2000).
- <sup>9</sup>A. A. Bokov, M. Maglione, A. Simon, and Z.-G. Ye, *Ferroelectrics* **337**, 169 (2006).
- <sup>10</sup>A. A. Bokov, M. Maglione, and Z.-G. Ye, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 092001 (2007).
- <sup>11</sup>N. Yasuda, H. Ohwa, and S. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **35**, 5099 (1996).
- <sup>12</sup>C. Lei, A. A. Bokov, and Z.-G. Ye, *Ferroelectrics* **339**, 129 (2006).
- <sup>13</sup>C. Lei, A. A. Bokov, and Z.-G. Ye, *J. Appl. Phys.* **101**, 084105 (2007).
- <sup>14</sup>J. Ravez and A. Simon, *Mater. Lett.* **36**, 81 (1998).
- <sup>15</sup>P. Baettig, C. F. Schelle, R. LeSar, U. V. Waghmare, and N. A. Spaldin, *Chem. Mater.* **17**, 1376 (2005).
- <sup>16</sup>A. A. Belik, T. Wuernisha, T. Kamiyama, K. Mori, M. Maie, T. Nagai, Y. Matsui, and E. Takayama-Muromachi, *Chem. Mater.* **18**, 133 (2006).
- <sup>17</sup>J. Zylberberg, A. A. Belik, E. Takayama-Muromachi, and Z.-G. Ye, *Chem. Mater.* **19**, 6385 (2007).
- <sup>18</sup>Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A. S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* **92**, 2655 (2002).
- <sup>19</sup>C. Ang, Z. Jing, and Z. Yu, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 8901 (2002).
- <sup>20</sup>D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, and M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* **68**, 2916 (1990).
- <sup>21</sup>V. Westphal, W. Kleemann, and M. D. Glinchuk, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 847 (1992).
- <sup>22</sup>A. A. Bokov, I. P. Rayevskii, V. G. Smotrakov, and O. I. Prokopalo, *Phys. Status Solidi A* **93**, 411 (1986).
- <sup>23</sup>D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, and M. Wuttig, *Phys. Rev. B* **46**, 8003 (1992).
- <sup>24</sup>G. Burns and F. H. Dacol, *Solid State Commun.* **48**, 853 (1983).
- <sup>25</sup>A. A. Bokov, Y.-H. Bing, W. Chen, Z.-G. Ye, S. A. Bogatina, I. P. Raevskii, S. I. Raevskaya, and E. V. Sahkar, *Phys. Rev. B* **68**, 052102 (2003).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้