



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการสมบัติและการเปลี่ยนวัฏภาคของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก
และสารที่เกี่ยวข้องที่น่าสนใจในปัจจุบัน

“Properties and Phase transitions of current
interesting ferroelectric and related materials”

โดย ศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิจนากุล

กันยายน 2559

สัญญาเลขที่ BRG5680002

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการสมบัติและการเปลี่ยนวัฏภาคของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก
และสารที่เกี่ยวข้องที่น่าสนใจในปัจจุบัน

“Properties and Phase transitions of current
interesting ferroelectric and related materials”

โดย

ศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิจนากุล
ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของนักวิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้า ขอขอบพระคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่สนับสนุนให้ทุนการวิจัยในโครงการวิจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนวัฏภาคในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกและสารที่เกี่ยวข้อง “Factors effect on phase transitions in ferroelectric and related materials” โครงการนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยทุนสนับสนุนและความร่วมมือจากหลายฝ่าย ทั้งอาจารย์ นักวิจัย และนักศึกษา ทำให้เกิดผลงานวิจัยดังที่ปรากฏ

ขอขอบคุณ Dr. David P. Cann (Industrial and Manufacturing Engineering, Oregon State University, USA) Prof. Dr. Luiz F. Cotica (Department of Physics, State University of Maringa, Maringa, 87020-900, Brazil) Prof. Dr. Ruyan Guo รวมทั้ง Prof. Dr. Amar S. Bhalla (Department of Electrical and Computer Engineering, University of Texas at San Antonio, TX 78249, USA) Prof. Dr. Pulickel M. Ajayan (Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Rice University, Houston, Texas, USA) ที่ได้อนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือวัดค่าสมบัติต่างๆ

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กมลพรรณ เพ็งพัฑ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุชุม อิศเสงี่ยม ที่ได้ให้ความร่วมมือด้านการวิจัยและเครื่องมือต่างๆ และ ขอขอบคุณ คุณดวงพร เล็กสวัสดิ์ ที่ได้อำนวยความสะดวกด้านธุรการต่างๆ

สุดท้าย ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร.ทวี ตันฉศิริ ที่ได้สนับสนุนในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ ในห้องปฏิบัติการวิจัยอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และสนับสนุนค่าใช้จ่ายบางส่วนในโครงการ รวมทั้งให้ข้อคิด ข้อเสนอแนะต่างๆ

ศาสตราจารย์ ดร.กอบวุฒิ รุจิณากุล

Abstract

This research project is aimed to search new ceramic materials with high electrical performance, for electronic applications. Many materials characterization methods were employed in order to investigate the properties of samples such as phase formation, phase transition behavior, microstructure, electrical and magnetic properties. The important characterization methods included X-ray diffraction technique, thermal analysis, electron microscopy, magnetic and electrical measurements. Three main research topics were carried out. Firstly, new lead-free piezoceramics from $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ and $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ based systems were prefabricated and their properties were investigated. The obtained results showed that the ceramics presented very high piezoelectric properties as expected. Secondly, high dielectric ceramics were fabricated including, $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{BaFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$, and $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ based ceramics. Some of the high dielectric constant ceramics were synthesis by a molten salt technique. The obtained ceramics presented very high dielectric constant such as $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ had extremely high dielectric constant ($\epsilon_r > 199,000$ for temperatures $> 200^\circ\text{C}$). The dielectric behavior of the studied ceramics was interpreted in terms of Maxwell–Wagner polarization mechanism. Finally, properties of the multiferroic materials including BiFeO_3 doped Bi_2O_3 , and $0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}/x\text{NiO}$ were investigated. The obtained data showed the multiferroic materials had many interesting properties. Based on the obtained results and investigation, at least 15 papers were published in international publications. This project also produced more than 7 graduate students and made good connection with 15 researchers (inside and outside Thailand).

Keyword: dielectric, piezoelectric, ferroelectric, multiferroic

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อค้นหาวัสดุเซรามิกใหม่ที่มีประสิทธิภาพสูงไฟฟ้าสำหรับการใช้งานอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ วิธีการหาลักษณะเฉพาะแบบต่างๆได้ถูกใช้เพื่อตรวจสอบสมบัติของเซรามิกตัวอย่าง ซึ่งสมบัติเหล่านี้ได้แก่ การก่อตัววัฏภาคพหุติกรรม การเปลี่ยนวัฏภาค โครงสร้างทางจุลภาค สมบัติเชิงแม่เหล็ก และสมบัติเชิงไฟฟ้า วิธีการหาลักษณะเฉพาะที่สำคัญได้แก่เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เทคนิควิเคราะห์เชิงความร้อน กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน การวัดสมบัติแม่เหล็กไฟฟ้า และการวัดสมบัติเชิงไฟฟ้า ซึ่งงานวิจัยสามารถแบ่งเป็นสามส่วนดังนี้คือ ส่วนแรกได้ทำการวิจัยวัสดุเซรามิกไพโอโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วจากเซรามิกที่มี $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ และ $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ เป็นฐาน ผลการศึกษาที่ได้แสดงให้เห็นว่า วัสดุเซรามิกไพโอโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วดังกล่าวมีสมบัติไพโอโซอิเล็กทริกที่สูงมากดังที่คาดการณ์ไว้ ในส่วนที่สองได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับวัสดุเซรามิกไดอิเล็กทริกค่าสูง อันได้แก่เซรามิกที่มี $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{BaFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$, และ $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ เป็นฐาน โดยเซรามิกบางส่วนได้ทำการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคเกลือหลอมเหลว พบว่าเซรามิกที่ได้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงอย่างมากเช่น $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากกว่า 199,000 สำหรับอุณหภูมิ $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยพฤติกรรมของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงนี้สามารถอธิบายโดยกลไกโพลาริเซชันของแมกเวลล์-วากเนอร์ ในส่วนสุดท้ายได้ศึกษาสมบัติของวัสดุหมัลติเฟรโรอิกอันได้แก่ BiFeO_3 เจือ Bi_2O_3 และ $0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}/x\text{NiO}$ ได้ถูกตรวจสอบข้อมูลที่ได้แสดงให้เห็นว่าวัสดุหมัลติเฟรโรอิกมีสมบัติที่น่าสนใจมากมาย จากงานวิจัยในครั้งนี้ได้ตีพิมพ์ผลงานในวารสารระดับนานาชาติจำนวนไม่น้อยกว่า 15 เรื่อง ได้ผลิตบัณฑิตศึกษาไม่น้อยกว่า 7 ท่าน และได้สร้างความสัมพันธ์กับนักวิทยาศาสตร์ทั้งในและต่างประเทศ จำนวน 12 ท่าน

Keyword: ไดอิเล็กทริก ไพโอโซอิเล็กทริก เฟรโรอิเล็กทริก หมัลติเฟรโรอิก

สารบัญ

	หน้าที่
กิตติกรรมประกาศ	ก
Abstract	ข
บทคัดย่อ	ค
Executive summary	จ
ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	ช
การค้นคว้าวรรณกรรม	ณ
วัตถุประสงค์ของโครงการ	ณ
ระเบียบวิธีวิจัย	ณ
การดำเนินงานที่ผ่านมา	1
ภาคผนวก	133
ผลลัพธ์ของโครงการ	
ผลงานอื่น	

Executive summary

ได้ทำการศึกษา ค้นหาและการสังเคราะห์วัสดุไฟฟ้าชนิดใหม่ๆ ที่มีสมบัติดี และเป็นที่น่าสนใจในปัจจุบัน โดยเน้นกลุ่มวัสดุเซรามิกไดอิเล็กทริก ไพโอโซอิเล็กทริก เพียโรอิเล็กทริก ซึ่งรวมถึงวัสดุผลึกเพียโรอิก ซึ่งได้ทำการตรวจสอบสมบัติต่างๆ เช่น สมบัติไดอิเล็กทริก ไพโอโซอิเล็กทริก เพียโรอิเล็กทริก แม่เหล็ก และพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงวัฏภาค นอกจากนี้ยังเน้นการสังเคราะห์ไฟฟ้าวัสดุชนิดใหม่ๆ ที่น่าสนใจในปัจจุบันด้วยเทคนิคใหม่ๆ เช่น เทคนิคเกลือหลอมเหลว ซึ่งได้ดำเนินการวิจัยตามหัวข้อดังนี้

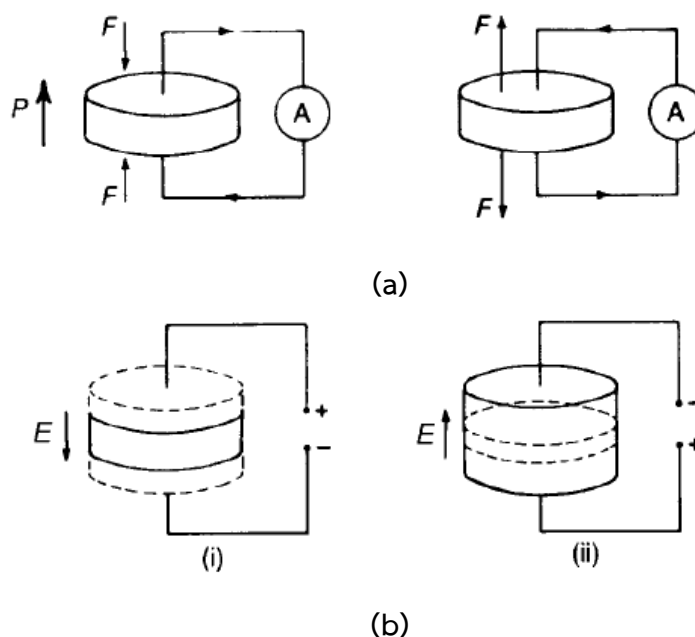
1. การปรับปรุงสมบัติไพโอโซอิเล็กทริกของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ โดยวิธีการอบอ่อน
2. สมบัติไดอิเล็กทริกของ $(1-x)\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ เซรามิก
3. ผลกระทบของอนุภาคนาโน NiO ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเซรามิกที่มี BNT เป็นฐาน
4. พฤติกรรมทางไฟฟ้าของเซรามิกสารละลายของแข็งไร้สารตะกั่วในระบบ $(1-x)\text{BZT}07-x\text{BNWT}$
5. สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Ca และเตรียมโดยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
6. ผลของพารามิเตอร์กระบวนการเตรียมและการเจือ Bi_2O_3 ส่วนเกินที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BiFeO_3
7. สมบัติไดอิเล็กทริกและไพโอโซอิเล็กทริกค่าสูงในเซรามิก $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ ที่ผ่านการอบอ่อน
8. สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกแบเรียมโอออนโนโบเตที่เจือด้วย Ga_2O_3 (BFGN)
9. การวัดไดอิเล็กทริกและความต้านทานไฟฟ้ากระแสสลับของเซรามิก $(1-x)\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$
10. โครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$
11. การสำรวจสมบัติไดอิเล็กทริกค่าสูงมากของเซรามิก $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว
12. สมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสมเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนตและมัลไลต์
13. การเพิ่มสมบัติไพโอโซอิเล็กทริกของเซรามิกไร้สารตะกั่ว $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ใกล้ขอบเขตวัฏภาคมอร์โฟทรอปิก
14. อิทธิพลของการรวมตัวของอะลูมิเนียมออกไซด์ขนาดนาโน ต่อโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$
15. สมบัติไดอิเล็กทริกและผลของข้อผิดพลาดของเซรามิก $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; ($x = 0.0, 0.1$ และ 0.2) ที่เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว

นอกจากนี้ ยังได้ทบทวนงานวิจัยท่านอื่นๆ จนได้มีผลงานร่วมอีก 27 เรื่อง ได้ผลิตนักศึกษา ระดับปริญญาเอกจำนวน 4 ท่าน และระดับปริญญาโท จำนวน 3 ท่าน โดยได้สร้างความสัมพันธ์กับนักวิทยาศาสตร์ทั้งในและต่างประเทศ จำนวน 12 ท่าน

โดยสิ่งที่ได้ค้นพบคือวัสดุที่มีสมบัติสูง อาทิเช่น $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ มีค่าความเครียดสูงมาก เหมาะสำหรับงานแอคชูเอเตอร์ สำหรับวัสดุที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูงได้แก่ $(1-x)\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$, $(1-x)\text{BZT}07$ - $x\text{BNW}$ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BFGN) $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูงมากเมื่อเทียบกับงานวิจัยของนักวิจัยท่านอื่นๆ โดยได้ใช้เทคนิคสเปคโตรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อน และทฤษฎีโพลาริเซชันของแมกเวลล์-วากเนอร์ ในการอธิบายปรากฏการณ์ไดอิเล็กทริก ซึ่งคิดผลปัจจัยที่กระทบต่อค่าไดอิเล็กทริกที่ครอบคลุมในทุกๆด้านซึ่งนักวิจัยโดยจะทั่วไป รายงานผลกระทบเฉพาะด้าน นอกจากนี้ยังพบว่า การเติม NiO ลงในเซรามิกที่มี BNT เป็นฐาน จะทำให้เกิดการเปลี่ยนสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นแบบสมบัติที่คล้ายคล้ายแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยมีลักษณะวงฮิสเตอร์ิซิสที่เป็นแบบตีบ ซึ่งน่าจะเหมาะนำมาใช้งานเป็นวัสดุเก็บกักพลังงานความหนาแน่นสูง และพบว่าการใส่ NiO ในเซรามิกดังกล่าว ทำให้วัสดุนี้สามารถปรับเปลี่ยนค่าความสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเมื่อเทียบกับสนามแม่เหล็กภายนอกอย่างมาก ซึ่งน่าจะนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับ หรืออุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับสนามแม่เหล็ก

ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ไพโซอิเล็กทริกเป็นปรากฏการณ์ปฏิสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเชิงไฟฟ้าและสมบัติเชิงกลที่สามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกลหรือในทางกลับกัน ผลนี้สามารถสังเกตได้ในผลึกไม่ใช่ศูนย์กลางหรือโครงสร้างที่คล้ายกัน ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกสามารถแบ่งออกเป็นสองลักษณะ คือผลแบบตรง (direct effect) และแบบตรงข้าม (indirect effect) อ้อมดังแสดงในรูปที่ 1

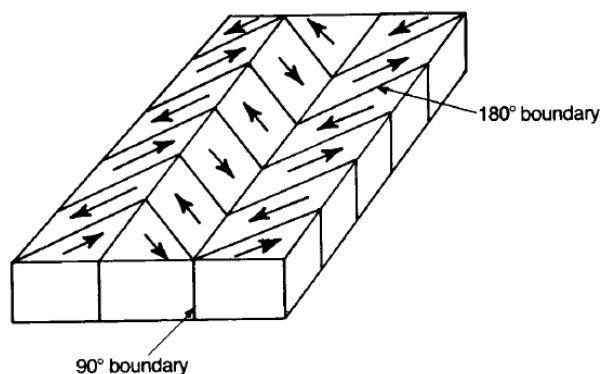


รูปที่ 1 (a) ไพโซอิเล็กทริกแบบตรงและ (b) ไพโซอิเล็กทริกแบบตรงข้าม [A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*, 1st Edn., Chapman & Hall, London, 1993]

โดยไพโซอิเล็กทริกแบบตรงสามารถเกิดได้เมื่อวัสดุเกิดโพลาไรเซชันไฟฟ้าภายใต้ความเครียดอันเกิดจากแรงกระทำ (รูปที่ 1 (a)) ในกรณีไพโซอิเล็กทริกแบบตรงข้ามนั้นวัสดุจะเปลี่ยนรูปร่างเมื่อถูกสนามไฟฟ้าภายนอกกระทำ (รูปที่ 1 (b)) จากผลดังกล่าวนี้ทำให้วัสดุไพโซอิเล็กทริกสามารถนำมาใช้งานกันอย่างแพร่หลายเช่น เซนเซอร์ ตัวกระตุ้น เครื่องกำเนิดไฟ ชิ้นส่วนของระบบอัลตราซาวนด์ ฯลฯ และการที่วัสดุไพโซอิเล็กทริกสามารถแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ จะมีบทบาทที่สำคัญสำหรับการแก้ไขปัญหาพลังงานของโลกในขณะนี้



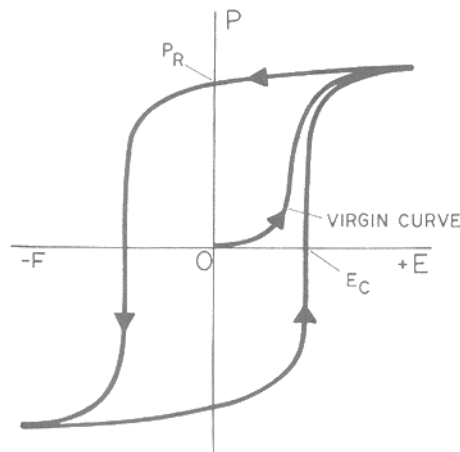
(a)



(b)

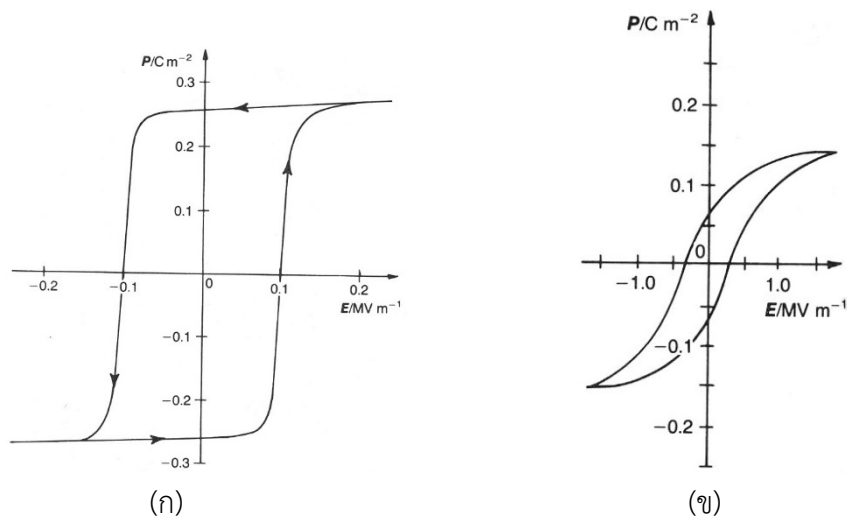
รูปที่ 2 (a) พื้นผิวของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก (b) โดเมนแบบ 180° และ 90° ในแบเรียมไททาเนต [A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*, 1st Edn., Chapman & Hall, London, 1993]

จากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้น พบว่าจะมีโดเมน (Domain) ที่มีขั้วอยู่ และจะวางตัวในทิศทางเป็นแบบสลับ (รูปที่ 2) แต่เมื่อใดที่มีสนามไฟฟ้าภายนอกที่มีความแรงมากพอ มากระทำกับสารจะทำให้โดเมนเหล่านั้นตอบสนองไปในทิศทางเดียวกัน ซึ่งพลังงานที่จะนำมาใช้ในการเปลี่ยนทิศทางหรือการหมุนของโดเมนจะหาได้จากการศึกษาวงวนฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) (รูปที่ 3) ซึ่งปริมาณที่สำคัญในวงวนฮิสเทอรีซิส ได้แก่ โพลาริเซชันคงค้าง (P_r) ซึ่งจะเป็นตัวบ่งบอกถึงความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารนั้นๆ นอกจากนั้นแล้วค่าสนามบีบบังคับ (coercive field, E_c) จะเป็นตัวบ่งบอกถึงความสามารถเปลี่ยนแปลงทิศทางของโดเมนได้ และยังเกี่ยวข้องกับค่าสนามไฟฟ้าที่ให้กับสารที่เป็นเซรามิกอีกด้วย ซึ่งพลังงานที่ใช้ในการหมุนทิศทางของโดเมนจะหาได้จากพื้นที่ของวงวนฮิสเทอรีซิส



รูปที่ 3 วงวนฮิสเตอร์ซิสของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [R.C. Buchanan, Ceramic Materials for Electronics, Processing, Properties and Application, Marcel Dekker, Inc, New York and Basel, 1986.]

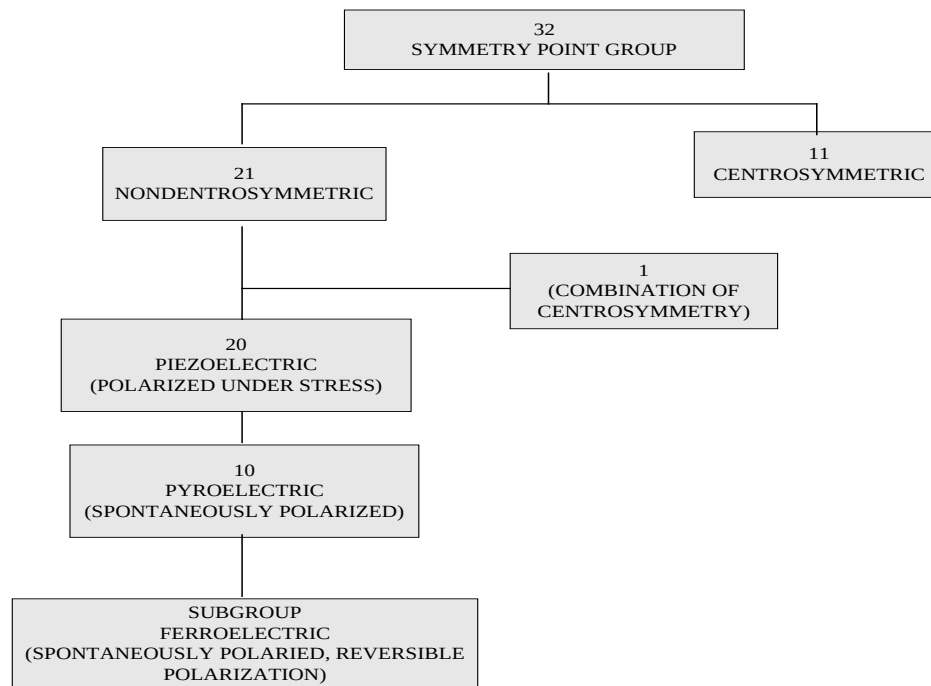
โดยทั่วไปแล้วในเซรามิกจะมีวงวนฮิสเตอร์ซิสที่มีลักษณะโค้งเอียงมากกว่าในกรณีผลึกเชิงเดี่ยว ทั้งนี้เพราะผลึกเชิงเดี่ยวจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ในทันทีที่ให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไป เนื่องจากมีโดเมนจำนวนน้อย และโดเมนมีขนาดใหญ่ จึงเกิดการเรียงตัวได้เร็วกว่าของกรณีที่โดเมนมีขนาดเล็ก และมีจำนวนมากอย่างในเซรามิก ซึ่งทำให้รูปร่างของวงวนฮิสเตอร์ซิสของผลึกเดี่ยวออกมาเป็นสี่เหลี่ยมมากกว่า (รูปที่ 4)



รูปที่ 4 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง P และ E ของ (ก) ผลึกเชิงเดี่ยวของ BaTiO₃ (ข) เซรามิก BaTiO₃ [A. J. Moulson and J. M. Herbert, Electroceramics, 1st Edn., Chapman & Hall, London, 1993.]

ซึ่งสารเฟอร์โรอิเล็กทริกจัดเป็นสารไพโอโซอิเล็กทริกชนิดหนึ่ง โดยสารไพโอโซอิเล็กทริกเป็นสารที่สามารถแสดงสมบัติทางไพโอโซอิเล็กทริกได้ ซึ่งสมบัตินี้เป็นสมบัติที่อธิบายจากปรากฏการณ์การเปลี่ยนแปลงของโพลาไรเซชันทางไฟฟ้า (electric polarization) ซึ่งเกิดจากความเครียดเชิงกล

(mechanical strain) หรือในทางกลับกัน สมบัติชนิดนี้จะเกิดขึ้นกับสารเพียงบางกลุ่ม และเมื่อพิจารณาการแบ่งชนิดสมมาตรของผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม หรือ 32 point group พบว่ามีสารที่มีหน่วยเซลล์ไม่สมมาตรกับจุดศูนย์กลางเซลล์ (non-centrosymmetric) อยู่ 21 กลุ่ม ใน 21 กลุ่มนี้จะมีเพียง 20 กลุ่มที่มีสมบัติไพโซอิเล็กทริก ส่วนอีก 1 กลุ่มที่เหลือจะไม่สามารถแสดงสมบัติทางไพโซอิเล็กทริก เนื่องจากมีสมมาตรอย่างอื่นมาเกี่ยวข้อง ทำให้ปริมาณการจัดทางไฟฟ้าหักล้างกันหมด และสามารถแสดงการจำแนกสารออกเป็นกลุ่มต่างๆ ได้ดังรูปที่ 5.



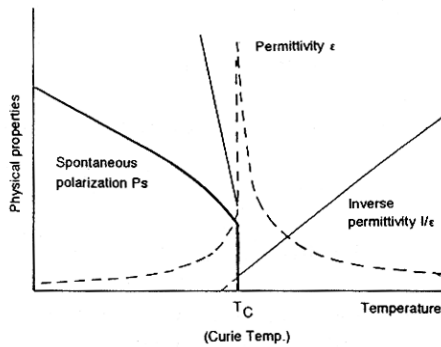
รูปที่ 5 การจำแนกสารโดยอาศัยสมมาตรของผลึกเพื่ออธิบายการเกิดสารไพโซอิเล็กทริก

สมบัติอย่างหนึ่งที่สำคัญต่อการศึกษาสารเฟร์โรอิเล็กทริกคือ อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงจากสารสถานะที่ไม่มีขั้ว (paraelectric) มาเป็นสถานะเฟร์โรอิเล็กทริก ซึ่งอุณหภูมิ ณ จุดเปลี่ยนวิภูภาคนี้เรียกว่า จุดคูรี (Curie point, T_C) สำหรับในสารพวกเฟร์โรอิเล็กทริกธรรมดาจะมีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว ทำให้พิกที่ได้เป็นลักษณะยอดแหลม (sharp peak) ซึ่งจากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับค่าอุณหภูมิของสารเฟร์โรอิเล็กทริก พบว่าที่อุณหภูมิที่สูงกว่าจุดคูรี สารจะมีสภาพพาราอิเล็กทริก โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_C (รูปที่ 6) จะเกิดสภาพเฟร์โรอิเล็กทริก ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จะเป็นไปตามกฎสมการของ Curie-Weiss law ดังนี้

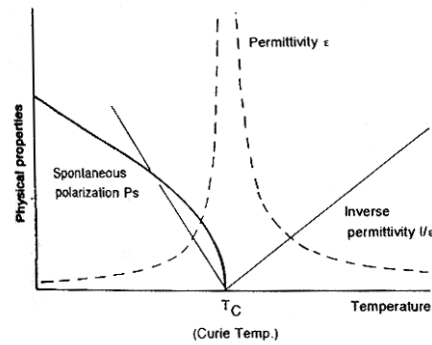
$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{(T - T_0)}{C} \quad (1)$$

เมื่อ C คือ ค่าคงที่ของ Curie- Weiss
 T_C คือ จุดคูรี
 T_0 คือ อุณหภูมิ Curie- Weiss

ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก



(ก)



(ข)

รูปที่ 6 แสดงการเปลี่ยนวัฏภาคในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก โดย (ก) การเปลี่ยนวัฏภาคอันดับ 1 (ข) การเปลี่ยนวัฏภาคอันดับ 2 [Uchino, K., Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors, Kluwer Academic Publishers, 1996.]

ซึ่งอุณหภูมิคูรีเป็นอุณหภูมิที่ได้จากการวัดจริง และอุณหภูมิ Curie- Weiss จะหาได้จากสมการที่ (1) และจะมีค่าน้อยกว่าค่าอุณหภูมิที่ได้จากการวัดจริงหรืออุณหภูมิคูรี ในการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคลำดับที่หนึ่ง (first-order) จะให้ค่าน้อยกว่าประมาณ 10 เท่า และจะเท่ากันในการเปลี่ยนวัฏภาคลำดับที่สอง (second-order) ซึ่งการศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนวัฏภาคถือว่าเป็นสิ่งสำคัญอย่างหนึ่งในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งหากเข้าใจและควบคุมพฤติกรรมของการเปลี่ยนวัฏภาคได้ จะสามารถนำไปสู่การประยุกต์ที่กว้างขวางและได้รับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ดีขึ้นได้

นอกจากสารเฟอร์โรอิเล็กทริกธรรมดาแล้ว ยังได้มีการค้นพบสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบผ่อนคลาย (Relaxor Ferroelectric) ซึ่งสารนี้ถูกสังเคราะห์ขึ้นเมื่อปี 1950 โดย Smolenskii และเป็นสารที่มีลักษณะเฉพาะคือ พิกัดของ ϵ_r ที่บริเวณอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคที่ได้จากการวัดค่าความสัมพันธ์ของ ϵ_r กับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น จะไม่เป็นแบบยอดแหลม แต่จะเป็นแบบบวมเป็นเนิน (ซึ่งในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกทั่วไป นั้นจะมีลักษณะที่เป็นยอดแหลม) นอกจากนั้นแล้วการเปลี่ยนแปลงแบบกระจ่ายเป็นเนิน (รูปที่ 7) แต่จะค่อยๆ เปลี่ยนแปลง จึงไม่ใช้การเปลี่ยนแปลงแบบที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิคูรี (Curie point) และเรียกอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนวัฏภาคนี้นี้ว่า เป็น อุณหภูมิที่ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด หรือ T_m โดยที่อุณหภูมิสูงกว่า T_m สารจะมีสถานะพาราอิเล็กทริก และเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิของการเปลี่ยนวัฏภาคหรือ T_m นี้ สารจะมีสภาพเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และจากการศึกษาสารชนิดนี้ยังพบอีกว่า ค่าความถี่ที่ให้นิยามของการวัดมีผลกระทบต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างมาก โดยเมื่อเพิ่มค่าความถี่มากขึ้น จะทำให้ค่า T_m ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดเพิ่มขึ้น ซึ่งก็เป็นลักษณะเฉพาะอีกอย่างหนึ่งในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบผ่อนคลาย (ดูรูปที่ 6)

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{1}{\epsilon_{\max}} + \frac{(T - T_{\max})^\gamma}{2\delta^2 \epsilon_{\max}} \quad (2)$$

โดย γ คือ critical exponent

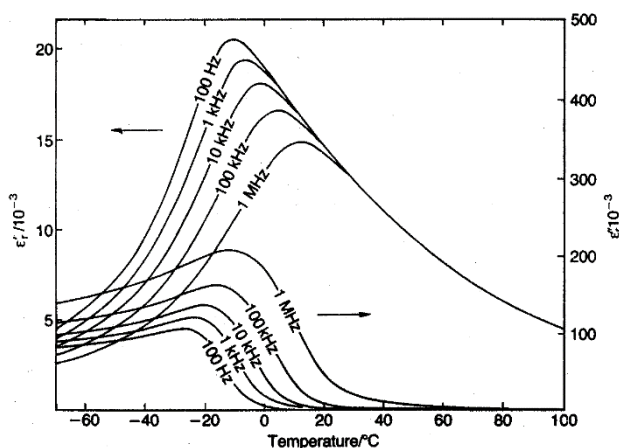
ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

$\epsilon_{\max}$ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด

γ คือ diffuseness parameter

T_m คือ อุณหภูมิที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุด

โดยปริมาณของ γ จะเริ่มจากค่าเท่ากับ 1 สำหรับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่บริสุทธิ์ทั่วไปจนถึงเท่ากับ 2 ในกรณีเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบผ่อนคลาย โดยปริมาณ γ จะเป็นตัวบ่งบอกความกว้างการเปลี่ยนวัฏภาคได้อีกด้วย



รูปที่ 7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบผ่อนคลาย [A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*, 1st Edn., Chapman & Hall, London, 1993.]

และเมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารกลุ่มนี้พบว่า ณ จุดเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนี้ สารเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าสมบัติทางไฟฟ้าค่อนข้างสูงมาก ได้มีผู้นำมาประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวาง ณ จุดเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง (เปลี่ยนจากวัฏภาคเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นวัฏภาคพาราอิเล็กทริก) ดังนั้นความเข้าใจในปรากฏการณ์การเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของสารกลุ่มนี้สามารถนำไปประยุกต์พัฒนาปรับปรุงในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ให้ดีขึ้นได้ โดยปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคในสารนี้ได้แก่ สัดส่วนองค์ประกอบของสาร ความดัน อุณหภูมิ ปริมาณสารเจือ ขนาดเกรน ขนาดอนุภาค เป็นต้น

ในปัจจุบันนี้การเตรียมสารในลักษณะสารละลายของแข็งสองระบบ(binary) หรือสามระบบ(ternary) ซึ่งเป็นการรวมเอาสารเฟอร์โรอิเล็กทริกธรรมดาที่มีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล กับสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเทอร์โกนอลเข้าด้วยกัน จะทำให้ได้สารที่มีสมบัติที่ดีทางเฟอร์โรอิเล็กทริก เพื่อนำมาผลิตเป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ นอกจากนั้นแล้วจากผลงานของผู้เสนอโครงการที่ผ่านมาพบว่า สารในระบบ $x\text{PZN} - (1-x)\text{PZT}$ สมบัติโพซิอิเล็กทริกดีมาก โดยให้ค่าสัมประสิทธิ์โพซิอิเล็กทริก (d_{33}) ที่มีค่ามากกว่า 600 pc/N และค่า k_p ประมาณ 0.7 ซึ่งเป็นค่าที่สูงอย่างมาก นอกจากนั้นแล้วในสารระบบ $x\text{PNN} - (1-x)\text{PZT}$ ที่ x เท่ากับ 0.2 จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง 30,000 ซึ่งจะเห็นได้ว่าสารในชุดที่มี PZT ผสมกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบผ่อนคลายชนิดอื่น จะทำให้ได้สารผสมที่มีสมบัติทางไฟฟ้าดีมาก ดังนั้นจึงเป็นที่น่าสนใจที่จะค้นคว้าและเตรียมสารชนิดใหม่ๆ ที่มีค่าทางไฟฟ้าสูงโดยอาศัยสารเหล่านี้เป็นฐาน อีกทั้งการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนวัฏภาคของสารในกลุ่มนี้

หลายปัจจัยยังมีการศึกษาที่ไม่กว้างขวาง เช่นผลของการเตรียมสาร ผลของกระบวนการทางความร้อน อาทิ การบดอัด และผลของขนาดอนุภาค และสารเจือต่างๆ เป็นต้น

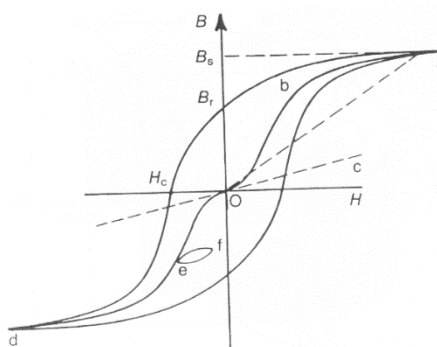
ที่ผ่านมามีวัสดุไพโรอิเล็กทริกที่สารตะกั่วเป็นฐาน ได้รับความน่าสนใจอย่างมากเนื่องจากสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีดังกล่าวข้างต้น แต่จากความกังวลเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อมในความเป็นพิษของตะกั่วของวัสดุไพโรอิเล็กทริกที่ใช้ปกติกันอย่างแพร่หลาย โดยมลพิษของตะกั่วนี้มักปนเปื้อน หรือเกิดในระหว่างกระบวนการผลิต ดังนั้นจึงทำให้วัสดุไพโรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วเข้ามาได้รับความสนใจอย่างมาก โดยเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ (BZT) เป็นหนึ่งในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว ซึ่งได้รับความสนใจอย่างมาก ทั้งนี้เนื่องจากสมบัติทางไฟฟ้าที่สูงของมัน โดยวัสดุนี้สามารถสร้างได้จากการเติมไอออนของ Zr ที่ตำแหน่งของ Ti ในผลึก BaTiO_3 ซึ่งสารนี้มีสมบัติที่ดีหลายอย่างเช่น มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ดี เป็นฉนวนสูง นอกจากนี้ มันยังมีความเครียดสูงและสมบัติไพโรอิเล็กทริกที่ดี แต่อย่างไรก็ตาม เป็นเรื่องยากที่จะได้ประสิทธิภาพของ BZT ที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่เทียบเคียงกับที่พบในสารที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ ดังนั้นจึงได้มีการเสนอวิธีการต่างๆ ที่จะนำไปใช้ในการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BZT โดยบางงานวิจัยเมื่อเร็วๆ นี้แสดงให้เห็นว่าสมบัติของเซรามิกไพโรอิเล็กทริก BZT อาจจะดีขึ้นโดยการเติม B_2O_3 และบางงานวิจัยเสนอว่าสมบัติเชิงไฟฟ้าของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถปรับปรุงได้โดยวิธีบดอัด ดังนั้นจึงเป็นที่คาดว่าวิธีการนี้น่าจะส่งผลกระทบต่อกระบวนการปรับปรุงสมบัติเชิงไฟฟ้าของเซรามิก BZT

นอกจาก BZT แล้ว สารบิสมาทโทแทสเซียมไททาเนต $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BKT) ก็ถือว่าเป็นหนึ่งในวัสดุที่มีคุณสมบัติที่ดี ซึ่งมันมีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ที่เสถียร ซึ่งมีสมมาตรแบบเททรากอนอลที่อุณหภูมิห้อง และมันมีอุณหภูมิคูรีที่สูง (T_c) ในช่วง 380 - 420 °C และยังพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงไปสู่วัฏภาคแบบ pseudo-cubic ที่อุณหภูมิประมาณ 270 °C และมีการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคไปสู่คิวบิกที่อุณหภูมิ 410 °C แต่อย่างไรก็ตามมันเป็นเรื่องยากที่จะเตรียมเซรามิก BKT ที่มีหนาแน่นสูงได้ เนื่องจากความจริงที่ว่าพบวัฏภาคแปลกปลอมเกิดขึ้นได้ เช่น $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ในระหว่างขั้นตอนการเผาที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ยังมีเซรามิกไร้สารตะกั่วอีกหลายชนิดที่ได้รับการศึกษาเช่น โซเดียมบิสมาทโทแทสเซต $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) โดยเมื่อเร็วๆ นี้มีการคาดการณ์ว่า BNT มีแนวโน้มที่จะเข้ามาแทนที่วัสดุเซรามิกที่มีสารตะกั่วที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย ทั้งนี้เนื่องจากมันมีโพลาไรเซชันในระดับสูงที่อุณหภูมิห้อง อย่างไรก็ตามมันก็มีค่าคงที่ของสนามกลับที่สูงด้วย ทำให้เซรามิก BNT ยากที่จะทำขึ้น และเป็นผลให้มันมีสมบัติไพโรอิเล็กทริกที่ต่ำ ดังนั้นจึงมีการประดิษฐ์สารละลายของแข็งที่มี BNT เป็นฐาน เพื่อให้ได้สมบัติไพโรอิเล็กทริกสูง โดยในการที่จะเพิ่มสมบัติไพโรอิเล็กทริกของเซรามิก BKT หรือ BNT เพื่อตอบสนองความต้องการสำหรับการใช้งาน จึงมีความจำเป็นที่จะต้องพัฒนาวัสดุใหม่ โดยมี BKT หรือ BNT เป็นฐาน นอกจากนี้การค้นหาลักษณะที่อยู่ที่ใกล้เคียงกับ morphotropic (MPB) ระหว่างวัฏภาคของวัสดุไพโรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน เป็นกลยุทธ์อันหนึ่งที่พบบ่อยสำหรับการปรับปรุงสมบัติไพโรอิเล็กทริกของวัสดุไพโรอิเล็กทริกภายในขอบเขต MPB ซึ่งการที่ได้โพลาไรเซชันสูงสุดจะนำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพของสมบัติไฟฟ้า โดยการปรับปรุงสมบัติไพโรอิเล็กทริกนี้สามารถทำได้โดยการเตรียมสารละลายของแข็งทั้งแบบสองระบบหรือ สามระบบเพื่อให้ได้ขอบเขตแดน MPB ดังนั้นการเตรียมสารละลายของแข็งของ BKT หรือ BNT หรือวัสดุอื่นที่เกี่ยวข้องกับสารชนิดอื่นจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจอย่างยิ่ง

เมื่อไม่นานมานี้วัสดุไบเออร์ไรต์ไดอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ได้รับความสนใจอย่างมาก โดยเฉพาะสารในกลุ่มที่มีโครงสร้างแบบ $\text{AB}'_{(1-x)}\text{B}''_x\text{O}_3$ เช่น $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ เนื่องจากมันมีสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่สูงมาก และจากการศึกษาการเตรียมสารนี้โดยวิธีไมโครเวฟโดยผู้วิจัยนี้ พบว่าสาร

ที่เตรียมได้มีค่าไดอิเล็กทริกที่สูงมากๆ อีกทั้งยังมีช่วงกว้างของค่าไดอิเล็กทริกที่ค่อนข้างนิ่ง เมื่อเทียบกับอุณหภูมิ จึงทำให้สารดังกล่าวนี้มีศักยภาพที่จะนำมาใช้งานเป็นตัวเก็บประจุที่อุณหภูมิช่วงกว้างอย่างมาก อย่างไรก็ตามผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อการเปลี่ยนวิวัฒนาการของสารชนิดนี้ ยังไม่เป็นที่เข้าใจ นอกจากนี้กลไกการอธิบายสมบัติไดอิเล็กทริกยังมีการเสนอกันไปคนละทิศทาง ดังนั้นจึงควรมีการศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการเปลี่ยนวิวัฒนาการของสารนี้ หรือกลไกการอธิบายสมบัติไดอิเล็กทริกของสารนี้ หรือระบบใกล้เคียงกันเช่น $\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ หรือ $\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ โดยอาจทำการเจือสารเจือต่างๆ เช่น Al, Ba, Ca หรือการทำสารละลายของแข็งของสารดังกล่าวกับสารอื่นๆ เพื่อเพิ่มสมบัติต่างๆ ทั้งนี้ควรทำการเตรียมสารดังกล่าวจากวิธีอื่นด้วยเช่น เทคนิคเกลือหลอมเหลว เป็นต้น

เมื่อเรารู้ได้มีงานวิจัยที่แสดงให้เห็นถึงสถานะแม่เหล็กที่ส่งผลต่อการนำไฟฟ้าและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในวัสดุ โดยสามารถทำให้เกิดสภาพเฟอร์โรอิเล็กทริกควบคู่กันได้ สารที่มีองค์ประกอบวัฏภาคเดียวซึ่งสามารถแสดงปรากฏการณ์ควบคู่กันระหว่างสมบัติแม่เหล็ก และสภาพเฟอร์โรอิเล็กทริกถูกเรียกว่า มัลติเฟอร์โรอิก (multiferroic) และจากเหตุผลที่สารมัลติเฟอร์โรอิกสามารถแสดงปรากฏการณ์ทั้งทางแม่เหล็กและทางไฟฟ้าได้นั้น จึงเป็นสารที่มีความน่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง โดยสามารถปรับเปลี่ยนและควบคุมสมบัติทางไฟฟ้า (โพลาริเซชันทางไฟฟ้า) ได้จากการควบคุมสนามแม่เหล็ก ในทางตรงกันข้ามสามารถทำการควบคุมสมบัติทางแม่เหล็ก (แรงแม่เหล็ก) ได้จากการควบคุมสนามไฟฟ้า ซึ่งวัสดุมัลติเฟอร์โรอิกจะสามารถแสดงสมบัติได้ทั้งโพลาริเซชันทางไฟฟ้า (ดูจากวงวนฮีสเทอรีซิส P-E) และโพลาริเซชันทางแม่เหล็กพร้อมกันได้ (รูปที่ 8)



รูปที่ 8 วงวนฮีสเทอรีซิสของแม่เหล็ก [A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceraamics*, 1st Edn., Chapman & Hall, London, 1993.]

สำหรับตัวอย่างของวัสดุมัลติเฟอร์โรอิกที่มีสมบัติทั้งทางด้านไฟฟ้า และแม่เหล็กที่ดีนี้ได้แก่ สารในกลุ่มบิสมัทเฟอร์ไรท์ (Bismuth ferrite: BiFeO_3) เป็นต้น และจากการที่วัสดุชนิดนี้สามารถแสดงสมบัติควบคู่กัน วัสดุชนิดนี้จึงสามารถนำไปใช้งานเป็นอุปกรณ์ขั้นสูงได้ตัวอย่างเช่น วงจรรวม อุปกรณ์บันทึกข้อมูลด้วยแม่เหล็ก เฟอร์โรอิเล็กทริกแรม (ferroelectric random access memory: FeRAM) เป็นต้น อย่างไรก็ตามวัสดุมัลติเฟอร์โรอิกซึ่งแสดงทั้งสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และแม่เหล็กสูงนั้นหาได้ยาก ทั้งนี้เป็นเพราะวัสดุแม่เหล็กต้องมียูนิทประกอบธาตุโลหะที่มีอิเล็กตรอนที่ไม่ครบคู่ในระดับชั้นพลังงาน 3d ในขณะที่วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกมียูนิทประกอบธาตุโลหะที่มีอิเล็กตรอนครบคู่ในระดับชั้นพลังงาน 3d ดังนั้นการค้นหามัลติเฟอร์โรอิกซึ่งแสดงทั้งสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และแม่เหล็กสูงพร้อมกันจึงเป็นเรื่องท้าทาย อย่างไรก็ตามเมื่อเร็วๆ นี้ วัสดุที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและแม่เหล็กสูงถูกพบในวัสดุผสม เช่น BaTiO_3

ผสมกับวัสดุแม่เหล็ก CoFe_2O_4 หรือในเลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) ผสมกับนิกเกิลเพอร์ไรท์ แต่วัสดุผสมนาโนซึ่งแสดงสมบัติแม่เหล็กยังไม่ได้รับการศึกษากันอย่างแพร่หลาย ทั้งนี้ผู้วิจัยนี้ได้ศึกษาและรายงานไว้ว่า วัสดุผสมนาโนแสดงสมบัติที่น่าสนใจอื่นๆ เมื่อเทียบกับวัสดุผสมทั่วไปเช่น วัสดุผสมนาโนของ $\text{PZT}/\text{Al}_2\text{O}_3$ มีสมบัติเชิงกลที่ดี ดังนั้นจึงควรที่จะศึกษาวัสดุผสมนาโนชนิดใหม่โดยเติมอนุภาคแม่เหล็กที่มีขนาดนาโนลงในสารเพอร์ไรท์เล็กทริกข้างต้น

จากเหตุผลดังกล่าวข้างต้น ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการเตรียมวัสดุโพซิโอเล็กทริกชนิดต่างๆ ที่ดี โดยเน้นที่เซรามิกที่มี BZT, BKT, BNT วัสดุโพลีเมอร์ไดอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบ $\text{AB}_{(1-x)}\text{B}''_x\text{O}_3$ เป็นฐาน จะมีการเพิ่มสมบัติไดอิเล็กทริก เพอร์ไรท์เล็กทริก ฯลฯ และการศึกษาการเปลี่ยนวัฏภาคด้วยเทคนิคการเจือสารเจือ การสร้างสารละลายของแข็ง และใช้ทฤษฎีต่างๆ ในการอธิบายผล นอกจากนี้ยังทำการศึกษาผลของการเตรียมด้วยเทคนิคใหม่ๆ และผลของกระบวนการอบอ่อนที่มีต่อสมบัติของวัสดุ

2. การค้นคว้าวรรณกรรม

เพื่อความทันสมัยและสอดคล้องกับเนื้อหาของการวิจัยแต่ละตอน โปรดดูในส่วนขอบทนำในส่วนผลงานแต่ละผลงานของแต่ละปี

3. วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 3.1 ค้นหาและการสังเคราะห์วัสดุเซรามิกใหม่ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีโพซิโอเล็กทริก เพอร์ไรท์เล็กทริกสูง โดยการสังเคราะห์สารละลายของแข็ง หรือการเจือสารเจือชนิดต่างๆ
- 3.2 ค้นหาและการสังเคราะห์วัสดุเซรามิกใหม่เช่น วัสดุผสมนาโนที่มีสมบัติเพอร์ไรท์เล็กทริก และแม่เหล็กสูง
- 3.3 การสังเคราะห์วัสดุใหม่ที่น่าสนใจในปัจจุบัน และ/หรือวัสดุที่เกี่ยวข้องใหม่โดยการสังเคราะห์เกลือหลอมเหลว หรือเทคนิคใหม่ ๆ
- 3.5 การตรวจสอบสมบัติของวัสดุที่ได้ เช่น โครงสร้างทางจุลภาค สมบัติ ไดอิเล็กทริก โพซิโอเล็กทริก เพอร์ไรท์เล็กทริก สมบัติเป็นความเป็นฉนวน และพฤติกรรมการเปลี่ยนวัฏภาคของวัสดุ
- 3.6 ศึกษาผลของพารามิเตอร์การประมวลผลเช่น พารามิเตอร์การเผาและการรักษาความร้อนกับการก่อวัฏภาค พฤติกรรมเปลี่ยนวัฏภาค สมบัติไฟฟ้า ความหนาแน่น และโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกของวัสดุที่ได้
- 3.7 ศึกษาค้นหาความรู้ใหม่สำหรับวัสดุข้างต้น
- 3.8 การตีพิมพ์การค้นพบในวารสารนานาชาติที่เป็นที่ยอมรับในวงการ
- 3.9 เพื่อผลิตนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา(โทและเอก)
- 3.10 เพื่อให้การเชื่อมความร่วมมือกับนักวิจัยอื่น ๆ

4. ระเบียบวิธีวิจัย

- 4.1 ศึกษาเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง อันได้แก่ ตำรา และวารสารต่างๆ
- 4.2 การสังเคราะห์สารเซรามิกเพอร์ไรท์เล็กทริกชนิดใหม่ๆ โดยเน้นที่ BZT, BKT, BNT เป็นฐาน และวัสดุโพลีเมอร์ไดอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบ $\text{AB}_{(1-x)}\text{B}''_x\text{O}_3$ เป็นฐาน โดยจะมีการ

เพิ่มหรือปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก ฯลฯ ด้วยการเจือสารเจือเช่น Ba, Ca, Al การสร้างสารละลายของแข็ง

- 4.3 การสังเคราะห์สารมัลติเฟรโรอิกชนิดใหม่ๆ ที่มีสมบัติมัลติเฟรโรอิกสูง เช่นเซรามิก BiFeO_3 และวัสดุผสมนาโนระหว่าง BZT และอนุภาคนาโนของสารแม่เหล็ก และ/หรือ เซรามิกที่น่าสนใจที่เกี่ยวข้อง
- 4.4 การสังเคราะห์วัสดุที่น่าสนใจในปัจจุบันโดยการเทคนิคเกลือหลอมเหลว หรือเทคนิคใหม่ๆ
- 4.5 ศึกษาผลของพารามิเตอร์ในการประมวลผลเกี่ยวกับการก่อวัฏภาค การเปลี่ยนวัฏภาค สมบัติทางไฟฟ้า และโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกที่ได้
- 4.6 ตรวจสอบลักษณะสมบัติของเซรามิกที่ได้โดยใช้เทคนิคต่างๆ
- 4.7 วิเคราะห์ผลโดยใช้ทฤษฎีต่างๆ ในการอธิบายผล
- 4.8 เขียนผลงานเพื่อตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ
- 4.9 เขียนรายงานเสนอ สกว.

การดำเนินงานที่ผ่านมา ผลการวิจัยในโครงการ

ได้ทำการวิจัยในหลายเรื่องด้วยกัน ซึ่งผลงานวิจัยที่ได้สามารถสรุปและมีรายละเอียดพอสังเขป ดังนี้

ผลการวิจัยในปีที่ 1

1. การปรับปรุงสมบัติไพโอโซอิเล็กทริกของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ โดยวิธีการอบอ่อน

1.1 บทนำ

เมื่อเร็วๆ นี้ได้มีความสนใจอย่างมากที่จะนำไพโอโซเซรามิกที่ไร้สารตะกั่วไปใช้งานอันเนื่องจากความกังวลเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อมในความเป็นพิษของตะกั่วในวัสดุไพโอโซอิเล็กทริกที่ใช้ปกติกันอย่างแพร่หลาย[1-4] ซึ่งเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ (BZTs) เป็นหนึ่งในวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว ซึ่งได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากสมบัติทางไฟฟ้าที่สูงของและเป็นสารปราศจากผลของมลพิษของตะกั่ว ซึ่งสารตะกั่วมักปนเปื้อน หรือเกิดในระหว่างกระบวนการผลิต[5-7] โดยวัสดุนี้สามารถสร้างจากการเติมไอออนของ Zr ที่ตำแหน่งของ Ti ในผลึก BaTiO_3 [8] ซึ่งสารนี้มีสมบัติที่ดีหลายอย่าง เช่นมี tunability ที่ดี เป็นฉนวนสูง นอกจากนี้ มันยังมีความเครียดสูงและสมบัติไพโอโซอิเล็กทริกที่ดี[5] แต่อย่างไรก็ตาม ก็เป็นเรื่องยากที่จะได้ประติสัมพันธ์ BZT ที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่เทียบเคียงกับที่พบในสารที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ ดังนั้นจึงได้มีการเสนอวิธีการต่างๆ ที่จะนำไปใช้ในการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BZT [6,7,9] โดยบางงานวิจัยเมื่อเร็วๆ นี้แสดงให้เห็นว่าสมบัติของเซรามิกไพโอโซอิเล็กทริก BZT อาจจะดีขึ้นโดยการเติม B_2O_3 [10] และบางงานวิจัยเสนอว่าสมบัติเชิงไฟฟ้าของวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริกสามารถปรับปรุงได้โดยวิธีอบอ่อน[11-12] ดังนั้นจึงเป็นที่คาดว่าวิธีการนี้น่าจะส่งผลในเชิงบวกผลกระทบต่อ การปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BZT

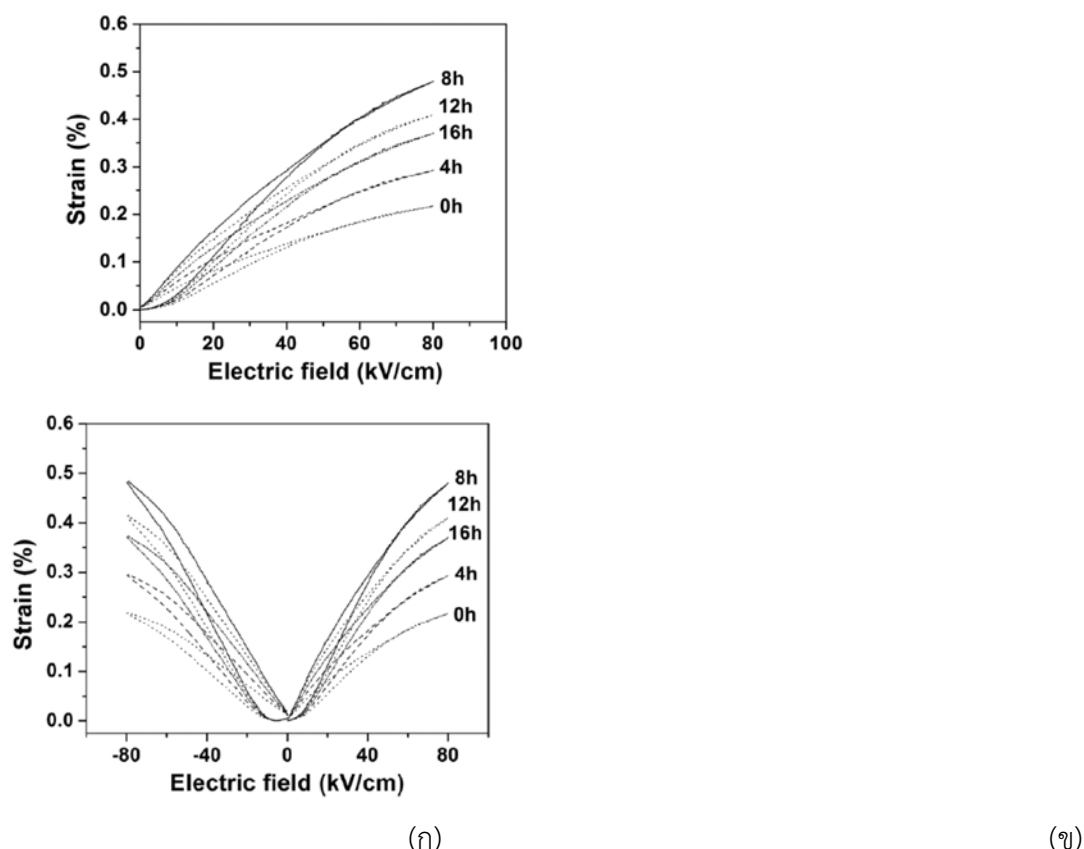
1.2 ขั้นตอนการทดลอง

โดยในงานนี้ จะได้ศึกษาผลกระทบของเวลาการอบอ่อนที่มีต่อพฤติกรรมความเครียด ความหนาแน่น และโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ (BZT07) ที่เติมด้วย B_2O_3 (2% โดยน้ำหนัก) เซรามิก ถูกสังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง และเผาผนึกเซรามิกที่ 1150-1275 °C เป็นเวลา 2 h โดยนำวัสดุตั้งต้นเกรดที่ผ่านการวิเคราะห์ของ BaCO_3 , ZrO_2 , และ TiO_2 มาชั่งตามอัตราส่วนตามทฤษฎีของสารประกอบ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ แล้วบดผสมด้วยวิธีการบดแบบหมุนวนเป็นเวลานาน 24 h ในตัวกลางเอทานอล หลังจากนั้นสารเหลวชั้นถูกนำไปทำให้แห้งในตู้อบเป็นเวลานาน 24 h ผงที่ได้นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลานาน 2 h และเติมด้วย B_2O_3 (2% โดยน้ำหนัก) เพื่อลดอุณหภูมิซินเตอร์ หลังจากนั้นทำการบดผสมอีกครั้งในตัวกลางเอทานอลเป็นเวลานาน 24 h และเติมตัวเชื่อมประสานโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) 3 wt% ในปริมาณเล็กน้อยก่อนที่จะนำไปขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแบบแกนเดียวในรูปแบบเหรียญ ต่อมาทำการอบชิ้นงานด้วยความร้อนในอากาศที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลานาน 2 h เพื่อกำจัดตัวเชื่อมประสาน หลังจากนั้นทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150-1275 °C เป็นเวลานาน 2 h ความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกวัดโดยวิธีการของอะครีมิติส หลังจากนั้นนำเซรามิกที่มี

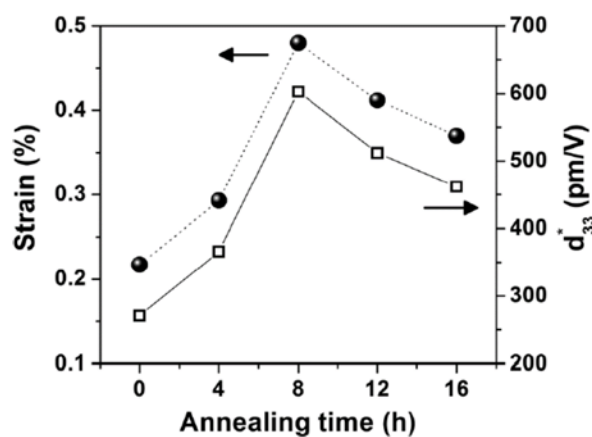
ความหนาแน่นมากที่สุด (เผาที่ 1250 °C) มาทำการอบอ่อนเซรามิกที่ 1000 °C เป็นเวลา 4-16 h การระบุลักษณะเฉพาะของวัสดุของผงและชิ้นงานเซรามิก วัดโดยการใช้การเลี้ยวเบนทางแสง การตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดถูกใช้เพื่อให้ทราบถึงลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวชิ้นงานที่ได้หลังจากการให้ความร้อน ชิ้นงานที่จะทำการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคสำหรับการวัดค่าทางไฟฟ้า ชิ้นงานนั้นจะผ่านการขัดจนกว่าจะได้ระนาบ พื้นผิวที่เรียบและเคลือบทั้งสองด้านด้วยเงิน หลังจากนั้นนำไปให้เผาที่อุณหภูมิ 650 °C นาน 30 min การวัดค่าทางไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิสามารถทำได้โดยใช้เครื่อง LCR มิเตอร์ รุ่น 4284A และควบคุมอุณหภูมิด้วยเตาเผาจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 300 °C และเทียบกับความถี่ต่างๆ จาก 1-1000 kHz ระบบการวัดเฟรโรอิเล็กทริกประยุกต์ใช้การวัดของสนามไฟฟ้าโดยวัดผลของวังวนฮิสเทอรีซิสลูป ($P-E$) โดยใช้สนามไฟฟ้ากระแสสลับที่ 20 kV/cm ที่ความถี่ 1 Hz การศึกษาสมบัติโพธิ์โซอิเล็กทริก ทุกชิ้นงานที่ผ่านการโพลที่สัมประสิทธิ์โพธิ์โซอิเล็กทริก ความเครียดสนามไฟฟ้า ($S-E$) ข้อมูลที่ได้รับใช้ออปติคอลเซนเซอร์ (Fotonic Sensor, MTI-2100) รวมกับระบบการทดสอบ Radiant ferroelectric

1.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

พบว่าหลังการอบอ่อนมีการเพิ่มขึ้นของระดับความเครียดทั้งการวัดแบบชั่วเดียวและสองชั่ว และค่าสัมประสิทธิ์โพธิ์โซอิเล็กทริก โดยมีระดับความเครียดสูงถึง 0.48% (รูปที่ 1.1 และ 1.2) ซึ่งสูงกว่าค่าที่พบในสารที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบเช่น PZT [13] ซึ่งระดับความเครียดทั้งการวัดแบบชั่วเดียวและสองชั่วมีค่าสูงมากเมื่อเทียบกับเซรามิกไร้สารตะกั่วโดยทั่วไป[14,15] และค่าสัมประสิทธิ์โพธิ์โซอิเล็กทริก (d^*_{33}) ที่ 603 pm/V (รูปที่ 1.2) สำหรับการอบอ่อน 8 h โดยการเปลี่ยนแปลงในสมบัติโพธิ์โซอิเล็กทริกจะมีการนำมาสัมพันธ์กับความหนาแน่นและโครงสร้างจุลภาค ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์โพธิ์โซอิเล็กทริกของเซรามิกหลังการอบอ่อนนี้มีค่าสูงมากสำหรับเซรามิกไร้สารตะกั่วโพธิ์โซอิเล็กทริก



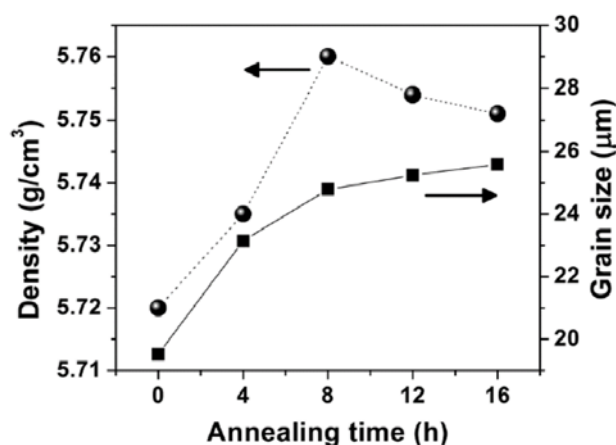
รูปที่ 1.1 เส้นโค้งความเครียด (ก) ขั้วเดียว(ข) สองขั้วของเซรามิก BZT07 ที่เจือด้วย B_2O_3 โดยอบอ่อนที่เวลาต่างๆ



รูปที่ 1.2 ความเครียด และค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (d_{33}) เมื่อเทียบกับเวลาที่อบอ่อนต่างๆ

โดยทั่วไปแล้วการปรับปรุงในสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่เกิดขึ้นในเซรามิกเกี่ยวข้องกับปัจจัยหลายปัจจัย เช่นค่าความหนาแน่นโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก และองค์ประกอบทางเคมี ฯลฯ ซึ่งในกรณีสารที่ยังไม่ได้อบอ่อนอาจมีความหนาแน่นใกล้เคียงกับค่าความหนาแน่นสูงสุดที่สารมี แต่การอบอ่อนจะช่วยให้ความหนาแน่นเพิ่มจนถึงหรือเข้าใกล้ความหนาแน่นสูงสุด[16] ซึ่งจากการหาค่าความหนาแน่นและการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคพบว่า ความหนาแน่นและการเปลี่ยนแปลงในโครงสร้างจุลภาคส่งผล

ให้ระดับความ เกรียดและค่าโพซิโวลีเกทริก (รูปที่ 1.3) ซึ่งขนาดของเกรนที่เพิ่มขึ้นหลังการอบอ่อนก็มีส่วนสำคัญต่อค่าดังกล่าว



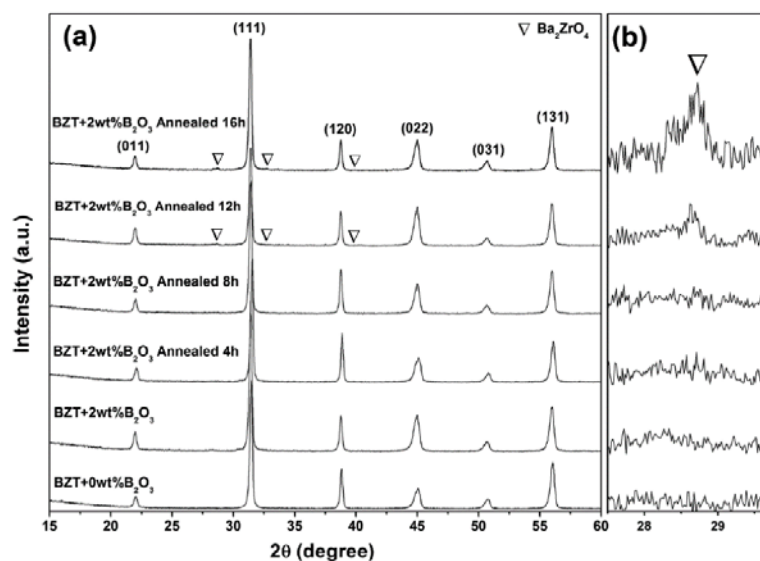
รูปที่ 1.3 การเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นและขนาดเกรนเมื่อเทียบกับเวลาการอบอ่อนของ BZT07 เซรามิกที่เจือด้วย B_2O_3

ผลการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าทุกสารตัวอย่างเป็นวัฏภาคบริสุทธิ์ ยกเว้นการอบอ่อนที่มากกว่า 8 h และเมื่อทำการขยายพีคของรังสีเอกซ์ที่มุมประมาณ 29 องศา พบว่ามีวัฏภาคปลอมปน Ba_2ZrO_4 (ตามแฟ้ม ICDD เลขที่ 01-077-0944) โดยสารตัวอย่างส่วนใหญ่แสดงวัฏภาคของ BZT (ตามแฟ้ม ICDD เลขที่ 01-081-2198) โดยมีสมมาตรแบบ orthorhombic ซึ่งจากรายงานที่ผ่านมาสารในระบบนี้อาจมีโครงสร้างหลายแบบ[17-19] ซึ่งมีการเพิ่มขึ้นเล็กน้อยของ

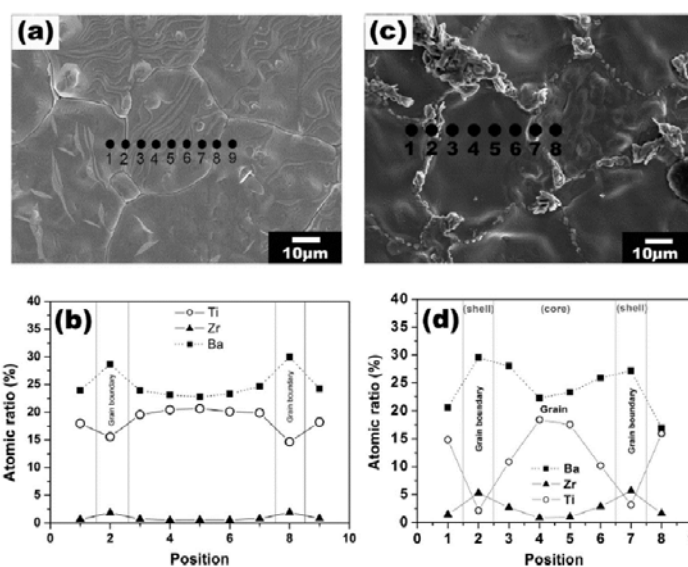
พารามิเตอร์ของผลึกจาก $a = 4.0032, b = 4.0257$, and $c = 4.0285 \text{ \AA}$ สำหรับสารตัวอย่างที่ไม่ได้อบอ่อนไปเป็น $a = 4.0063, b = 4.0281$, and $c = 4.0312 \text{ \AA}$ สำหรับสารตัวอย่างที่อบอ่อนเป็นเวลา 16 h

แสดงให้เห็นว่าหน่วยเซลล์ของกลุ่มตัวอย่างเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ซึ่งน่าอาจจะเป็นเพราะบางอออนของโบรอนได้แพร่เข้าสู่ผลึกของ BZT07 [20] แต่สำหรับกลุ่มตัวอย่างที่อบอ่อนมากกว่า 8 h พบว่า มีการลดของระดับความเครียดและค่าโพซิโวลีเกทริก โดยสามารถเชื่อมโยงกับการปรากฏของวัฏภาค

ปลอมปน Ba_2ZrO_4 และสามารถยืนยันจากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (SEM) (รูปที่ 1.5) และการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วย energy-dispersive X-ray spectroscopy(EDS) รูปที่ 1.5 โดยค่าเฉลี่ยขนาดเกรนของกลุ่มตัวอย่างที่เพิ่มขึ้นจาก $19 \mu m$ สำหรับกลุ่มตัวอย่างที่ไม่ได้อบอ่อนไปเป็นกลุ่มตัวอย่างถึง $26 \mu m$ สำหรับกลุ่มตัวอย่างที่อบอ่อน 16 h ซึ่งช่วงขนาดของเกรนของกลุ่มตัวอย่างในงานนี้มีความสอดคล้องกับก่อนรายงานอื่นๆ ก่อนหน้านี้[21] โดยการเพิ่มขึ้นของขนาดเกรนอาจจะเป็นปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าโพซิโวลีเกทริก[22-23]



รูปที่ 1.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ BZT07 ที่เจือด้วย B_2O_3 เซรามิกที่อบอ่อนสำหรับเวลาที่ต่างๆ กัน (ข) รูปแบบการเลี้ยวเบนของตัวอย่างที่มุม $2\theta = 27.50-29.75$ ซึ่งปรากฏวิวัฒนาการเปลี่ยนแปลงขึ้นหลังการอบอ่อนนานๆ



รูปที่ 1.5 (a,c) ภาพ SEM ของพื้นผิวของ BZT07 เซรามิกที่เจือด้วย B_2O_3 อบอ่อนที่ 8 และ 16 h ตามลำดับ และ (b,d) ผลการวิเคราะห์ EDS ที่สอดคล้องกับภาพ SEM โดยอบอ่อนที่ 8 และ 16 h ตามลำดับ

และจากการศึกษา การกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบอย่างมากหลังการอบอ่อนด้วยการวิเคราะห์ผล EDS ในกรณีของตัวอย่างที่อบอ่อนเป็นเวลา 8 h พบว่าที่ขอบเกรนมี Zr และ B สูงขึ้นเล็กน้อยเทียบกับในเกรน และมีความเข้มข้นของ Ti ลดลงเล็กน้อย (เทียบกับในเกรน) ลักษณะนี้ก็พบในกลุ่มตัวอย่างที่ไม่ได้อบอ่อน และในตัวอย่างที่อบอ่อนเป็นเวลา 16 h ซึ่งจะมีการเพิ่มขึ้นของ Zr ที่ขอบเกรนอย่างชัดเจน นอกจากนี้ภายในเกรนจะมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ Ti อย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่อบอ่อน 8 h ซึ่งการเปลี่ยนแปลงในความเข้มข้นนี้อาจจะเกิดจากกระบวนการแพร่ที่

เกิดขึ้นในระหว่างการอบอ่อนและอาจจะทำให้เกิดความไม่สม่ำเสมอทางเคมีภายในสารตัวอย่างหลังจากการอบอ่อน

1.4 สรุป

จากข้อมูลการทดลองที่ได้ การเปลี่ยนแปลงในสมบัติของไพโซอิเล็กทริกในเซรามิก สามารถอธิบายได้ในแง่ของการความหนาแน่นและการเปลี่ยนแปลงในโครงสร้างทางจุลภาค โดยความหนาแน่นสูงซึ่งจะส่งผลให้ระดับความเครียดและค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกสูงขึ้น นอกจากนี้ขนาดของเกรนยังอาจมีผลต่อพฤติกรรมความเครียดของกลุ่มตัวอย่าง อย่างไรก็ตามวัฏภาคกรองที่เกิดจะทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของสมบัติในเซรามิก โดยในเวลาที่เหมาะสมสำหรับการอบที่สามารถปรับปรุงสมบัติในเซรามิก คือเป็น 8 h

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 1)

1.5 เอกสารอ้างอิง

1. T. Takenaka and H. Nagata, J. Eur. Ceram. Soc. 25, 2693–2700 (2005).
2. D. Lin, K. W. Kwok, and H. W. L. Chan, Appl. Phys. Lett. 91, 143513 (2007).
3. P. Jarupoom, K. Pengpat, N. Pisitpipathsin, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, and T. Tunkasiri, Curr. Appl. Phys. 8, 253 (2008).
4. K. Pengpat, S. Hanphimol, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, and T. Tunkasiri, J. Electroceram. 16, 301 (2006).
5. Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A. S. Bhalla, J. Appl. Phys. 92, 1489 (2002).
6. Y. Wang, L. Li, J. Qi, and Z. Gui, Ceram. Int. 28, 657–661 (2002).
7. W. Cao, J. Xiong, and J. Sun, Mater. Chem. Phys. 106, 338–342 (2007).
8. R. Liang, X. Dong, Y. Chen, F. Cao, and Y. Wang, Ceram. Int. 33, 957–961 (2007).
9. S. K. Rout, T. Badapanda, E. Sinha, S. Panigrahi, P. K. Barhai, and T. P. Sinha, Appl. Phys. A 91, 101–106 (2008).
10. P. Jarupoom, K. Pengpat, and G. Rujijanagul, Curr. Appl. Phys. 10, 557–560 (2010).
11. G. Rujijanagul, N. Vittayakorn, and S. Nabunmee, Ferroelectrics 384, 68–72 (2009).
12. E. R. Leite, A. M. Scotch, A. Khan, T. Li, H. M. Chan, M. P. Harmer, S.-F. Liu, and S.-E. Park, J. Am. Ceram. Soc. 85, 3018–3024 (2002).
13. S. E. Park and T. R. Shrout, J. Appl. Phys. 82, 1804 (1997).
14. S. T. Zhang, A. B. Kouna, W. Jo, C. Jamin, K. Seifert, T. Granzow, J. Rödel, and D. Damjanovic, Adv. Mater. 21, 4716–4720 (2009).
15. A. Hussain, C. W. Ahn, J. S. Lee, A. Ullah, and I. W. Kim, Sens. Actuators A 158, 84–89 (2010).
16. S. Rhim, H. Bak, S. Hong, and O. Kim, J. Am. Ceram. Soc. 83, 3009–3013 (2000).
17. P. S. Dobal, A. Dixit, R. S. Katiyara, Z. Yu, R. Guo, and A. S. Bhalla, J. Appl. Phys. 89, 8085 (2001).

18. P. Julphunthonga, S. Chootina, and T. Bongkarn, *Ceram. Int.* 39, S415 (2013).
19. S. Sen and R. N. P. Choudhary, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 15, 671 (2004).
20. J. Q. Qi, W. P. Chen, Y. Wang, H. L. W. Chan, and L. T. Li, *J. Appl. Phys.* 96, 6937 (2004).
21. N. Nanakorn, P. Jalupoom, N. Vaneesorn, and A. Thanaboonsombut, *Ceram. Int.* 34, 779–782 (2008).
22. M. Chen, X. Yao, and L. Zhang, *Ceram. Int.* 28, 201–207 (2002).
23. L. Dong, D. S. Stone, and R. S. Lakes, *J. Appl. Phys.* 111, 084107 (2012).

2. สมบัติไดอิเล็กทริกของ $(1-x)\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ เซรามิก

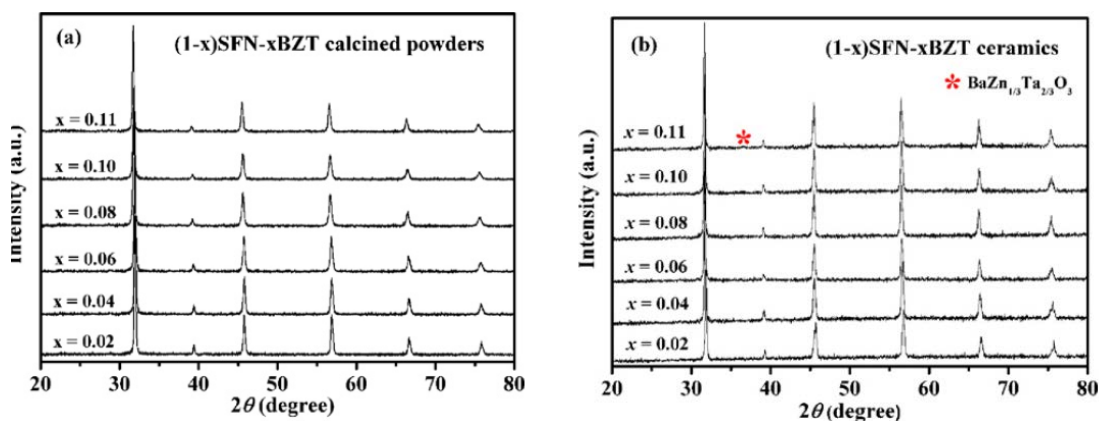
2.1 บทนำ

จากการค้นคว้าที่ผ่านมา เซรามิกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่พบในระบบ $A(\text{Fe}_{0.5}\text{B}_{0.5})\text{O}_3$ โดย $A = \text{Ba}, \text{Sr}$ และ $B = \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ได้รับการศึกษากันอย่างกว้างขวาง [1,2] ซึ่งพบว่า $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (SFN) เป็นหนึ่งในวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ($\epsilon_r \approx 1,000 - 10,000$) ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง [3] วัสดุนี้มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ และแสดงพฤติกรรมคล้ายคลึงวัสดุแบบพอนคลาย [4] นอกจากนี้การวัดสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ สารนี้ยังมีพฤติกรรมเปลี่ยนวัฏภาคแบบกระจายที่โดดเด่นด้วย ซึ่งสมบัติเชิงแม่เหล็กของสารนี้ได้รับการตรวจสอบโดย Tezuka และคณะ [5] ซึ่งแม้ว่า SFN มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง แต่มันก็ยังมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ยังอยู่ในระดับสูงเมื่อเทียบกับที่อื่นๆ เช่น แบเรียมไททานเตเซอร์โคเนียม [6] ซึ่งทำให้เซรามิกเหล่านี้ไม่พร้อมสำหรับการใช้งานทั้งในอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งนักวิจัยหลายท่านได้ศึกษาพฤติกรรมการสูญเสียไดอิเล็กทริกของสารนี้ ซึ่งทำโดยสร้างสารละลายของแข็งระหว่าง SFN และวัสดุอื่นๆ [7,8] เมื่อเร็วๆ นี้สารที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ซับซ้อนในระบบ $A(\text{B}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3$ ได้รับการศึกษาโดยนักวิจัยหลายท่าน [9,10] ในบรรดาวัสดุเหล่านี้ เซรามิก $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BZT) เป็นวัสดุที่น่าสนใจเนื่องจากมันมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ต่ำมาก [11,12] ดังนั้นจึงจะนำสารนี้มาสร้างสารละลายของแข็งกับ SFN ในงานนี้ จึงได้เตรียมและการตรวจสอบเซรามิกของ SFN-BZT นี้ขึ้น

2.2 ขั้นตอนการทดลอง

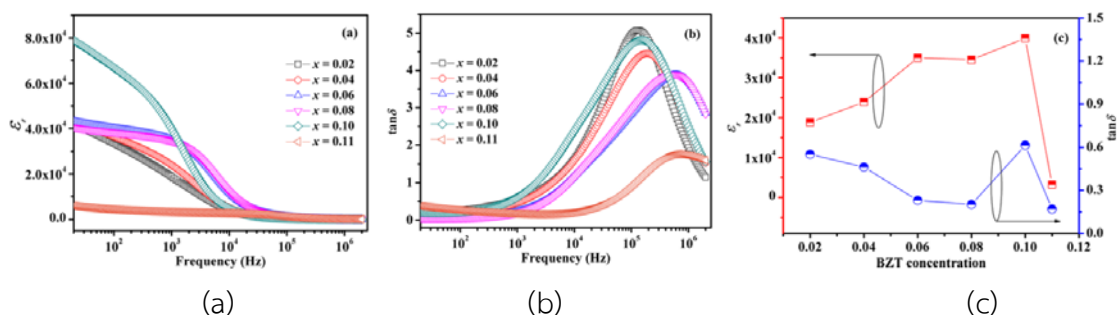
โดยเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3(1-x)\text{SFN}-x\text{BZT}$ โดย $0.02 \leq x \leq 0.11$ ถูกสังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง ซึ่งผงโลหะออกไซด์เริ่มต้น (SrCO_3 , Nb_2O_5 , Fe_2O_3 , ZnO , Ta_2O_5 , BaCO_3 , TiO_2) ถูกผสมเอทานอลเป็นเวลา 24 h โดยใช้ลูกเซอร์โคเนียมเป็นตัวบด หลังจากนั้นทำการอบแห้งผงที่ผสมแล้วเผาที่ $1,100^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 h นำผงที่เผาแล้วมาผสมกับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์และบดเป็นเวลา 24 h ผงที่ได้นำขึ้นรูปเป็นแผ่นเหรียญแล้วเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ตั้งแต่ $1,350^\circ\text{C}$ ถึง $1,500^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 h จึงนำเซรามิกที่ได้มาตรวจสอบด้วยเทคนิคต่างๆ โดยการวิเคราะห์วัฏภาคทำโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) สำหรับการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก เซรามิกจะถูกทำซ้ำด้วยกาวยาเงินและเผาที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลา 15 min และวัดโดยใช้เครื่องมือวัด LCR (HP 4284A)

ซึ่งผลการวิเคราะห์วัสดุภาคทำโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่ากลุ่มตัวอย่างที่เป็นผง และผ่านการแคลไซน์แล้วแสดงวัฏภาคบริสุทธิ์ทุกองค์ประกอบ แต่กลุ่มตัวอย่างที่เป็นเซรามิกแสดง โครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์บางตัวอย่าง โดยวัฏภาคบริสุทธิ์พบเมื่อ $x \leq 0.10$ ซึ่งให้แสดงให้เห็นว่า ความสามารถในการละลายของ $x\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ใน $\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ มีขีดจำกัดในระดับที่ต่ำมาก (รูปที่ 2.1)



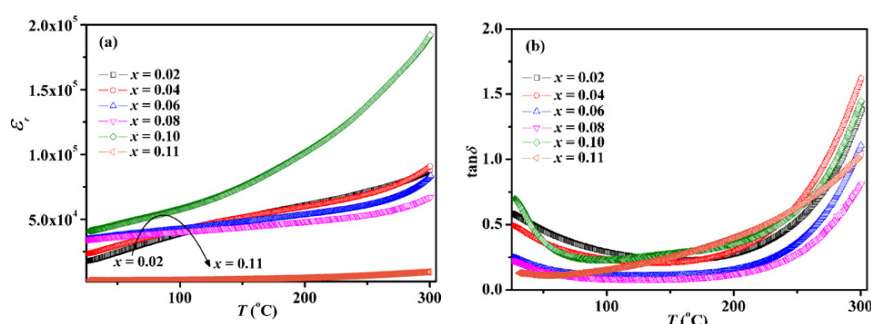
รูปที่ 2.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (1-x) SFN-xBZT (ก) ตัวอย่างผงที่ผ่านการแคลไซน์แล้ว และ (ข) ตัวอย่างเซรามิกโดย “*” แสดงวัฏภาคแปลกปลอมตามไฟล์ข้อมูลมาตรฐาน เลขที่ 00-018-0201

ข้อมูลของตัวอย่างยังแสดงให้เห็นถึงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงขึ้นที่ความถี่ต่ำ อันเนื่องจากการปรากฏตัวของโพลาริเซชันประเภทต่างๆ พร้อมกันทั้งหมด อาทิ โพลาริเซชันที่รอยต่อ, ไดโพล, อะตอม, และอิเล็กตรอนอิสระในวัสดุ. [13-16] โดยการเพิ่ม BZT ใน SFN จะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น และทำให้มีการลดลงของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก พบว่า ได้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงมาก ($> 40,000$) สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.10$ และพบว่ากลุ่มสารตัวอย่างแสดงพฤติกรรมไดอิเล็กทริกแบบพ่อนคลาย (ซึ่งมีพฤติกรรมคล้ายสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบพ่อนคลาย)



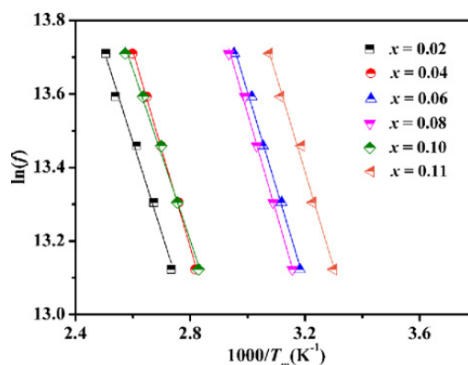
รูปที่ 2.2 (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (b) การสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ที่เป็นฟังก์ชันความถี่ และ (c) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่สัมพันธ์กับความเข้มข้นของ BZT โดยวัดที่อุณหภูมิห้อง และที่ 1 kHz สำหรับ (1-x) เซรามิก SFN-xBZT

และเมื่อทำการวัดค่าคงที่ไดโพลีทริกเทียบกับอุณหภูมิ (รูปที่ 2.3) พบว่า เซรามิกแสดงสมบัติ
 ใจแอนท์ไดโพลีทริก[4,17] ซึ่งค่าคงที่ไดโพลีทริกเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้น BZT โดยกลุ่มตัวอย่างที่
 $0.04 \leq x \leq 0.08$ จะมีความเสถียรทางอุณหภูมิมากกว่าเมื่อเทียบกับที่สารตัวอย่างที่ $x=0.1$ อย่างไรก็ตาม
 กลุ่มตัวอย่างที่ $x=0.11$ มีค่าคงที่ไดโพลีทริกที่ค่อนข้างต่ำ (<2,900) ซึ่งอาจจะเป็นเพราะการปรากฏตัว
 ของ BZT ที่แยกตัวออกมา (รูปที่ 2.1)



รูปที่ 2.3 (a) ค่าคงที่ไดโพลีทริกและ (b) การสูญเสียไดโพลีทริกเทียบกับอุณหภูมิสำหรับเซรามิก
 (1-x) SFN-xBZT

ซึ่งเมื่อคำนวณหาพลังงานกระตุ้นสำหรับการผ่อนคลายจากความสัมพันธ์ Arrhenius
 $(f = f_0 \exp(\frac{E_a}{k_B T}))$ ในกราฟรูปที่ 2.4 จะได้ค่าดังตารางที่ 2.1 พบว่าได้ค่าใกล้เคียงกับรายงานของนักวิจัย
 กลุ่มอื่นๆ[18] สำหรับปรากฏการณ์การผ่อนคลายดังกล่าว



รูปที่ 2.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log f$ และ $1000/T$ ของเซรามิก SFN-xBZT

ตารางที่ 2.1 แสดงค่าพลังงาน (E_a) ของเซรามิก (1-x) SFN-xBZT

x	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.11
E _a (eV)	0.212	0.230	0.224	0.233	0.201	0.226

2.4 สรุป

ได้ศึกษาสมบัติของเซรามิก (1-x) SFN-xBZT โดยเซรามิกดังกล่าวสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยา
 ของแข็ง และถูกตรวจสอบสมบัติเป็นครั้งแรก พบว่าขีดจำกัดการละลายของ BZT ใน SFN มีค่าไม่มาก

($0.02 \leq x \leq 0.08$) พบว่าการเติม BZT จะเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กทริก รวมทั้งลดค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก นอกจากนี้เซรามิกยังมีแสดงพฤติกรรมคล้ายคลึงวัสดุแบบพ้องนคลาย

2.5 เอกสารอ้างอิง

1. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, J. Appl. Phys. 93, 4130 (2003).
2. I. M. Reaney, J. Petzelt, V. V. Voitsekhovskii, F. Chu, and N. Setter, J. Appl. Phys. 76, 2086 (1994).
3. S. Saha and T. P. Sinha, J. Appl. Phys. 99, 014109 (2006).
4. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, and L. Li, Appl. Phys. Lett. 90, 192905 (2007).
5. K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, and N. M. Masaki, J. Solid. State. Chem. 154, 591 (2000).
6. F. Moura, A. Z. Simoes, B. D. Stojanovic, M. A. Zaghet, E. Longo, and J. A. Varela, J. Alloy. Compd. 462, 129 (2008).
7. B. Fang, Z. Cheng, R. Sun, and C. Ding, J. Alloy. Compd. 471, 539 (2009).
8. I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, A. N. Chobot, O. S. Mantytskaya, N. V. Pushkarev, and R. Szymczak, J. Exp. Theor. Phys. Lett. 107, 245 (2008).
9. F. Roulland, R. Terras, G. Allainmat, M. Pollet, and S. Marinell, J. Eur. Ceram. Soc. 24, 1019 (2004).
10. R. L. Moreira and A. Dias, J. Eur. Ceram. Soc. 25, 2843 (2005).
11. H. Wu and P. K. Davies, J. Am. Ceram. Soc. 89, 2250 (2006).
12. I. M. Reaney, I. Qazi, and W. E. Lee, J. Appl. Phys. 88, 6708 (2000).
13. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, Curr. App. Phys. 10, 21 (2010).
14. S. Y. Lee, Y. W. Hong, and S. I. Yoo, Electron. Mater. Lett. 7, 287 (2011).
15. O. H. Kwon, B. K. Kim, Y. H. Jo, P. G. Sankar, Y. G. Jung, T. S. Jung, J. W. Lee, and Y. S. Cho, Electron. Mater. Lett. 7, 337 (2011).
16. T. Prakash, B. S. Murty, A. R. Kaskhedikar, and P. D. Peshwe, Electron. Mater. Lett. 9, 59 (2013).
17. S. Ke and H. Huang, J. Appl. Phys. 108, 064104 (2011).
18. S. Ke, S. Fan, and H. Huang, J. Electroceram. 22, 252 (2009).

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 2)

3. ผลกระทบของอนุภาคนาโน NiO ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเซรามิกที่มี BNT เป็นฐาน

3.1 บทนำ

จากความกังวลด้านสิ่งแวดล้อมเกี่ยวกับปัญหาสารตะกั่วตกค้างในการผลิตเซรามิกที่มีสารตะกั่ว จึงทำให้เซรามิกไร้สารตะกั่วหลายชนิดได้รับการศึกษา เช่น โซเดียมบิสมาทไททาเนต ($(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$, BNT) แบเรียมไททาเนต (BaTiO_3 , BT) และโพแทสเซียมบิสมาทไททาเนต ($(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, KBT)[1-7]

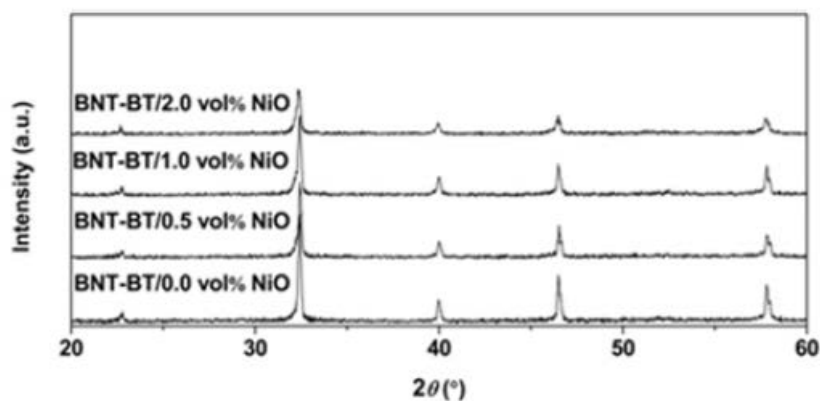
พบว่า BNT เป็นเซรามิกไร้สารตะกั่วที่น่าสนใจ โดยมันมีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ที่มีไอออนของ Bi^{3+} และ Na^+ ที่ตำแหน่ง A ของผลึกแบบ ABO_3 ที่มีสมมาตรแบบบรอมโบอีตรอล [3] เมื่อเร็วๆ นี้ พบว่า BNT มีแนวโน้มที่จะเข้ามาแทนที่วัสดุเซรามิกที่มีสารตะกั่วที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย อันเนื่องมาจากมันมีโพลาไรเซชันในระดับสูงที่อุณหภูมิห้อง อย่างไรก็ตาม มันมีก๊สนามบีบบังคับ (coercive field) ที่สูงด้วย ทำให้เซรามิก BNT ยากที่จะทำขึ้น และเป็นผลให้มันมีสมบัติโพอ์โซอิเล็กทริกที่ต่ำ เพื่อที่จะเอาชนะปัญหานี้สารละลายของแข็งที่มี BNT เป็นฐาน จึงได้รับการประดิษฐ์เพื่อปรับปรุงสมบัติเหล่านี้ ซึ่งพบว่า สารละลายของแข็ง $(1-Y) \text{BNT-yBaTiO}_3$ (BNT-BT) เซรามิกได้รับการศึกษาอย่างแพร่หลาย โดยหลังจากการรายงานของ Xu และคณะ พบว่าเซรามิก BNT-BT มีวัฏภาคเขตแดนแบบ morphotropic (MPB) ที่ $0.06 < Y < 0.10$ โดยที่ $Y = 0.06$ จะแสดงสมบัติโพอ์โซอิเล็กทริกสูงมาก [8] ซึ่งเมื่อเร็วๆ นี้ สมบัติ Magnetoelectric (ME) ในเซรามิก ได้รับความสนใจอย่างมาก โดยปรากฏการณ์นี้มีผลกระทบต่อการใช้งานด้านอิเล็กทรอนิกส์ สมบัติของ ME เกิดจากแนวความคิดที่จะให้มีการทำงานร่วมกันระหว่างโพลาไรเซชันเชิงไฟฟ้า และไดโพลเชิงแม่เหล็ก แต่น่าเสียดายเท่าที่ผ่านมาวัสดุวัฏภาคเดียวที่แสดงสมบัติ ME ค่าสูงที่อุณหภูมิห้องนั้นหายากมาก ดังนั้นการวิจัยวัสดุที่มีสมบัติ ME สูงจึงเป็นหัวข้อที่น่าสนใจในหลายปีที่ผ่านมา โดยเมื่อเร็วๆ นี้ วัสดุที่มีสมบัติ ME สูงถูกพบในวัสดุผสมเช่น BT ผสม CoFe_2O_4 และเลดเซอร์โคเนตไพทาเนต (PZT) ผสมนิกเกิลเฟอร์ไรท์[9,10] อย่างไรก็ตาม วัสดุผสมนาโนซึ่งแสดงสมบัติ ME ยังไม่ได้รับการศึกษากันอย่างแพร่หลาย นอกจากนี้มีผู้รายงานว่า วัสดุผสมนาโนยังแสดงสมบัติที่น่าสนใจอื่นๆ เมื่อเทียบกับวัสดุผสมทั่วไป เช่นวัสดุผสมนาโนของ PZT / Al_2O_3 มีสมบัติเชิงกลที่ดี [11] ในงานนี้จึงได้ศึกษาวัสดุผสมนาโนชนิดใหม่ในระบบ BNT-BT / xNiO (ที่องค์ประกอบของ $Y = 0.06$) โดย NiO มีขนาดอนุภาคในระดับนาโน

3.2 ขั้นตอนการทดลอง

ในงานวิจัยนี้เซรามิกนาโนชนิดใหม่ในระบบ BNT-BT / xNiO (ที่องค์ประกอบของ $Y = 0.06$ และ NiO ($x = 0.5, 1.0$ and 2.0 vol. %) ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง โดยนำผงโลหะออกไซด์ของสารตั้งต้นมาผสมกันโดยใช้เทคนิคการบดผสมแบบหมุนวน ในขวดบดสารด้วยลูกบดเซอร์โคเนียนาน 24 h จากนั้นนำสารไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 h จากนั้นนำผงที่ผสมกับเกลือมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800-900^\circ\text{C}$ แห้งเป็นเวลา 2 h แล้วนำเม็ดที่อัดขึ้นรูปเสร็จแล้วมาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 2 h การเกิดวัฏภาคของสารได้ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) โครงสร้างทางจุลภาคถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ลักษณะเฉพาะทางไดอิเล็กทริกถูกตรวจสอบโดยใช้เครื่องมือวัด LCR สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกทำการทดสอบโดยใช้เครื่องวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Radiant Technologies Inc.)

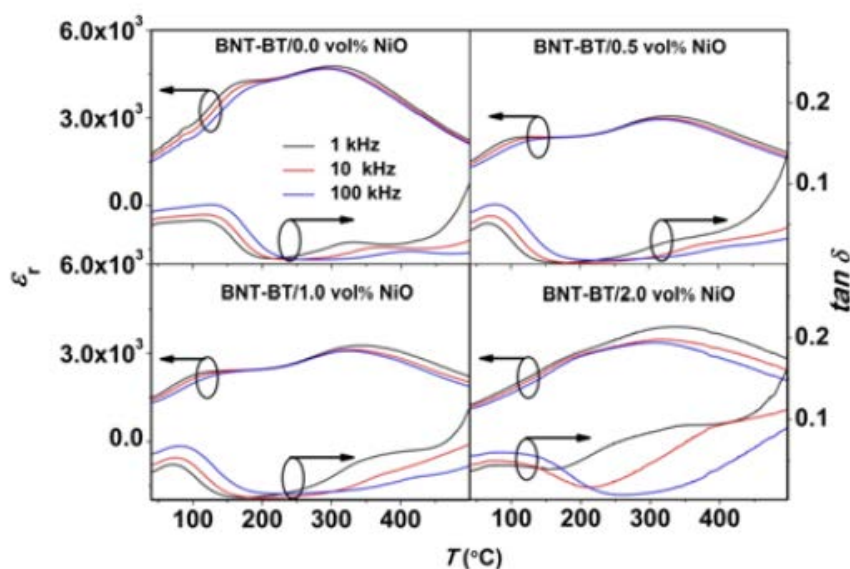
3.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

จากการตรวจสอบวัฏภาคของสารโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จะได้ผลดังรูปที่ 3.1 พบว่า ทุกตัวอย่างได้วัฏภาคบริสุทธิ์ที่มีสมมาตรเป็นแบบบรอมโบอีตรอล ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยกลุ่มอื่น [12] โดยไม่พบวัฏภาคเจือปนใดๆ รวมทั้งวัฏภาค NiO นอกจากนี้ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ลดลงเมื่อเพิ่ม NiO ผลลัพธ์เหล่านี้บ่งชี้ว่าสารเติมแต่ง NiO ทำให้ระดับความเป็นผลึกที่ต่ำลง และน่าจะเกิดความไม่สม่ำเสมอทางเคมีในสารซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาของสารทั้งสอง [13,14]

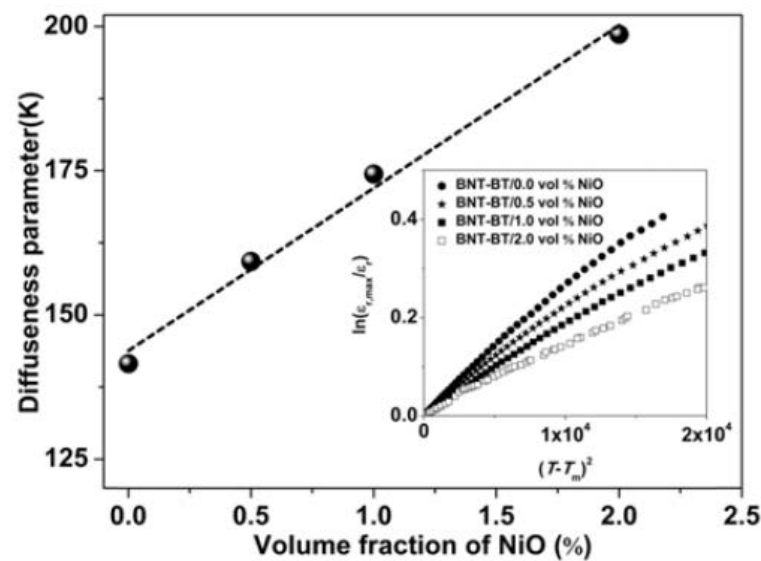


รูปที่ 3.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุผสมนาโน BNT-BT /xNiO

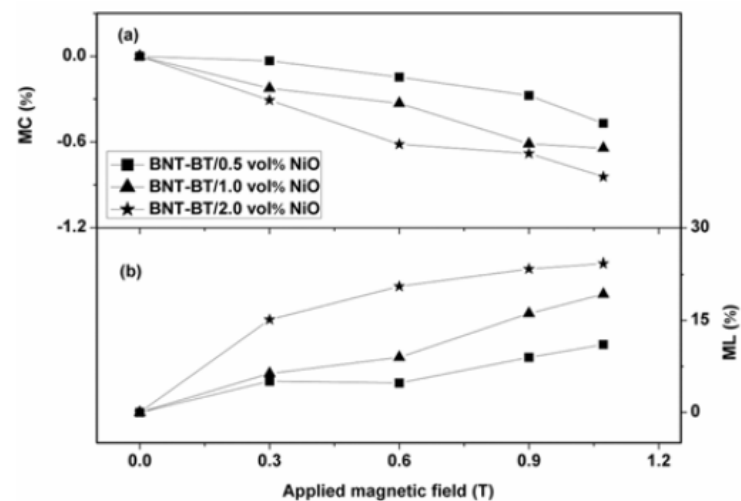
นอกจากนี้ การเติม NiO ส่งผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและพฤติกรรมการเปลี่ยนวัฏภาคของตัวอย่าง (รูปที่ 3.2) โดยพบว่า BNT-BT ที่ไม่มีการเจือจะเกิดการเปลี่ยนวัฏภาคที่ 100-180 °C และที่ 300-340 °C ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยกลุ่มอื่น[8] แต่เมื่อเจือแล้ว พบว่า กราฟไดอิเล็กทริกมีลักษณะบวมและอุณหภูมิการเปลี่ยนวัฏภาคทั้งสองเคลื่อนเข้าหากัน ซึ่งน่าจะเกิดจากองค์ประกอบทางเคมีที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันหลังจากการเจือ หรือมีการทำปฏิกิริยากันระหว่างเซรามิกและ NiO โดยเมื่อคำนวณหาพารามิเตอร์การกระจาย (δ) จากสมการ[15] $\frac{\epsilon_{r,max}}{\epsilon_r} = \exp\left(\frac{(T-T_m)^2}{2\delta^2}\right)$ (รูปที่ 3.3) พบว่า มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Ni เพิ่มขึ้น ซึ่งชี้ให้เห็นว่ามีการเปลี่ยนพฤติกรรมการเปลี่ยนวัฏภาคอย่างชัดเจนหลังการเจือ



รูปที่ 3.2 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของวัสดุผสมนาโน BNT-BT /xNiO

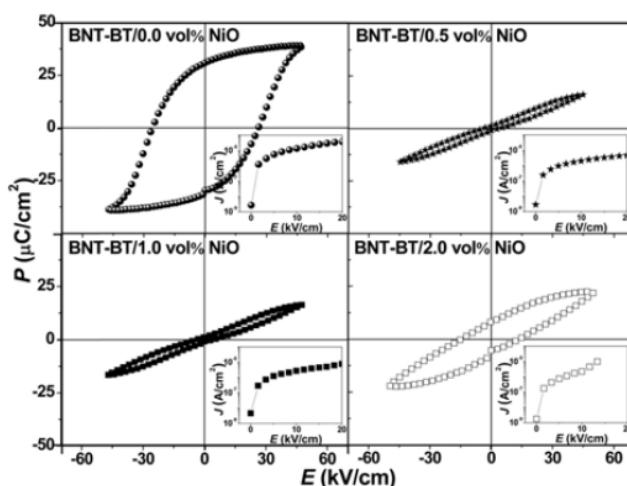


รูปที่ 3.3 ตัวแปรการกระจายเทียบกับความเข้มข้นของนิกเกิลออกไซด์ กราฟข้างในแสดง $\ln(\epsilon_{r,max}/\epsilon_r)$ เทียบกับ $(T-T_m)^2$ ของตัวอย่าง



รูปที่ 3.4 ค่าการเปลี่ยนแปลง (MC) ความจุของแม่เหล็กและค่าการเปลี่ยนแปลงการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (ML) ภายใต้สนามแม่เหล็กของตัวอย่าง

และได้ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็ก (รูปที่ 3.4) พบว่า หลังจากการเติม NiO ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นอย่างมาก เมื่อมีสนามแม่เหล็กภายนอกเพิ่มขึ้น ซึ่งชี้ให้เห็นว่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกสามารถควบคุมได้ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็กภายนอก จึงน่าจะนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับ หรืออุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับสนามแม่เหล็ก



รูปที่ 3.5 โพลาริเซชันเทียบกับสนามไฟฟ้าของตัวอย่าง รูปข้างในแสดงความหนาแน่นของกระแสเทียบกับสนามแม่เหล็ก

และจากการศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (รูปที่ 3.5) โดยการวัดวงฮิสเทอรีซิสของโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้า พบว่า จะมีการเปลี่ยนจากวงฮิสเทอรีซิสแบบเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดา สำหรับเซรามิกที่ไม่ถูกดัดแปลงไปเป็นวงแบบตีบสำหรับเซรามิกที่ $x = 0.5$ และที่ตัวอย่างที่ $x = 1.0$ ร้อยละโดยปริมาตร โดยน่าจะเกิดจาก Defect ที่เกิดขึ้นในตัวอย่าง อันเนื่องมาจากการแพร่บางส่วนที่รอยต่อของ BNT-BT และ NiO [14] โดย Defect เหล่านี้อาจทำหน้าที่เป็นจุดตรึงสำหรับการกลับของโดเมนซึ่งมีผลทำให้เกิดโพลาริซ์ที่มีค่าต่ำ [14,16,17] นอกจากนี้ยังมีการรายงานว่าการก่อตัวของ Defect สามารถลดค่า coercive field เมื่อเทียบกับกรณีไม่มี Defect [14,18] สำหรับเซรามิกที่ $x = 2.0$ ร้อยละโดยปริมาตร นั้นพบว่าวงฮิสเทอรีซิสเปลี่ยนไปเป็นวงฮิสเทอรีซิสของตัวเก็บประจุแบบมีการสูญเสียสูง ผลลัพธ์ทั้งหมดบ่งชี้ให้เห็นว่า อนุภาคนาโน निकเกิลออกไซด์มีอิทธิพลอย่างมากต่อสมบัติต่างๆ

3.4 สรุป

ในงานนี้วัสดุผสมนาโนไร้สารตะกั่ว ในระบบ BNT-BT / x NiO ถูกประดิษฐ์ขึ้นเป็นครั้งแรก การเติมสาร NiO มีอิทธิพลต่อพฤติกรรมไดอิเล็กทริก การเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัด ในแง่สมบัติของเฟอร์โรอิเล็กทริก NiO มีอิทธิพลอย่างมาก เช่นกัน และยังพบการเปลี่ยนแปลงอย่างมากในค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ภายใต้การใช้สนามแม่เหล็ก ชี้ให้เห็นว่า ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของวัสดุนี้สามารถปรับค่าได้ตามสนามแม่เหล็ก จากข้อมูลเหล่านี้วัสดุผสมนาโนในระบบ BNT-BT/ x NiO แสดงพฤติกรรมที่น่าสนใจมากมาย เมื่อเทียบกับเซรามิก บริสุทธิ์ในระบบ BNT-BT

3.5 เอกสารอ้างอิง

1. H. E. Kim, S. M. Choi, S. Y. Lee, Y. W. Hong, and S. I. Yoo, Electron. Mater. Lett. 9, 325 (2013).

2. O. H. Kwon, B. K. Kim, Y. H. Jo, P. G. Sankar, Y. G. Jung, T. S. Jung, J. W. Lee, and Y. S. Cho, *Electron. Mater. Lett.* 7, 337 (2011).
3. G. A. Smolenski and A. I. Aganovskaya, *J. Sov. Phys. Solid Stat.* 2, 2651 (1961).
4. J. Kim, D. Kim, J. Kim, Y. N. Kim, K. N. Hui, and H. Lee, *Electron. Mater. Lett.* 7, 155 (2011).
5. J. B. Lim, S. Zhang, and T. R. Shrout, *Electron. Mater. Lett.* 7, 71 (2011).
6. C. C. Diao, C. F. Yang, and J. J. Lin, *J. Nanosci. Nanotechno.* 11, 10562 (2011).
7. G. Rujijanagul and C. Kruea-In, *Electron. Mater. Lett.* 9, 455 (2013).
8. C. Xu, D. Lin, and K. W. Kwok, *Solid State Sci.* 10, 934 (2008).
9. G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, B. J. Levin, and R. Hayes, *Phys. Rev. B* 65, 134402 (2002).
10. C. W. Nan, *Phys. Rev. B* 50, 6082 (1994).
11. C. Puchmark, G. Rujijanagul, S. Jiansirisomboon, T. Tunkasiri, N. Vittayakorn, T. Comyn, and S. J. Milne, *Curr. Appl. Phys.* 6, 323 (2006).
12. B. H. Kim, S. J. Han, J. H. Kim, J. H. Lee, B. K. Ahn, and Q. Xu, *Ceram. Int.* 33, 447 (2007).
13. C. Puchmark, G. Rujijanagul, and S. J. Milne, *Phase Transit.* 83, 868 (2010).
14. W. Bai, X. Meng, J. Yang, T. Lin, Q. Zhang, J. Ma, J. Sun, and J. Chu, *J. Phys. D Appl. Phys.* 42, 145008 (2009).
15. S. M. Pilgrim, A. E. Sutherland, and S. R. Winzer, *J. Am. Ceram. Soc.* 73, 3122 (1990).
16. M. H. Lente and J. A. Eiras, *J. Phys.:Condens. Matter.* 12, 5939 (2000).
17. S. Takahashi, *Ferroelectrics* 41, 143 (1982).
18. R. Ahluwalia and W. Cao, *Phys. Rev. B* 63, 012103 (2001).

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 3)

4. พฤติกรรมทางไฟฟ้าของเซรามิกสารละลายของแข็งไร้สารตะกั่วในระบบ (1-x)BZT07-xBNWT

4.1 บทนำ

สารประกอบออกไซด์เพอร์รอฟสไกต์ในระบบ ABO_3 มีสารที่มีความสำคัญและน่าสนใจ โดยมันมีสมบัติที่หลากหลายเช่น สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก relaxor และไพโซอิเล็กทริก ซึ่งสารนี้บางตัวยังมีคุณลักษณะที่โดดเด่น เช่น มีความเป็นฉนวนสูงทำให้เหมาะสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น ตัวเก็บประจุ เป็นต้น สำหรับการใช้งานด้านวัสดุไดอิเล็กทริก พบว่าวัสดุเซรามิกไจแอนต์ไดอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ได้รับการศึกษากันอย่างกว้างขวางในช่วงหลายปีที่ผ่านมา [1-3] ซึ่งพบว่า สารที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ในระบบ $A(B'_{0.5}B''_{0.5})O_3$ (โดย $A = Ba, Sr$ และ Ca ; และ B

, B' = Fe, Nb, Ta และ Sb) มีการตอบสนองของค่าไดอิเล็กทริกที่สูงมาก ซึ่งคล้ายกับสารในระบบ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO). [4,5] โดยวัสดุในระบบนี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง (1,000 - 100,000) ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง และยังแสดงการตอบสนองกับความถี่อีกด้วย นอกจากนี้เมื่อเร็วๆ นี้ Zhao และคณะ [6] รายงานว่า เซรามิก $\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BNWT) ก็แสดงสมบัติโจแอนท์ไดอิเล็กทริก โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง $\sim 10,000$ ที่อุณหภูมิในช่วง 200 - 450 °C นอกจากนี้จากการศึกษาของนักวิจัยหลายคนได้มุ่งเน้นไปที่สารที่มี $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BZTs) เป็นฐาน เนื่องจากสารนี้เป็นวัสดุที่เป็นฉนวนสูง มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและโพไซอิเล็กทริกสูง [7] ซึ่งสมบัติของ BZTs จะขึ้นอยู่กับปริมาณ Zr ในโครงสร้างของ ABO_3 และยังพบว่า การเปลี่ยนแปลงวัฏภาคที่อุณหภูมิต่างๆ ของ BZTs เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากรอมโบฮีดรอลไปสู่ออร์โธโรมบิกที่ T_1 และจากออร์โธโรมบิกเป็นเทตระโกนอลที่ T_2 และเทตระโกนอลเป็นลูกบาศก์ ที่ T_c ซึ่งจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ Zr[8]. ซึ่งโดยทั่วไปแล้ว ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีค่าสูงถึง $\sim 14,000$ ในเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ (BZT07) ที่ T_c ของ ~ 105 °C นอกจากนี้ เซรามิก BZT07 ยังแสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ต่ำในช่วงกว้างของอุณหภูมิ ซึ่งดีสำหรับการประยุกต์ใช้งานป้อนตัวเก็บประจุ และจากการที่เซรามิก $\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ แสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมโจแอนท์

ไดอิเล็กทริกและ BZT07 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ต่ำ การสร้างเซรามิกสารละลายของแข็งของ $\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ และ BZT07 อาจได้เซรามิกที่มีสมบัติที่ดีขึ้น และเป็นเซรามิกไร้สารตะกั่ว ซึ่งสมบัติของเซรามิก BZTs-BNWT ยังไม่มีผู้ศึกษา ในงานนี้จึงได้ทำการประดิษฐ์เซรามิก BZTs-BNWT และตรวจสอบสมบัติต่างๆ

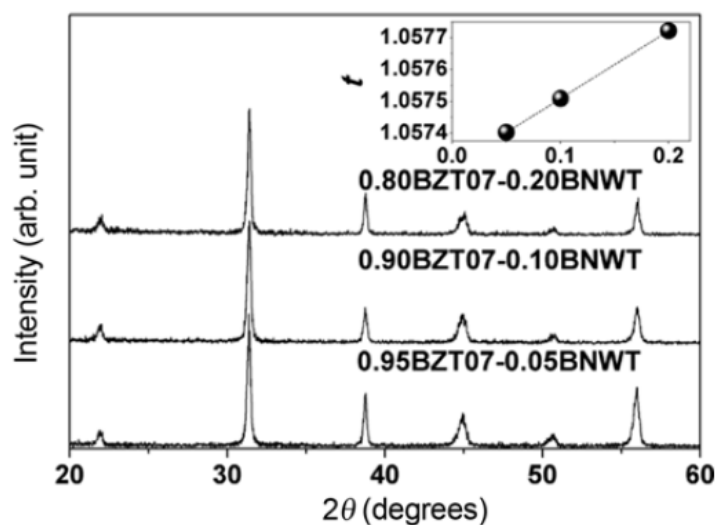
4.1 ขั้นตอนการทดลอง

ในงานวิจัยนี้เซรามิก $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}$ ($x=0.05, 0.1$, และ 0.2) ถูกสังเคราะห์โดยใช้เทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งผงบริสุทธิ์ของ BaCO_3 , ZrO_2 , TiO_2 , WO_3 และ NiO ได้ถูกผสมเข้าด้วยกันตามอัตราส่วนของสมการเคมี $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}$ ผงของสารเคมีดังกล่าวจะถูกผสมกันโดยใช้เทคนิคการบดผสมแบบหมุนวนในขวดบดสารด้วยลูกบดเซอร์โคเนีย นาน 24 h จากนั้นนำสารไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 12 h จากนั้นนำผงที่ถูกทำให้แห้งแล้ว มาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 °C แห้งเป็นเวลา 2 h จากนั้นนำสารที่ได้มาผสมกับ PVA ความเข้มข้น 3.0 % และอัดให้เป็นเม็ด โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 cm จากนั้นนำเม็ดที่อัดขึ้นรูปเสร็จแล้วมาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1450 °C เป็นเวลา 4 h การเกิดวัฏภาคของสารจะถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์(XRD) โครงสร้างทางจุลภาคถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) สำหรับการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก เซรามิกจะถูกทำขั้วด้วยกาวเงินและเผาที่อุณหภูมิ 650 °C เป็นเวลา 15 min และวัดโดยใช้เครื่องมือวัด LCR (HP 4284A)

4.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

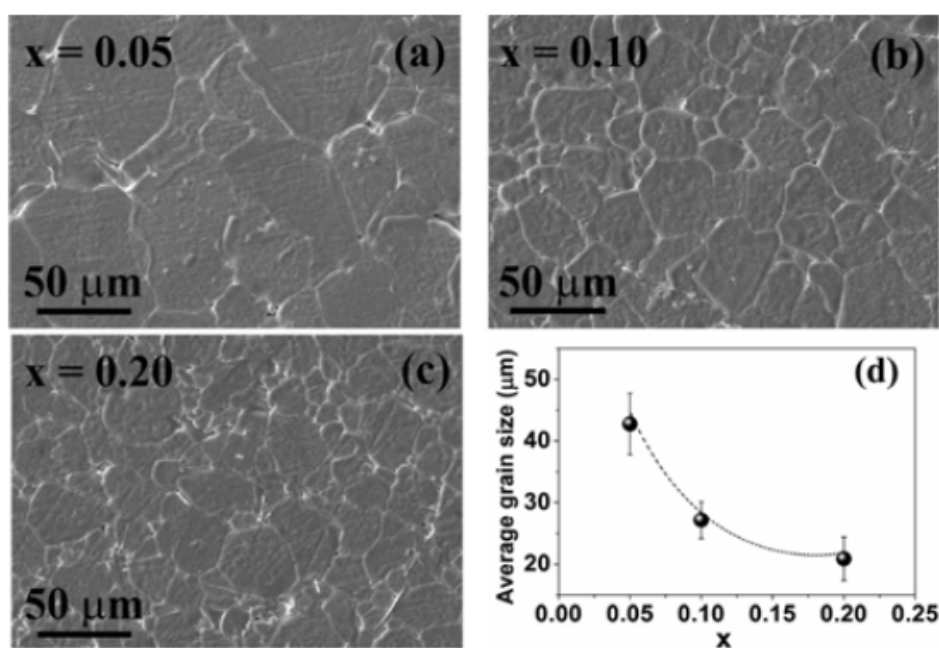
จากการตรวจสอบด้วยเทคนิครังสีเอกซ์เซรามิก สารละลายของแข็ง $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ ($(1-x)\text{BZT07}-x\text{BNWT}$) ซึ่ง $0.05 \leq x \leq 0.2$ ได้ถูกเตรียมผ่านกระบวนการผลิตด้วยเทคนิคปฏิกิริยาของแข็ง (รูปที่ 4.1) พบว่า สารตัวอย่างทุกตัวอย่างแสดงโครงสร้างของวัฏภาคเป็นแบบ

เพอร์รอฟสไกต์บริสุทธิ์ และเมื่อคำนวณค่า tolerance factor พบว่ามีค่าสูงขึ้นเล็กน้อยตาม BNWT และอยู่ในช่วง 1.057 - 1.058 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผลึกมีการบิดเบี้ยวเล็กน้อยหลังการเติม BNWT

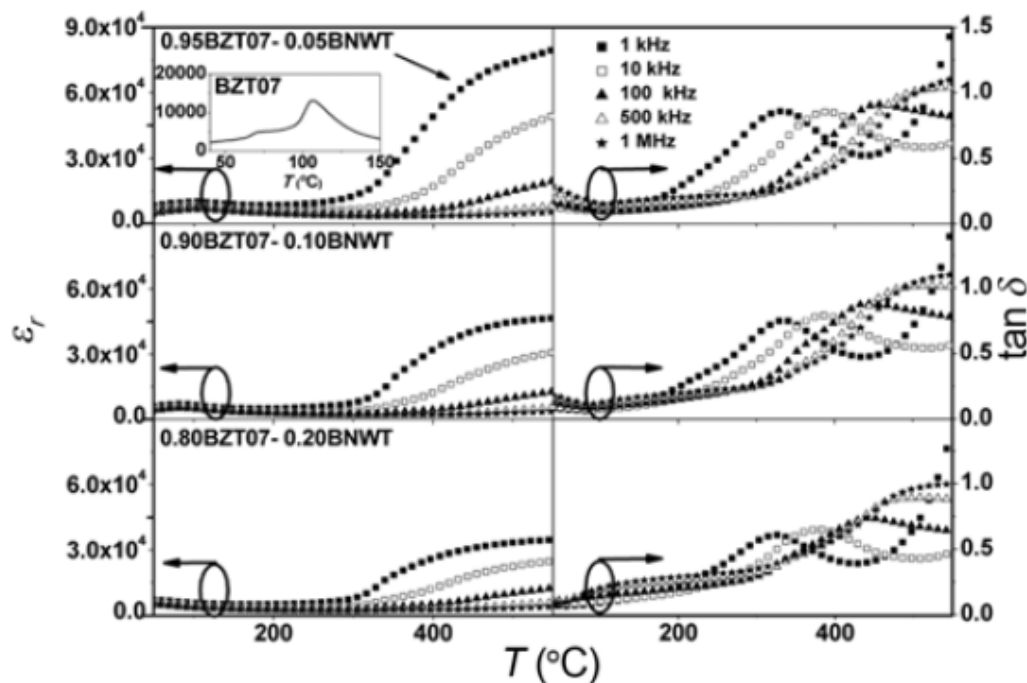


รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(1-x)\text{BZT}07-x\text{BNWT}$ รูปเล็กแสดงค่า tolerance factor ที่เป็นฟังก์ชันของ BNWT

ทำการตรวจผิวหน้าของชิ้นงานเซรามิกที่ได้จากการดูด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดแสดงในรูปที่ 4-2 และขนาดเกรนที่คำนวณจากวิธีลากเส้นตัดผ่านแสดงในรูปที่ 4.2(d) พบว่าภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ของชิ้นงานแสดงการลดลงของเกรนจาก ประมาณ $42.8\ \mu\text{m}$ ในตัวอย่างที่ $x = 0.05$ ไปสู่ $20.9\ \mu\text{m}$ ในตัวอย่างที่ $x = 0.2$ เชื่อได้ว่าการลดลงของเกรนของชิ้นงานอาจเป็นผลมาจากสารที่เติมไปยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรน น่าจะเกิดความไม่สม่ำเสมอทางเคมีในสารขึ้นเมื่อมีการเติมมากขึ้น



รูปที่ 4.2 (a-c) ภาพ SEM ของผิวเซรามิกและ (d) แสดงขนาดเกรนที่เป็นฟังก์ชันของปริมาณ x สำหรับ เซรามิก $(1-x)\text{BZT07}-x\text{BNWT}$



รูปที่ 4.3 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิสำหรับเซรามิก $(1-x)\text{BZT07}-x\text{BNWT}$

นอกจากนี้พบว่าสารตัวอย่างที่ $x = 0.05$ แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงมาก ($>60,000$) ที่อุณหภูมิมากกว่า $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในขณะที่สารตัวอย่างที่ $x = 0.20$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่คงที่ในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน (รูปที่ 4.3) ซึ่งเป็นค่าที่มากกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ BNWT และ BZT07 ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงมากนี้น่าจะเกิดจากมีออกซิเจนที่ไม่สมดุลในผลึก และหรือไอออนบวกไม่สมดุลในสารตัวอย่าง และพบว่าสารตัวอย่างที่ $x = 0.20$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ต่างจากค่าที่อุณหภูมิห้องน้อยกว่า 10% โดยคิดจากที่อุณหภูมิห้องถึง $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ นอกจากนั้นแล้วยังพบว่า เซรามิกยังแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกแบบพออนคลาย และตำแหน่งพีคเลื่อนขึ้นในทิศที่อุณหภูมิสูงขึ้นเมื่อความถี่สูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่น [10] น่าสังเกตว่าพีคการสูญเสียไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ผลที่ได้บ่งชี้ว่าที่ความเข้มข้นของอิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลจากการกระตุ้นด้วยความร้อน [11] โดยพีคของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกในความถี่ต่างๆ เป็นไปตามความสัมพันธ์ของ Arrhenius โดยพลังงานกระตุ้นจากการคำนวณตามความสัมพันธ์ของ Arrhenius มีค่า เท่ากับ 1.15, 1.25, 1.26 สำหรับสารตัวอย่างที่ $x = 0.05, 0.1$ และ 0.2 ตามลำดับ และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงเมื่อเพิ่ม BNWT ซึ่งอาจจะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงในพฤติกรรมทางขนส่งที่ทำให้ต้านทานสูงขึ้น[9] ซึ่งอาจเกิดจากการเพิ่มขึ้นของความต้านทานที่ขอบเกรน ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า การเพิ่มปริมาณของ BNWT มีผลอย่างมากต่อสมบัติของเซรามิกระบบนี้

4.4 สรุป

ได้ทำการศึกษาสมบัติเซรามิกสารละลายของแข็งไร้สารตะกั่วในระบบ $(1-x)\text{BZT}07-x\text{BNWT}$ $0.05 \leq x \leq 0.2$ เป็นครั้งแรก พบว่าสารที่ได้มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ และมีวัฏภาคบริสุทธิ์ทั้งหมดทุกองค์ประกอบ ตัวอย่างทั้งหมดมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงมาก โดยตัวอย่าง $x = 0.05$ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงที่สุด และตัวอย่างที่ $x = 0.20$ แสดงความมีเสถียรภาพ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิที่สูงขึ้น การเติม BNWT ในระบบการทำให้สารตัวอย่างทั้งหมดแสดงพฤติกรรมเหมือนแบบผ่อนคลาย และการเติม BNWT ทำให้ลดค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก ผลที่ได้บ่งชี้ว่า สารละลายของแข็ง BZT07-BNWT มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกดีกว่า ทั้ง BZT07 และ BNWT เซรามิก

4.5 เอกสารอ้างอิง

1. S. H. Lee, H. J. Kim, and Y. H. Lee, Electron. Mater. Lett. 8, 289 (2012).
2. D. H. Lee, S. H. Lee, E. S. Choi, S. C. Lee, and Y. H. Lee, Electron. Mater. Lett. 7, 201 (2011).
3. S. H. Lee and Y. H. Lee, Electron. Mater. Lett. 7, 205 (2011).
4. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, J. Appl. Phys. 93, 4130 (2003).
5. S. Y. Lee, Y. W. Hong, and S. I. Yoo, Electron. Mater. Lett. 7, 287 (2011).
6. F. Zhao, Z. Yue, J. Pei, D. Yang, Z. Gui, and L. Li, Appl. Phys. Lett. 91, 052903 (2007).
7. W. Liu and X. Ren, Phys. Rev. Lett. 103, 257602 (2009).
8. Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A. S. Bhalla, Mater. Lett. 61, 326 (2007).
9. S. Kwon, C. C. Huang, E. A. Patterson, E. F. Alberta, S. Kwon, W. S. Hackenberger, and D. P. Cann, Mater. Lett. 62, 633 (2008).
10. W. Z. Yang, X. Q. Liu, Y. Q. Lin, and X. M. Chen, J. Appl. Phys. 111, 084106 (2012).
11. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, Curr. Appl. Phys. 10, 21 (2010).

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 4)

5. สมบัติไดอิเล็กทริกของของเซรามิก $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Ca และเตรียมโดยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

5.1 บทนำ

เซรามิกเพอร์รอฟสไกต์แบบเชิงซ้อนที่มีสูตรโครงสร้างแบบ $\text{AB}'\text{B}''\text{O}_3$ ได้รับความสนใจอย่างแพร่หลายและใช้งานอย่างกว้างขวางในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เช่น อุปกรณ์ไมโครเวฟ เครื่องตรวจจับ ตัวขับเร็ว ตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น เป็นต้น [1] จากรายงานที่ผ่านมาพบว่าวัสดุเพอร์รอฟสไกต์แบบเชิงซ้อนที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบเช่น $\text{A}(\text{Fe}_{0.5}\text{B}_{0.5})\text{O}_3$ เมื่อ A เป็น Ba, Sr, Ca; และ B เป็น Nb, Ta, Sb) จะแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง [2,3] ซึ่งคล้ายกับเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [4-11] วัสดุเซรามิก

สทอนเนียมไอรอนไนโอเบต ($\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; SFN) ถือได้ว่าเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แบบเชิงซ้อนชนิดหนึ่งที่แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง 10^3 - 10^4 ในช่วงความถี่และอุณหภูมิที่กว้าง [12] วัสดุนี้มีสมมาตรแบบ P6mm(62) ที่อุณหภูมิห้อง ทั้งนี้เซรามิก SFN ได้มีการศึกษาอย่างกว้างขวาง เช่น ก่อนหน้า

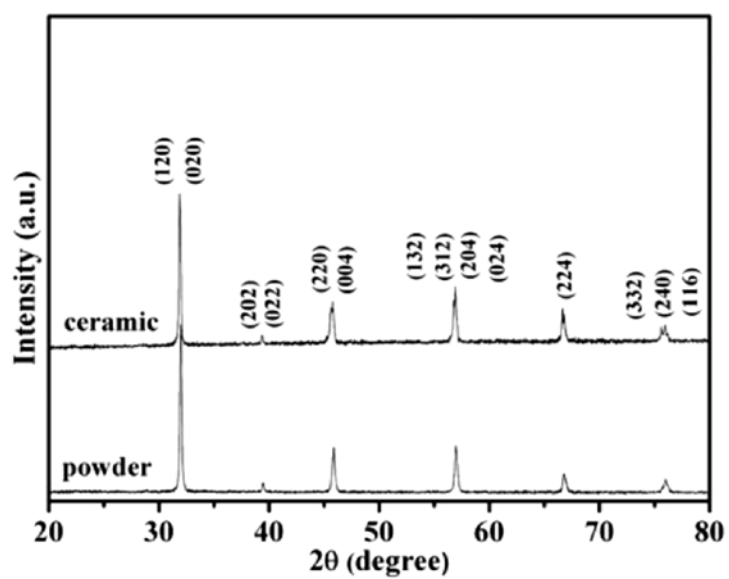
นี้ Raevaki และคณะได้รายงานเกี่ยวกับสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก SFN พบว่าพฤติกรรมไดอิเล็กทริกที่สูงนั้นสามารถอธิบายได้โดยกลไกของ Maxwell-Wagner [3,12] นอกจากนี้ Tezuka และคณะ[14] ยังได้รายงานถึงความเป็นสมบัติแม่เหล็กของเซรามิก SFN ที่อุณหภูมิต่ำอีกด้วย อีกทั้งยังพบว่าเซรามิก SFN นั้นสามารถปรับปรุงได้โดยการเติมสาร $PbTiO_3$ กับ MnO_2 หรือ Li_2CO_3 [15] อีกด้วย อย่างไรก็ตามการปรับปรุงสมบัติของเซรามิก SFN โดยการเติมธาตุต่างๆ เช่น Ca ยังไม่ได้รับความสนใจมากนัก ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการเตรียมเซรามิก $(Sr_{0.9}Ca_{0.1})Fe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาแบบของแข็งพร้อมศึกษาสมบัติของเซรามิกที่เตรียม

5.2 ขั้นตอนการทดลอง

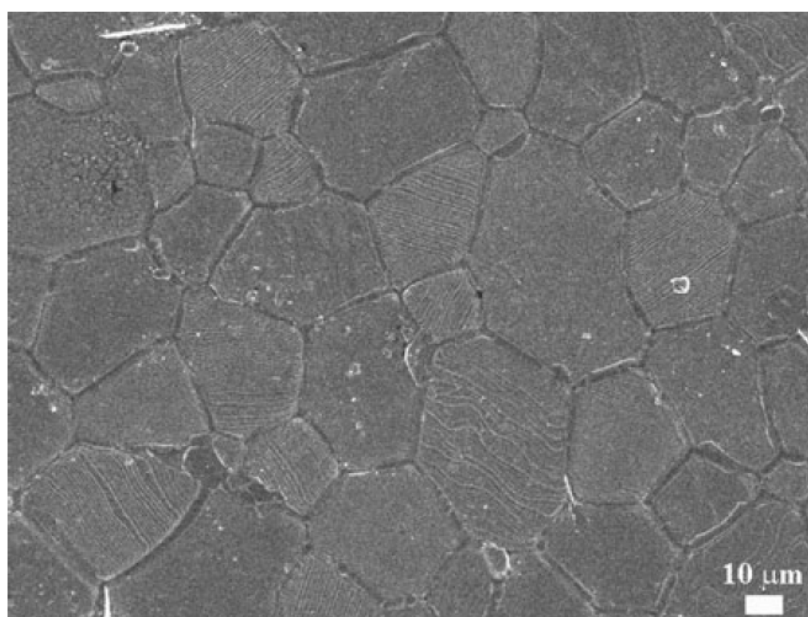
เซรามิก $SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (SFN) ที่เจือด้วย Sr ถูกสังเคราะห์จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยผงของสาร $SrCO_3$, Fe_2O_3 และ Nb_2O_5 ถูกผสมเข้าด้วยกันโดยใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวกลางและบดผสมโดยใช้ลูกบดเซอร์โคเนียเป็นตัวบดเป็นเวลา 24 h และอบที่ $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 12 h สารตั้งต้นที่ผ่านการผสมแล้วจะถูกเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 h แล้วถูกนำมาผสมกับ PVA (3%) และอัดเม็ดขึ้นรูป จากนั้นนำเม็ดดังกล่าวไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 h สำหรับการเกิดวัฏภาคของสารจะถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) โครงสร้างขนาดจุลภาคถูกตรวจสอบโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ลักษณะเฉพาะทางไดอิเล็กทริกถูกวัดโดยใช้เครื่อง LCR

5.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

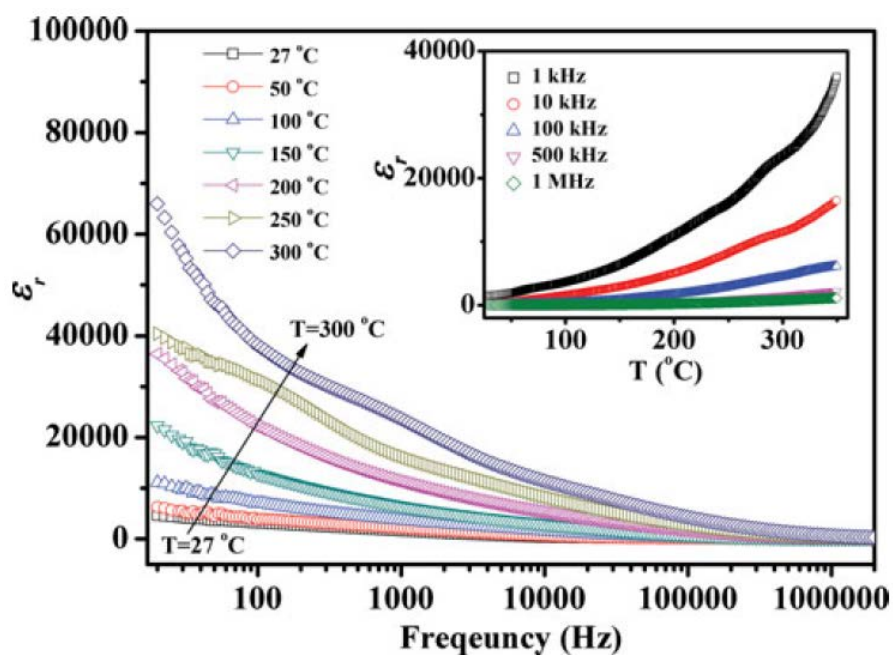
จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชี้ให้เห็นว่า (รูปที่ 5.1) พบว่าทั้งผงและเซรามิกของ $SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ และมีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ด้วยสมมาตรแบบออร์โธโรมบิกซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยกลุ่มอื่นศึกษาในระบบที่คล้ายกัน [12-13] โดยพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ $2\theta \sim 75\text{--}77^{\circ}$ ยืนยันว่าสารที่ได้มีผลึกแบบออร์โธโรมบิก นอกจากนี้ ผลการตรวจสอบด้วยภาพ SEM พบว่าสารที่ได้มีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ $3.941\text{ }\mu\text{m}$ ไมโครเมตร (รูปที่ 5.2) โดยเซลล์หน่วยมีปริมาตร $248.11\text{ }\text{\AA}^3$ (ซึ่ง $a = 5.60\text{ }\text{\AA}$, $b = 7.94\text{ }\text{\AA}$ and $c = 5.58\text{ }\text{\AA}$) ซึ่งต่ำกว่าที่เซรามิก SFN ที่ไม่ได้เจือในงานวิจัยก่อนหน้านี้ (ปริมาตรเซลล์หน่วย = $250.96\text{ }\text{\AA}^3$ [16] การลดลงของขนาดเซลล์หน่วยน่าจะเกิดจากขนาดของ Ca^{2+} ที่เล็กกว่า Sr^{2+} รูปที่ 5.2 แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิก ค่าเฉลี่ยขนาดของเกรนซึ่งคำนวณจากวิธีตัดขวางเชิงเส้นมีค่า $39.41 \pm 9.72\text{ }\mu\text{m}$ ไมโครเมตร



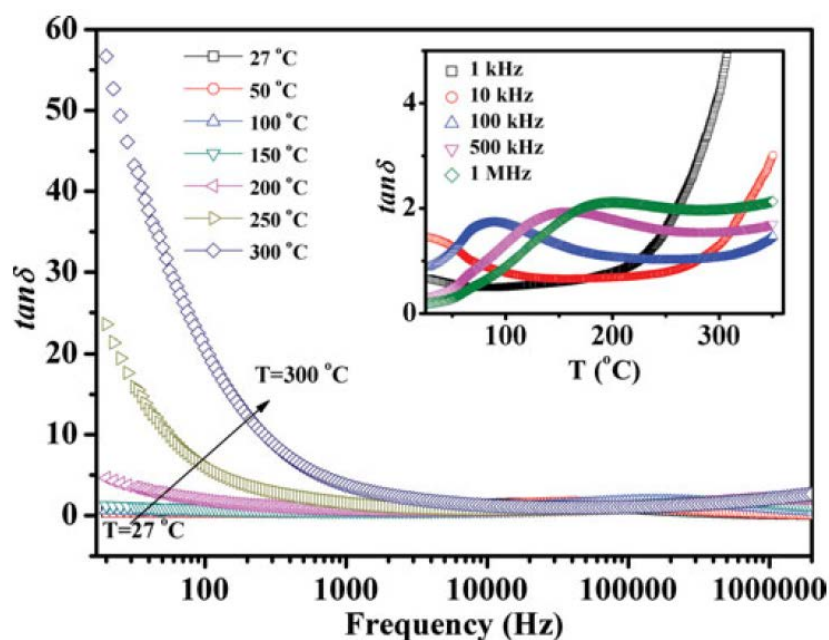
รูปที่ 5.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สำหรับผงและเซรามิก $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$



รูปที่ 5.2 ภาพจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดของเซรามิก $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$



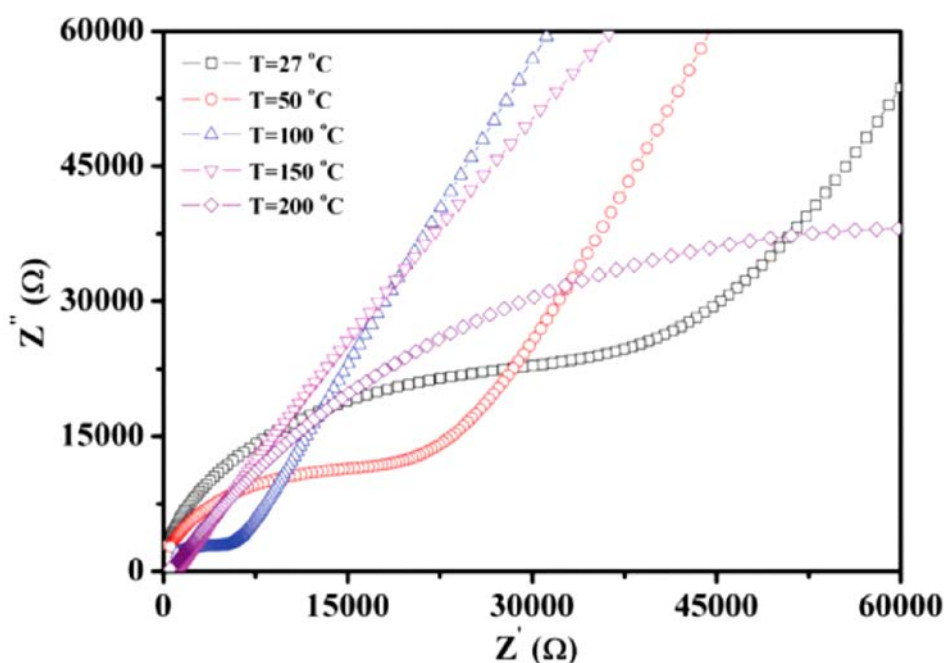
รูปที่ 5.3 การตอบสนองต่อความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ กราฟข้างในแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ



รูปที่ 5.4 การตอบสนองต่อความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ กราฟข้างในแสดงค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ

จากการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง เทียบกับความถี่ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับโพลาไรเซชันแบบต่างๆ ที่ปรากฏในสาร แต่ที่ความถี่สูงโพลาไรเซชันบางชนิดเช่น โพลาไรเซชันที่เกี่ยวข้องกับรอยต่อโลหะและเซรามิก ฯลฯ อาจไม่แสดงการตอบสนองจึงทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง [17] อย่างไรก็ตาม เซรามิกมีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดี โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

ที่สูง (รูปที่ 5.3) โดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูง (23500) ซึ่งเมื่อเทียบกับสารที่ถูกเจือ (10000) ค่านี้จะสูงมาก นอกจากนี้ ค่าการสูญเสียไดโอิเล็กทริกจะมีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และขึ้นกับความถี่ด้วย (รูปที่ 5.4) ซึ่งน่าจะเกี่ยวข้องกับความเข้มข้นของตัวนำประจุที่ไม่คงที่[17]



รูปที่ 5.5 ความต้านทานเชิงซ้อนของเซรามิก $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิต่างๆ

และทำการศึกษาสมบัติด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อน (impedance spectroscopy) ดังรูปที่ 5.5 พบว่า ทุกๆ สารตัวอย่างจะแสดงวงของอิมพีแดนซ์ 2 วง ซึ่งวงที่มีความถี่สูงจะเกี่ยวข้องกับการตอบสนองของตัวเกรน ในขณะที่วงที่มีความถี่ต่ำจะเกี่ยวข้องกับการตอบสนองของขอบเกรน[17] โดยพบว่า ที่อุณหภูมิสูงขึ้นค่าความต้านทานของขอบเกรนจะลดลง (ซึ่งรัศมีของวงที่ลดลงบางครั้งอาจเกี่ยวข้องกับ space charges)[20] ดังนั้นการที่เซรามิกแสดงไดโอิเล็กทริกที่สูงน่าจะมากจากผลอันนี้

5.4 สรุป

ได้ศึกษาสมบัติของเซรามิก SCFN สังเคราะห์ด้วยวิธีการปฏิกิริยาของแข็งโดยวัฏภาคที่เกิดถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งบ่งชี้ว่าเซรามิก SCFN มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์บริสุทธิ์ที่มีความสมมาตรผลึกแบบออร์โธโรมบิก โดยสารนี้มีค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกสูงมากพิเศษสำหรับที่มีอุณหภูมิสูง ผลการศึกษาสมบัติด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อนชี้ให้เห็นว่าอุณหภูมิมีผลต่อความต้านทานที่เกรนและขอบเกรนของเซรามิกที่ศึกษา

5.5 เอกสารอ้างอิง

1. M. Reaney, J. Petzelt, V. V. Voitsekhovskii, F. Chu, and N. Setter, *J. Appl. Phys.* **76**, 2086 (1994).

2. K. Prasad, K. P. Chandra, S. Bhagat, S. N. Choudhary, and A. R. Kulkarni, *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 190 (2010).
3. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.* **93**, 4130 (2003).
4. S. Ke, H. Huang, and H. Fan, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 182904 (2006).
5. S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, W. L. Zhong, and C. L. Wang, *J. Appl. Phys.* **99**, 084106 (2006).
6. S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus, and A. Loidl, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 022910 (2007).
7. J. L. Zhang, P. Zheng, S. F. Shao, W. B. Su, and C. L. Wang, *Ferroelectrics*. **356**, 85 (2007).
8. H. Ohwa, A. Nakada, K. Naitou, N. Yasuda, M. Iwata, and Y. Ishibashi, *Ferroelectrics*. **301**, 185 (2004).
9. M. Sasaki, T. Tashiro, K. Abiko, Y. Kamimura, M. Takesada, and A. Onodera, *Ferroelectrics*. **415**, 94 (2011).
10. K. Kawatani, M. Takesada, M. Fukunaga, M. Oda, M. Ido, and A. Onodera, *Ferroelectrics*. **402**, 200 (2010).
11. A. Onodera and M. Takesada, *Ferroelectrics*. **379**, 15 (2009).
12. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, and L. Li, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 192905 (2007).
13. S. Ke, H. Fan, and H. Haung, *J. Electroceram.* **22**, 252 (2009).
14. K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, and N. M. Masaki, *J. Solid State Chem.* **154**, 591 (2000).
15. B. Fang, Z. Cheng, R. Sun, and C. Ding, *J. Alloys Comp.* **471**, 539 (2009).
16. N. Rama, J. B. Philipp, M. Opel, K. Chandrasekaran, V. Sankaranarayanan, R. Gross, and M. S. Ramachandra Rao, *J. Appl. Phys.* **95**, 7528 (2004).
17. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, *Curr. App. Phys.* **10**, 21 (2010).
18. S. Kwon, C. C. Huang, E. A. Paterson, E. F. Alberta, S. Kwon, W. S. Hackenberger, and D. P. Cann, *Mater. Lett.* **62**, 633 (2008).
19. M. Li, A. Feteira, and D. C. Sinclair, *J. Appl. Phys.* **98**, 084101 (2005).
20. M. Pastor, Synthesis, structural, *J. Alloys Comp.* **463**, 323 (2008).

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 5)

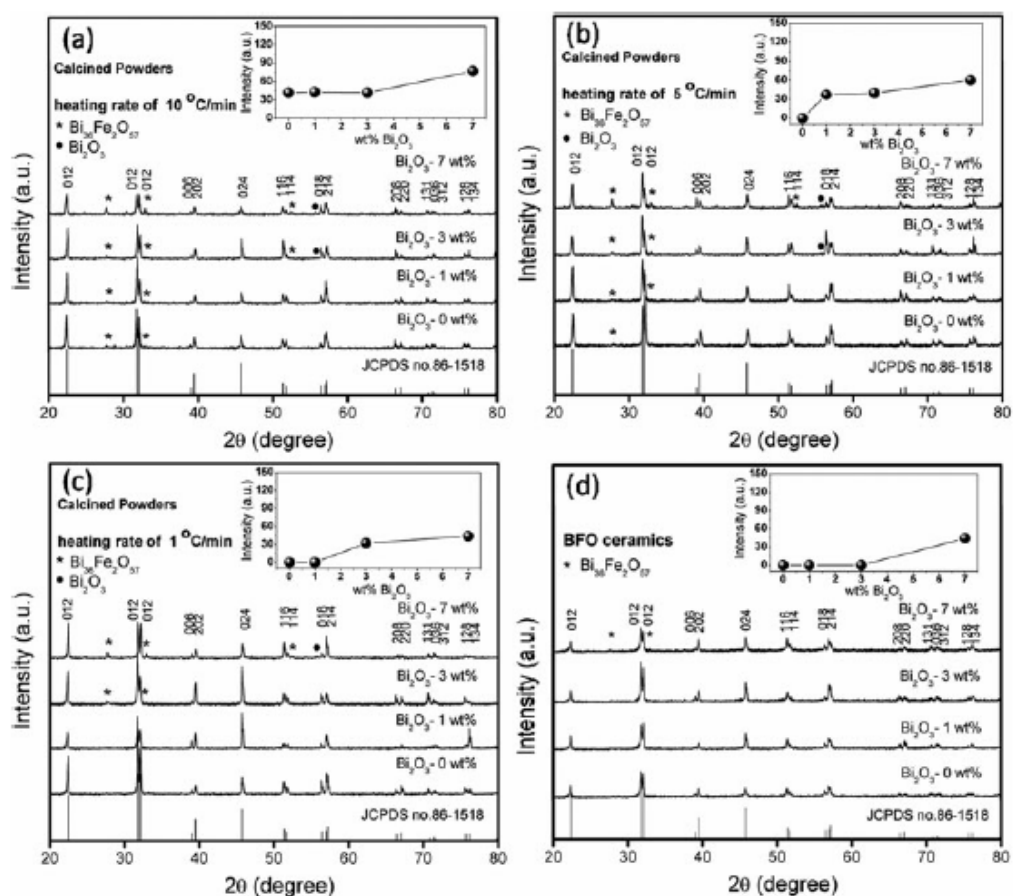
6. ผลของพารามิเตอร์กระบวนการเตรียมและการเจือ Bi_2O_3 ส่วนเกินที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าของ เซรามิก BiFeO_3

6.1 บทนำ

วัสดุแม่เหล็กเฟอร์ไรต์เป็นวัสดุที่แสดงทั้งสมบัติแม่เหล็กและสมบัติเฟอร์ไรต์เล็กน้อยในวัฏภาคเดียวกัน และยังถือว่าเป็นวัสดุที่มีศักยภาพสูงในการใช้สำหรับบันทึกข้อมูลความหนาแน่นสูงและง่ายต่อการกระทำทางข้อมูล[1-4] วัสดุแม่เหล็กเฟอร์ไรต์จึงได้รับความสนใจอย่างมากในกลุ่มของนักวิจัย โดยบิสมาทเฟอร์ไรต์ (BiFeO_3 ; BFO) ก็เป็นวัสดุแม่เหล็กเฟอร์ไรต์ชนิดหนึ่งซึ่งถูกมองว่าเป็นวัสดุแม่เหล็กเฟอร์ไรต์ที่มีศักยภาพสูงในการใช้สำหรับบันทึกข้อมูลความหนาแน่นสูง เนื่องจากมีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบรอมโบอีดรัล อีกทั้งยังแสดงความเป็นแอนติเฟอร์โรที่อุณหภูมิอุณหภูมินีล (Neel Temperature) ประมาณ 370°C และแสดงความเป็นเฟอร์ไรต์เล็กน้อยที่อุณหภูมิคูรี (Curie temperature) ประมาณ 830°C [5-6] ในการสังเคราะห์เซรามิกบิสมาทเฟอร์ไรต์นั้นมีหลากหลายวิธีด้วยกัน เช่น โซล-เจล ไฮโดรเทอร์มอล และวิธีปฏิกิริยาแบบของแข็ง ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาแบบของแข็งนั้นเป็นวิธีที่ทำได้ง่าย ดังนั้นนักวิจัยหลายท่านจึงใช้วิธีนี้ในการสังเคราะห์เซรามิก[7-9] แต่อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาแบบของแข็งเป็นวิธีที่ใช้อุณหภูมิสูงซึ่งอาจทำให้เกิดการระเหยของบิสมาทในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ และที่อุณหภูมิสูงนั้นยังทำให้เกิดความพรุนและสิ่งเจือปน เช่น $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ และ $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$ [10] ในเซรามิกที่เตรียมได้อีกด้วย ดังนั้นการควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศของออกซิเจนจึงเป็นสิ่งจำเป็นในการสังเคราะห์บิสมาทเฟอร์ไรต์บริสุทธิ์[11] นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมสารบิสมาทออกไซด์ในสารบิสมาทเฟอร์ไรต์ก็เป็นอีกวิธีหนึ่งในการปรับปรุงสมบัติเซรามิกบิสมาทเฟอร์ไรต์เช่นกัน[12-13] จะเห็นได้ว่าผลของการเติมบิสมาทออกไซด์และอัตราการเผาของเซรามิกบิสมาทเฟอร์ไรต์นั้นยังไม่มีเคยมีการศึกษาวิจัยมาก่อนหน้านี้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการสังเคราะห์เซรามิกบิสมาทเฟอร์ไรต์ด้วยวิธีปฏิกิริยาแบบของแข็งเพื่อศึกษาผลของการเติมบิสมาทออกไซด์และอัตราการเผาที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริก เฟอร์ไรต์เล็กน้อยของเซรามิกบิสมาทเฟอร์ไรต์

6.2 ขั้นตอนการทดลอง

เซรามิกบิสมาทเฟอร์ไรต์ (BiFeO_3) เจือด้วย Bi_2O_3 (ร้อยละ 1–7 โดยน้ำหนัก) ถูกเตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม โดยสารตั้งต้นจะได้รับการชั่งน้ำหนักเพื่อให้องค์ประกอบของความต้องการ แล้วผสมในเอทานอลในเครื่องผสมเป็นเวลา 24 h โดยใช้เซอร์โคเนียเป็นสื่อขัดในการบด โดยได้มีการเจือ Bi_2O_3 ก่อนที่จะมีการเผาแคลไซน์เพื่อชดเชยบิสมาทออกไซด์ที่มีการระเหยหายไปจากตัวอย่างที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการให้ความร้อน ในการทดลองนี้ได้ปรับให้อัตราการให้ความร้อนอยู่ในช่วง $1\text{--}10^\circ\text{C}/\text{min}$ ในขั้นตอนการเผาแคลไซน์ และทำการวิเคราะห์โครงสร้างวัฏภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังรูปที่ 6.1 การตรวจสอบวัฏภาคของสารได้ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) โครงสร้างทางจุลภาคถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) สมบัติไดอิเล็กทริกถูกตรวจสอบโดยใช้เครื่องมือวัด LCR สมบัติเฟอร์ไรต์เล็กน้อยทำการทดสอบโดยใช้เครื่องวัดสมบัติเฟอร์ไรต์เล็กน้อย (Radiant Technologies Inc.)

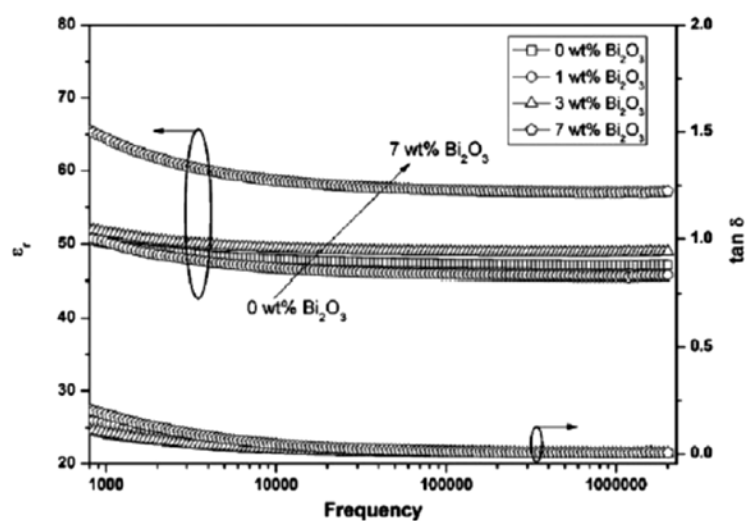


รูปที่ 6.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง BiFeO_3 เจือด้วย Bi_2O_3 ที่ปริมาณต่างๆ โดย (a-c) เผาด้วยอัตรา 10, 5, 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ตามลำดับ และ (d) แสดงผลที่ได้ในกรณีของเซรามิก โดยรูปภายในทุกรูปแสดงความเข้มของพีครังสีเอกซ์ของวัฏภาคแปลกปลอมที่เกิดขึ้น

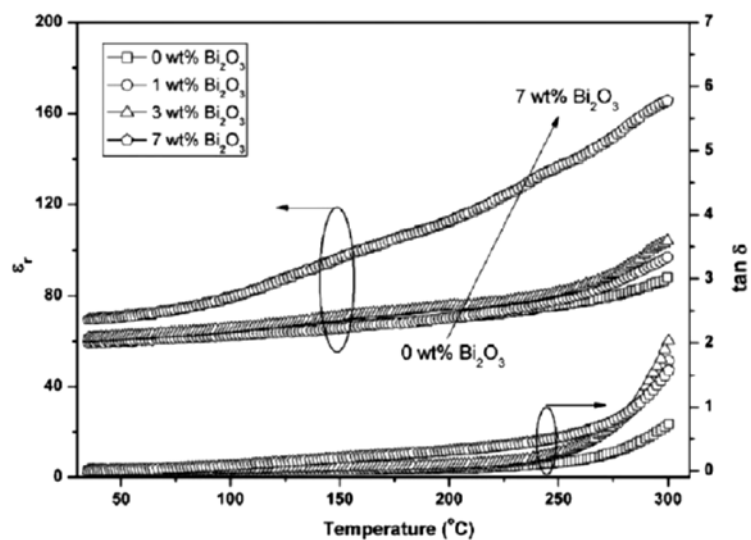
6.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในการฉีกแผ่นแคลไซต์ พบว่าวัฏภาคหลักของสารคือ BiFeO_3 ตัวอย่างมีสมมาตรแบบรอมโบอีไดรอลตามไฟล์มาตรฐานเลขที่ 86-1518 โดยมีวัฏภาคเจือปนคือ $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ ซึ่งปริมาณของ $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ จะเพิ่มขึ้นเมื่อ Bi_2O_3 เพิ่มขึ้นในแต่ละอัตราการเผา ซึ่งวัฏภาคบริสุทธิ์ของ BiFeO_3 จะพบเมื่อมีการให้ความร้อนด้วยอัตรา 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ และมีการเจือ Bi_2O_3 น้อยกว่า 3 % โดยน้ำหนัก ในกรณีของเซรามิก พบว่าวัฏภาคบริสุทธิ์ของ BiFeO_3 พบได้เมื่อมีการเจือน้อยกว่า 7 % โดยน้ำหนัก

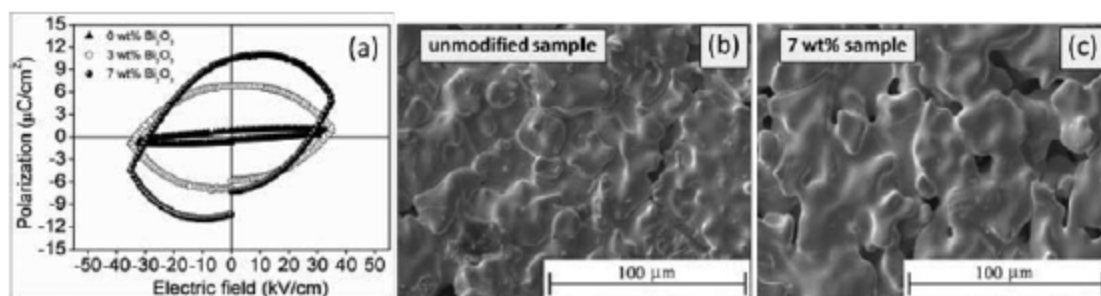
และเมื่อทำการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก จะได้ดังรูปที่ 6.2 และ 6.3 ผลที่ได้คล้ายคลึงกับงานของนักวิจัยท่านอื่น[14,15] โดยการเจือ Bi_2O_3 มีแนวโน้มทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้ ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าสูงขึ้น เมื่อปริมาณการเจือมากขึ้นซึ่งน่าจะเป็นเพราะมีการเจือมากเกินไป ทำให้มีการระเหยของบิสมาทเป็นปริมาณมากจึงทำให้เกิดรูพรุน โดยยืนยันได้จากภาพถ่าย SEM ดังรูปที่ 6.4 (b และ c)



รูปที่ 6.2 กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่



รูปที่ 6.3 กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ



รูปที่ 6.4 (a) P-E ฮิสเทอรีซิสของสารตัวอย่าง (b,c) ภาพ SEM ของพื้นผิวของเซรามิก BiFeO₃ ที่เจือด้วย Bi₂O₃ เป็นปริมาณ 0.0 และ 7.0 % โดยน้ำหนัก ตามลำดับ

นอกจากนี้ จากการวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก พบว่า สมบัตินี้สามารถถูกปรับปรุงได้จากการเจือ Bi_2O_3 ดังรูปที่ 6.4 (a) แต่ยังมีลักษณะของการเป็นตัวนำอยู่ โดยผลที่ได้คล้ายคลึงกับงานของนักวิจัยท่านอื่น[16,17] ซึ่งน่าจะเกิดจาก Bi_2O_3 ส่วนเกินที่เติม ซึ่งอาจทำให้เกิดวัฏภาคของเหลวในระหว่างการเผา ในกรณีที่เติม Bi_2O_3 เป็นจำนวนมาก สารเติมจะสามารถชดเชยปิสัมที่สูญเสีย อย่างไรก็ตาม มันจะทำให้เกิดรูพรุน ซึ่งไม่สามารถกำจัดหลังจากการเผา ซึ่งจะก่อให้เกิดโครงสร้างรูพรุนและเป็นผลให้สารตัวอย่างมีการนำไฟฟ้าสูง [18]

6.4 สรุป

ได้ทำการศึกษาผลกระทบจากการเติม Bi_2O_3 ส่วนเกินและอัตราการให้ความร้อน ในการรักษา เสถียรภาพของวัฏภาค BFO พบว่าอัตราการให้ความร้อนเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญ สำหรับการเกิดวัฏภาคบริสุทธิ์ของ BFO โดยสารตัวอย่างที่ใช้เติม Bi_2O_3 ที่แตกต่างกัน จะถูกเตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม พบว่าสำหรับตัวอย่างเซรามิกที่เติม 0-3wt% ส่วนเกิน มีทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงขึ้น นอกจากนี้สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของตัวอย่างเซรามิกยังได้รับการปรับปรุงโดยเติม Bi_2O_3 ส่วนเกิน

6.5 เอกสารอ้างอิง

1. T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **67**, 180401 (2003).
2. W. M. Zhu, and Z. G. Ye, *Ceram. Int.* **30**, 1435–1442 (2004).
3. G. Cheng, M. Xiangjian, S. Jinglan, M. Jianhua, L. Tie, and C. Junhao, *Ferroelectrics*. **406**, 137–142 (2010).
4. Y. H. Chu, L. W. Martin, Q. Zhan, P. L. Yang, M. P. Cruz, K. Lee, M. Barry, S. Y. Yang, and R. Ramesh, *Ferroelectrics*. 2007; **354**: 167–177.
5. J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, *Science*. **299**, 1719–1722 (2003).
6. J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe, *Phys. Rev.* **71**, 014113 (2005).
7. J. K. Kim, S. S. Kim, and W. J. Kim, *Mater. Lett.* **59**, 4006–4009 (2005).
8. X. Yan, J. Chen, Y. Qi, J. Cheng, and Z. Meng, *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 265–269 (2010).
9. A. K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J. B. Dadson, G. B. Loutts, P. Bhattacharya, R. Katiyar, J. Zhang, D. J. Sellmyer, U. N. Roy, Y. Cui, and A. Burger, *J. Appl. Phys.* **97**, 093903 2005.
10. D. Rout, K. Moon, and S. L. Kang, *J. Raman Spectrosc.* **40**, 618–626 (2009).
11. J. Wu, J. Wang, D. Xiao, and J. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **4**, 1182–1185 (2012).

12. A. Z. Simões, G. C. C. da Costa, M. A. Ramirez, J. A. Varela, and E. Longo, *Mater. Lett.* **59**, 656–661 (2005).
13. N. J. Seong, J. H. Park, and S. G. Yoon, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 072904 (2007).
14. M. Mahesh Kumar, V. R. Palkar, K. Srinivas, and S. V. Suryanarayana, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2764–2766 (2000).
15. M. Kumar, and K. L. Yadav, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 242901 (2007).
16. X. X. Wang, X. G. Tang, K. W. Kwok, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1071–1075 (2005).
17. L. Jung-Kun, P. Byungwoo, and H. Kug-Sun, *J. Appl. Phys.* **88**, 2825 (2000).
18. J. P. Stuart, M. A. Neil, T. Alan, W. Xiaoru, X. Meisheng, R. Michael, and S. Kevin, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 1885–88 (1997).

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 6)

7. สมบัติไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกค่าสูงในเซรามิก $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ ที่ผ่านการอบอ่อน

7.1 บทนำ

เซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ หรือ PZT เป็นที่รู้จักกันดีในกลุ่มวัสดุไพโซอิเล็กทริก โดยมีการศึกษากันอย่างกว้างขวางตั้งแต่มีการค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1950 [1,2] เนื่องจากว่าเซรามิกในกลุ่มนี้มีสมบัติไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกที่ดี รวมถึงมีอุณหภูมิคูรีที่สูง ($>350^\circ\text{C}$)

เซรามิก PZT และเซรามิกที่มีองค์ประกอบของ PZT กับตัวรับ (acceptors) และตัวให้ (donors) นั้น มีความสำคัญอย่างยิ่งในการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านทรานสดิวเซอร์ (Transducer) ตัวตรวจจับ (detectors) อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์-ออปติก (electro-optics) รวมถึงค่าใช้จ่ายที่เพิ่มขึ้น โดยมีการรายงานว่าวัสดุ PZT นั้นจะมีสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่สูง เมื่อมีส่วนประกอบที่อยู่ในบริเวณรอยต่อวัฏภาค (Morphotropic Phase Boundary : MPB) โดยมีอัตราส่วน Zr ต่อ Ti เป็น 52 กับ 48 ที่อุณหภูมิห้อง สารในกลุ่มเฟอร์โรอิเล็กทริกเชิงอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จะมีการออกแบบให้มีความใกล้เคียงกับ MPB[2,3] โดยอาศัยการเจือเพื่อเพิ่มสมบัติของสาร อาทิเช่น การเจือสารในกลุ่มโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท (alkaline earth metal) เช่น Sr^{2+} Ca^{2+} และ Ba^{2+} ที่นิยมใช้ในการเจือในตำแหน่งของ Pb^{2+} โดย Zheng และคณะ[4] ได้รายงานถึงการปรับปรุงสมบัติของ PZT โดยการเจือ Sr พบว่ามีการปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกของ PZT ได้ ซึ่งในการเจือ Sr ใน PZT นั้นพบว่ามีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนจาก MPB ไปเป็นเทอร์โกโนลมากขึ้น ซึ่งโดยทั่วไปแล้วค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกนั้นจะมีค่าสูงสุดสำหรับองค์ประกอบที่มีความเป็นเทอร์โกโนลที่ไม่ใช่ที่ MPB โดยตรง

ถึงแม้ว่าสมบัติทางไฟฟ้าที่แข็งแกร่งของเซรามิกที่มี PZT เป็นองค์ประกอบนั้นจะมีการรายงานโดยทั่วไป แต่เป็นที่ทราบกันดีว่าสมบัติที่ดีของวัสดุนี้ยังมีผลมาจากกระบวนการเตรียม ซึ่งได้มีการเสนอว่าเทคนิคการเผาแบบต่างๆ สามารถปรับปรุงสมบัติของเซรามิก โดยพบว่าวิธีการอบอ่อน (annealing) หลังการเผาผนึก (sintering) ได้ถูกนำมาใช้ในการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก จำพวกไพโซอิเล็กทริก[5.6] ที่มีโครงสร้างซับซ้อน ซึ่งการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าหลังจากการอบอ่อนของเซรามิกบางระบบนั้นจะเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างจุลภาคและความเป็นเนื้อเดียวกันขององค์ประกอบของสาร[6] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะได้ทำการศึกษาวิธีการอบอ่อนหลังจากการเผาผนึกกับเซรามิกในระบบ $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ และทำการวิเคราะห์สมบัติของเซรามิกดังกล่าวโดยใช้เทคนิคต่างๆ รวมถึงอธิบายผลของ ค่าความหนาแน่น การเปลี่ยนองค์ประกอบวัฏภาค โครงสร้างทางจุลภาค และความเป็นเนื้อเดียวกันของเซรามิกดังกล่าว

7.2 การทดลอง

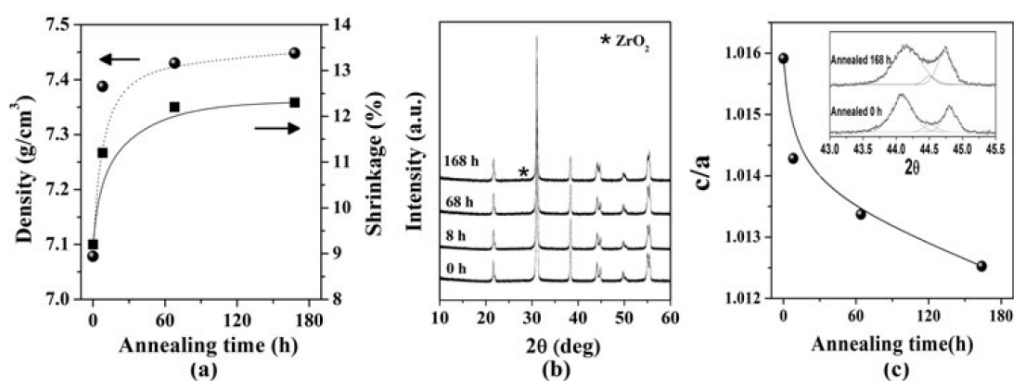
ในงานนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ ที่ได้จากการอบอ่อน หลังจากผ่านการเตรียมด้วยวิธีแบบปฏิกิริยาของแข็ง นำวัสดุตั้งต้นเกรดที่ผ่านการวิเคราะห์ของ PbO , ZrO_2 , SrCO_3 , Sb_2O_3 and TiO_2 มาชั่งตามแล้วบดผสมด้วยวิธีการบดแบบหมุนวนเป็นเวลานาน 24 h ในตัวกลางเอทานอล หลังจากนั้นสารเหลวชั้นถูกนำไปทำให้แห้งในตู้อบเป็นเวลานาน 24 h ผงที่ได้นำไปเผาที่อุณหภูมิ 925 °C เป็นเวลานาน 4 h หลังจากนั้นทำการบดผสมอีกครั้งในตัวกลางเอทานอลเป็นเวลานาน 24 h และเติมตัวเชื่อมประสานโพลไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) 3 wt% ในปริมาณเล็กน้อยก่อนที่จะนำไปขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแบบแกนเดียวในรูปแบบเหรียญ หลังจากนั้นทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100-1275 °C เป็นเวลานาน 2 h ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 °C/min เพื่อที่จะลดการสูญเสียของตะกั่วเนื่องจากการระเหยของ PbO บรรยากาศ จะมีการใช้สาร PbZrO_3 (PZ) เป็นผงกลบในการเผาทำการอบอ่อนที่ 900 °C เป็นเวลาต่างๆ ความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกวัดโดยวิธีการของอะคริมีดิส หลังจากนั้นนำเซรามิกที่มีความหนาแน่นมากที่สุด มาทำการระบุลักษณะเฉพาะของวัฏภาคของผงและชิ้นงานเซรามิกวัดโดยการใช้การเลี้ยวเบนทางแสง การตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดถูกใช้ เพื่อทำให้ทราบถึงลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวชิ้นงานที่ได้หลังจากการให้ความร้อน ชิ้นงานที่จะทำการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคสำหรับการวัดค่าทางไฟฟ้า ชิ้นงานนั้นจะผ่านการขัดจนกว่าจะได้ระนาบ พื้นผิวที่เรียบและเคลือบทั้งสองด้านด้วยเงิน หลังจากนั้นนำไปให้เผาที่อุณหภูมิ 650 °C นาน 30 min การวัดค่าทางไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิสามารถทำได้โดยใช้เครื่อง LCR มิเตอร์ รุ่น 4284A และความคุมอุณหภูมิด้วยเตาเผา ระบบการวัดเฟอร์โร

อิเล็กทริกประยุกต์ใช้การวัดของสนามไฟฟ้าโดยวัดผลของวังวนฮิสเทอรีซิสลูป ($P-E$) สำหรับการศึกษาสมบัติไพโซอิเล็กทริกนั้น ทุกชิ้นงานที่ผ่านการโพลที่จะนำไปวัดค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกด้วยเครื่องวัด d_{33}

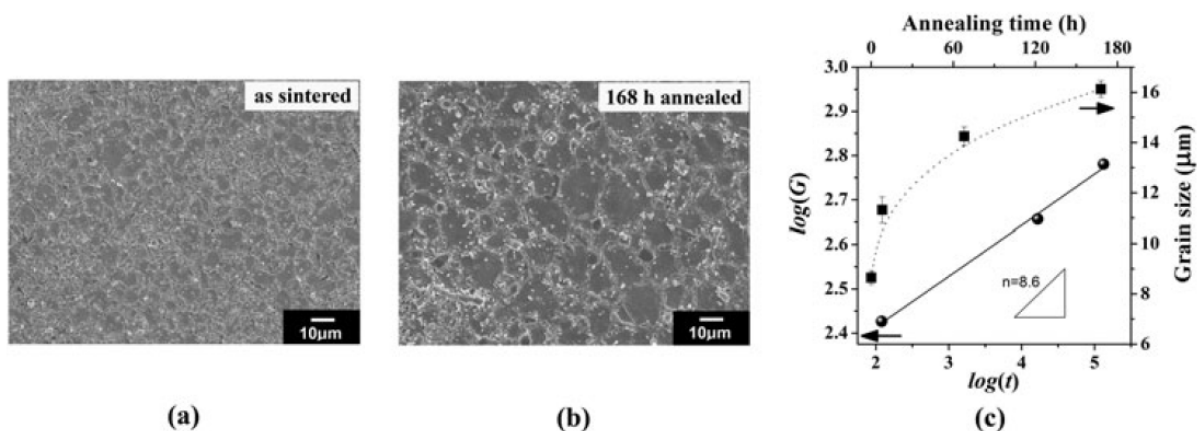
7.3 ผลการทดลอง

พบว่า ความหนาแน่นและการหดตัวของสารจะเพิ่มขึ้นตามเวลาการอบอ่อน (รูปที่ 7.1) นอกจากนี้ ผลการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ นำสังเกตว่ามีการหดตัวของสาร โดยมีการหดตัวเล็กน้อยเมื่อเวลาการอบอ่อนมากขึ้น ซึ่งชี้ให้เห็นว่ากระบวนการเผาผนึกเกือบเสร็จสมบูรณ์เมื่อตัวอย่างที่ถูกเผาที่ 1250°C สำหรับ 2 h ซึ่งการอบอ่อนจะทำให้ความหนาแน่นใกล้เคียงกับค่าความหนาแน่นที่สูงสุดของสารนั้น[4,7]

ผลการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า ทุกสารตัวอย่างเป็นวัฏภาคบริสุทธิ์ ยกเว้นการอบอ่อนที่ 168 h (รูปที่ 7.1 (b)) วัฏภาคแปลกปลอมคือ ZrO_2 ตามข้อมูลไฟล์เลขที่ 005-0543 ซึ่งน่าจะเป็นผลจากการระเหยของ PbO ในกระบวนการความร้อน[8] และเมื่อทำการขยายพีคของรังสีเอกซ์ที่มุมประมาณ 45 องศา พบว่า กรณีที่ไม่มีการอบอ่อนจะมีการแยกพีคอย่างชัดเจน ซึ่งแสดงให้เห็นถึง วัฏภาคเทอร์โกนอลที่มีปริมาณมาก แต่หลังจากการอบอ่อนเป็นเวลา 168 h พีคที่แยกดังกล่าวกลับรวมตัวกันมากขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีวัฏภาครอมโบอีตรอลปรากฏมากขึ้น (รูปด้านในของรูปที่ 7.1 (c))

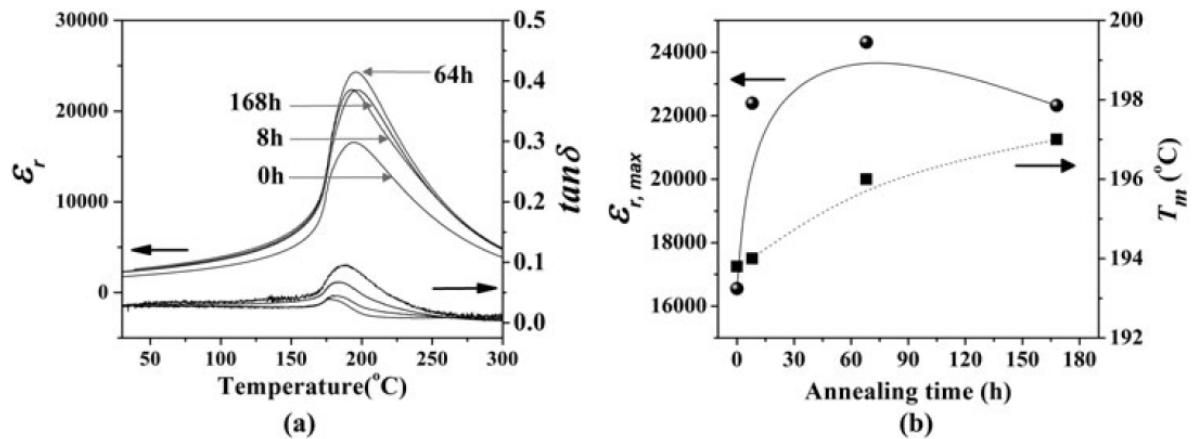


รูปที่ 7.1 (a) ความหนาแน่นและการหดตัวที่เป็นฟังก์ชันกับเวลาอบอ่อน (b) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่ศึกษา และ (c) ค่า c/a ของเซรามิกที่ศึกษา โดยรูปด้านในรูป (c)แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในสารตัวอย่างที่ไม่ผ่านการอบอ่อน และผ่านการอบอ่อนเป็นเวลา 168 h ที่มุม 2θ ประมาณ 45 องศา



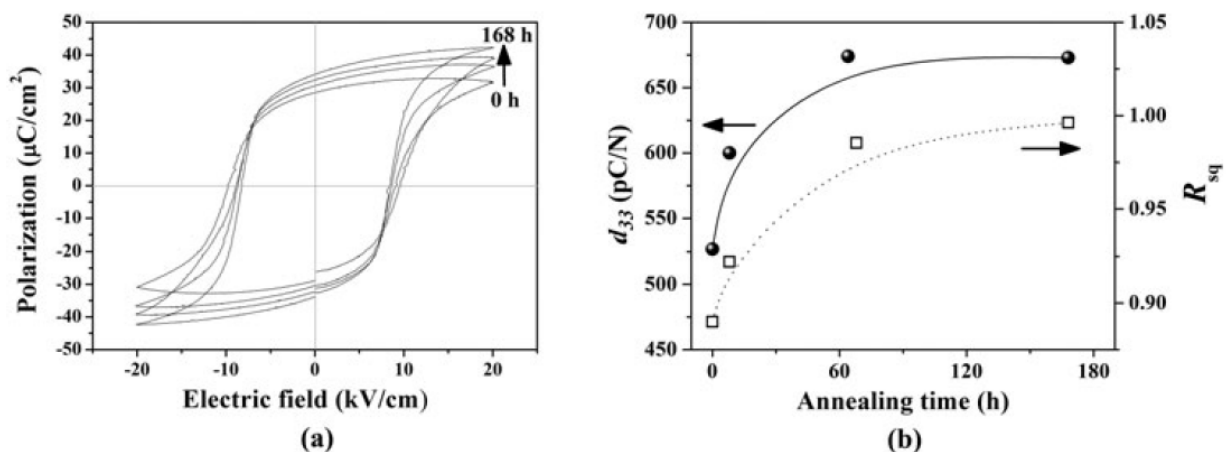
รูปที่ 7.2 (a, b) แสดงภาพ SEM ของสารตัวอย่างที่ไม่ได้อบอ่อน และอบอ่อนที่ 168 h (c) แสดงขนาดเกรนและ $\log$ (ขนาดเกรน) ที่เป็นฟังก์ชันของ $\log$ (เวลาการอบอ่อน)

จากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วยภาพ SEM พบว่า ขนาดเกรนจะเพิ่มขึ้นตามเวลาการอบอ่อน โดย (รูปที่ 7.2 (c)) โดยเมื่อคำนวณหาพารามิเตอร์ของการเติบโตของเกรนจากสมการ[9] $G^n - G_0^n = kt$ (โดยที่ G เป็นเกรน t เป็นเวลาการเผา, G_0 เป็นขนาดของเมล็ดข้าวเริ่มต้น k เป็นค่าคงที่ และ n เป็นพารามิเตอร์ของการเติบโตของเกรน พบว่า คำนี้นสามารถคำนวณได้เท่ากับ 8.6 (รูปที่ 7.2 (c)) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่ผ่านการอบอ่อนมีอัตราการเติบโตที่ช้า



รูปที่ 7.3 (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ และ (b) ค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดและอุณหภูมิการเปลี่ยนวัฏภาค (T_m) ที่เป็นฟังก์ชันกับเวลาการอบอ่อน

จากการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกของสาร (รูปที่ 7.3) พบว่า กระบวนการอบอ่อนมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงจากเฟสโรอิเล็กทริกไปสู่อุณหภูมิของพาราอิเล็กทริก (T_m) โดยค่าที่สูงที่สุดมีค่ามากกว่า 24,300 ที่ T_m ซึ่งพบในสารตัวอย่างที่ใช้เวลาการอบอ่อนที่ 64 h โดยมีค่ามากกว่าตัวอย่างที่ไม่ผ่านการอบอ่อน 52 % นอกจากนี้ อุณหภูมิการเปลี่ยนวัฏภาสดังกล่าวจะเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาการอบอ่อนเพิ่มขึ้น



รูปที่ 7.4 (a) วงฮิสเทอรีซิสของสารตัวอย่างที่ผ่านการอบอ่อนเป็นเวลาต่างๆ และ (b) ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก และค่าความเป็นสี่เหลี่ยมของวงฮิสเทอรีซิส

ผลการวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและโพซิโวลีอิเล็กทริก พบว่า ระยะเวลาการอบอ่อนที่เพิ่มขึ้นจะทำให้สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (รูปที่ 7.4 (a)) และสัมประสิทธิ์โพซิโวลีอิเล็กทริก (d_{33}) เพิ่มขึ้น โดยวงฮิสเทอรีซิสที่มีค่าเฟอร์โรอิเล็กทริกสูงสุดพบได้ในสารตัวอย่างที่ผ่านการอบอ่อนเป็นเวลา 168 h ซึ่งการวัดความเป็นสี่เหลี่ยมของวงฮิสเทอรีซิส (R_{sq})
$$R_{sq} = \frac{P_r}{P_s} + \frac{Pr_{1.1}E_c}{P_r}$$
 โดยที่ P_s เป็นโพลาริซิมตัวและ $P_{1.1}E_c$ เป็นโพลาริซิมที่สนามไฟฟ้าที่เท่าเทียมกัน 1.1 เท่าของสนามบิบบังคับ (E_c)[11] ซึ่งจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาการอบอ่อนมากขึ้น (รูปที่ 7.4 การศึกษาก่อนหน้านี้ได้นำเสนอว่าโดเมนในเกรนมีขนาดใหญ่จะเปลี่ยนทิศได้ง่ายภายใต้สนามไฟฟ้าเมื่อเทียบกับเกรนที่มีขนาดเล็ก ซึ่งส่งผลให้ค่าโพลาริซิมคงค้าง (P_r) สูงและสนามไฟฟ้าบิบบังคับ (E_c) ต่ำ[10] ดังนั้นการเพิ่มของ P_r สูง น่าจะเกี่ยวข้องกับขนาดเกรน

ค่าสัมประสิทธิ์โพซิโวลีอิเล็กทริกของตัวอย่างที่ไม่ได้อบอ่อนมีค่าเท่ากับ 527 pC/N ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่มีการรายงานของกลุ่มวิจัยอื่น[12] อย่างไรก็ตาม ค่าโพซิโวลีอิเล็กทริกที่มีค่าสูงสุดจะมีค่า 670 pC/N ซึ่งพบในตัวอย่างที่ผ่านการอบอ่อน 64 h (รูปที่ 7.4 (b)) โดยค่าที่สูงนี้สามารถอธิบายได้จากค่าความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้น และการปรากฏของวัฏภาค 2 วัฏภาค อันได้แก่ วัฏภาคเทตระโกนอล และรอมโบอีตรอล ในสารที่ผ่านการอบอ่อนมากขึ้นนอกจากนี้ความเป็นเนื้อเดียวกันหลังการอบอ่อนก็น่าจะมีผลต่อการปรับปรุงสมบัติข้างต้น

นอกจากนั้นแล้วค่า E_c ที่พบได้จากตัวอย่างที่มีการอบอ่อนอาจเป็นสาเหตุที่ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์โพซิโวลีอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น เนื่องจากสารสามารถทำให้เกิดขั้วง่ายขึ้น [13]

7.4 สรุป

วิธีการอบอ่อนถูกนำไปใช้กับเซรามิก $PZT_{Sr_{0.5}B_{0.5}}$ เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงไฟฟ้า ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าที่วิธีอบอ่อน 68 h เป็นเวลาที่ดีที่สุด เพื่อได้รับอิเล็กทริกที่ดีที่สุดที่จะปรับปรุงสมบัติเชิงไฟฟ้า โดยการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าจะเกี่ยวข้องกับ ความหนาแน่น โครงสร้างทางจุลภาค เปลี่ยนแปลงวัฏภาคและความสม่ำเสมอขององค์ประกอบทางเคมีของกลุ่มตัวอย่างที่ศึกษา

7.5 เอกสารอ้างอิง

1. N. Mizutani, N.Wakiya, K. Shinozaki, and N. Ishizawa, *Mater. Res. Bull.* **30**, 1121–1131 (1995).
2. A. J. Moulson, and J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, Chapman and Hall, New York, (1990).
3. K. Uchino, *Ferroelectric Devices*, Marcel Dekker, New York, (2000).
4. H. Zheng, I. M. Reaney, W. E. Lee, N. Jones, and H. Thomas, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1371–1375 (2001).
5. P. Kantha, N. Pisitpipathsin, W. Leenakul, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, Sirisoonthorn, and K. Pengpat, *Ferroelectric* **416**, 158–167 (2011).
6. G. Rujijanagul, S. Nabunmee, P. Jarupoom, and T. Tunkasiri. *Ferroelectric* **416**, 16–21 (2011).
7. S. Rhim, H. Bak, S. Hong, and O. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 3009–13 (2000).

8. N.Vittayakorn, G. Rujjanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, and D. P. Cann, *J. Mater. Res.* **18**, 2882–2889 (2003).
9. M. C. Chaturvedi, S. Banerjee, and A. K. Jena, *Scripta Materialia*. **36**, 265–361 (1997).
10. I. Coondoo, and A. K. Jha, *Mater. Lett.* **63**, 48–50 (2010).
11. G. H. Haertling, and W. J. Zimmer, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **45**, 1084 (1966).
12. H. Zheng, I. M. Reaney, W. E. Lee, N. Jones, and H. Thomas, *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 2337–2344 (2002).
13. Q. Xu, X. Chen, W. Chen, S. Chen, B. Kim, and J. Lee, *Mater. Lett.* **59**, 2437–2441 (2005).

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 7)

8. สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกแบเรียมไอออนไนโอเบตที่เจือด้วย Ga_2O_3 (BFGN)

8.1 บทนำ

ในปัจจุบันวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งในการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านไมโครอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งมีนักวิจัยจำนวนมากได้ทำการศึกษากระบวนการสังเคราะห์วัสดุ เพื่อให้ได้วัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นเก็บประจุ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและลดขนาดของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์[1-4] โดยวัสดุจำพวกแบเรียมไอออนไนโอเบต ($\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ หรือ BFN) เป็นอีกหนึ่งวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง ซึ่งถูกค้นพบครั้งแรกโดย Saha และ Sinha [4] ในปี ค.ศ. 2002 โดยอาศัยกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาแบบแข็ง พบว่า เซรามิก BFN มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 10^3 ถึง 10^5 ครอบคลุมช่วงอุณหภูมิที่กว้างโดยมีลักษณะคล้ายวัสดุในกลุ่มรีแลกเซอร์ (relaxor) [5] โดยพฤติกรรมแบบรีแลกเซอร์นี้สามารถอธิบายได้โดยอาศัยหลักการของแมกเวล-วากเนอร์ โพลาริเซชัน (Maxwell-Wagner polarization) ซึ่งหลักการดังกล่าวจะถูกใช้ในการอธิบายพฤติกรรมของวัสดุเซรามิกไดอิเล็กทริกที่หลากหลายได้ ในบางกรณีอาจจะเกิดความบกพร่องขึ้นในเซรามิก ส่งผลให้เกิดความไม่เป็นเนื้อเดียวกันเกิดขึ้น ส่งผลให้มีความแตกต่างของระดับพลังงานแฟร์มี (Fermi level) ของบริเวณแถบนำไฟฟ้า ยกตัวอย่างเช่น กำแพงศักย์แบบชอตกี (Schottky) สามารถเกิดจากความแตกต่างของความต้านทานที่บริเวณขอบเกรนและบริเวณเกรนของชั้นกึ่งตัวนำ โดยจะส่งผลให้เซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง นอกจากนี้กำแพงศักย์แบบชอตกี ยังสามารถเกิดขึ้นระหว่างผิวของชั้นงานกับขั้วไฟฟ้า ซึ่งในกรณีของการเชื่อมต่อระหว่างเซรามิกกับโลหะก็มีหลายปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับขั้วโลหะกับชั้นงาน[11,12] ซึ่งกระบวนการทำขั้วโลหะมีผลต่อกำแพงศักย์นี้ และบางกรณีกำแพงศักย์นี้ยังเกี่ยวเนื่องกับการเกิดพันธะ ความบกพร่องพื้นผิว การซึมซับออกซิเจนและการปนเปื้อนของชั้นงานได้อีกด้วย[11]

นับตั้งแต่เซรามิก BFN ได้แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่น่าสนใจอย่างหลากหลาย ได้มีการนำเสนอกระบวนการสังเคราะห์ผงและเซรามิกของ BFN อย่างหลากหลาย อาทิเช่น กระบวนการปฏิกิริยาของแข็ง[13] โซล-เจล[14] และเทคนิคไมโครเวฟ[15] เป็นต้น รวมถึงการปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกของสารละลายของแข็ง BFN กับวัสดุอื่นๆ อาทิเช่น $(1-x)\text{BFN}-x\text{SrTiO}_3$ และ $(1-x)\text{BFN}-x\text{BaTiO}_3$ [16,17] อีกทั้งยังได้มีการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกจากการเจือแลนทานัม (La) และโซเดียม (Na) ในตำแหน่ง A ของ

โครงสร้าง ABO_3 ของเซรามิก BFN[18,19] อย่างไรก็ตามการศึกษาการตอบสนองของไดอิเล็กทริกจากการเจือในตำแหน่ง B ของ BFN นั้น ยังไม่มีการรายงานกันอย่างกว้างขวางนัก ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของการเจือตำแหน่ง B ของเซรามิก BFN ในระบบเซรามิก $Ba(Fe_{1-x})Ga_x)_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (BFGN) โดยมีองค์ประกอบ $0.0 \leq x \leq 0.4$ โดยคาดว่าผลของงานวิจัยนี้สามารถพัฒนาเซรามิกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง

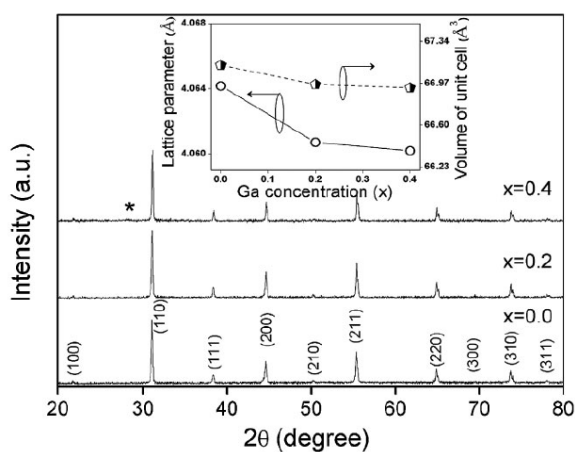
8.2 การทดลอง

ในงานวิจัยนี้เซรามิก $Ba(Fe_{1-x})Ga_x)_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ โดยที่ $x = 0.0-0.4$ ได้ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาของแข็ง โดยนำผงของ $BaCO_3$, Fe_2O_3 , Nb_2O_5 และ Ga_2CO_3 มาผสมกันโดยใช้เทคนิคการบดผสมแบบหมุนวน ในขวดบดสารด้วยลูกบดเซอร์โคเนียนาน 24 h จากนั้นนำสารไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ $110^\circ C$ เป็นเวลา 12 h แล้วนำผงที่ได้มาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1250^\circ C$ เป็นเวลา 4 h โดยใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็น $5^\circ C/min$ และอัตราการลดลงของอุณหภูมิเป็น $5^\circ C/min$ และอัดให้เป็นเม็ดโดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 cm แล้วนำเม็ดที่อัดขึ้นรูปเสร็จแล้วมาเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1400^\circ C$ เป็นเวลา 4 h ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นและลดลงของอุณหภูมิเช่นเดียวกันกับขั้นตอนแคลไซน์ การเกิดวัฏภาคของสารได้ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) โครงสร้างทางจุลภาคถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ลักษณะเฉพาะทางไดอิเล็กทริกถูกตรวจสอบโดยใช้เครื่องมือวัด LCR (Agilent E4980A)

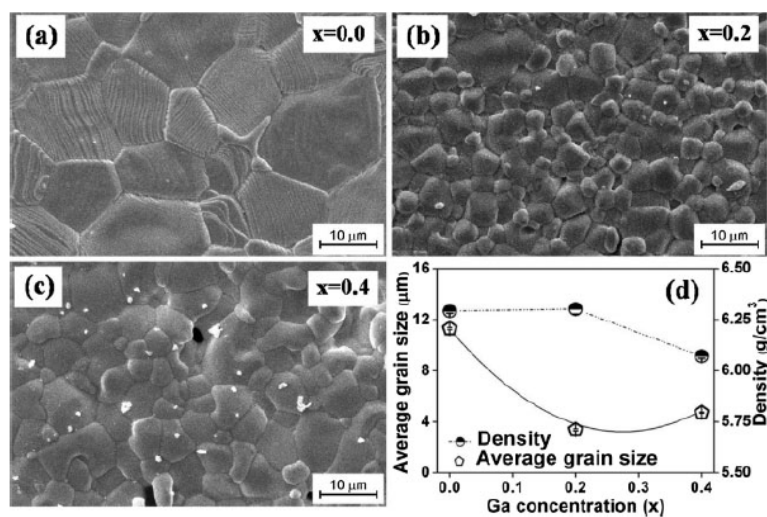
8.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

จากการวิเคราะห์วัฏภาคโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่า เซรามิกแสดงโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกเพอร์รอฟสไกต์ (ตามแฟ้มข้อมูล เลขที่ 01-089-2967) อย่างไรก็ตาม ได้มีการเสนอว่าโครงสร้างของ BFN อาจเป็นลักษณะอื่น [20,21] อย่างไรก็ตามงานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ เช่นกัน [15] สำหรับงานวิจัยนี้พบว่า ปริมาณการเจือแกเลียมออกไซด์ได้มากที่สุดอยู่ที่ $x=0.2$ (รูปที่ 8.1) โดยจะเกิด

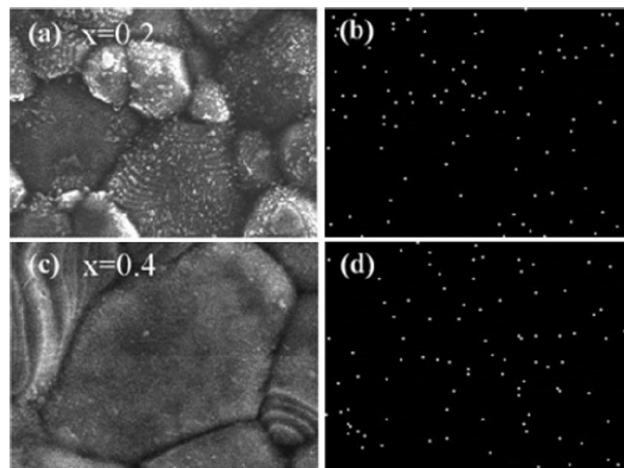
วัฏภาคแปลกปลอม ($BaGa_2O_4$) ตามแฟ้มข้อมูลเลขที่ 01-073-0276) ที่สารตัวอย่างที่ $x=0.4$ นอกจากนี้ การเปลี่ยนแปลงในหน่วยเซลล์ (รูปในของรูปที่ 8.1) หลังการเจือแสดงให้เห็นว่ามีไอออนของ Ga แพร่เข้าไปในผลึก BFN



รูปที่ 8.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BFGN รูปภายในแสดงแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรหน่วยเซลล์ที่สัมพันธ์กับความเข้มข้นของ Ga โดย “*” แสดงถึงวัฏภาคแปลกปลอม (BaGa_2O_4 ตามแฟ้มข้อมูลเลขที่ 01-073-0276)

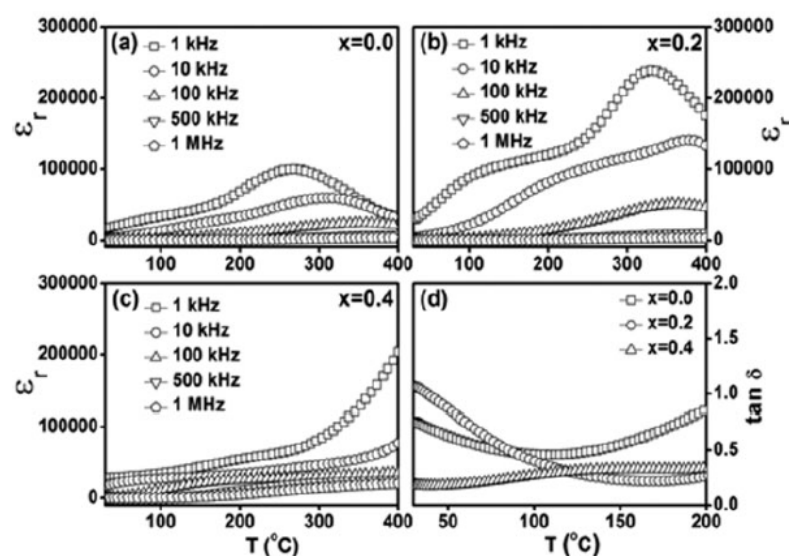


รูปที่ 8.2 (a-c) ภาพ SEM ของพื้นผิวของเซรามิก BFGN และ (d) ความหนาแน่นและขนาดเกรนที่สัมพันธ์กับความเข้มข้นของ Ga



รูปที่ 8.3 ภาพ SEM ของพื้นผิว (a) และ (b) และผลการวิเคราะห์ EDS ที่สอดคล้องกับภาพ SEM (c) และ (d) ของสารตัวอย่างที่ $x=0.2$ และ 0.4 ตามลำดับ

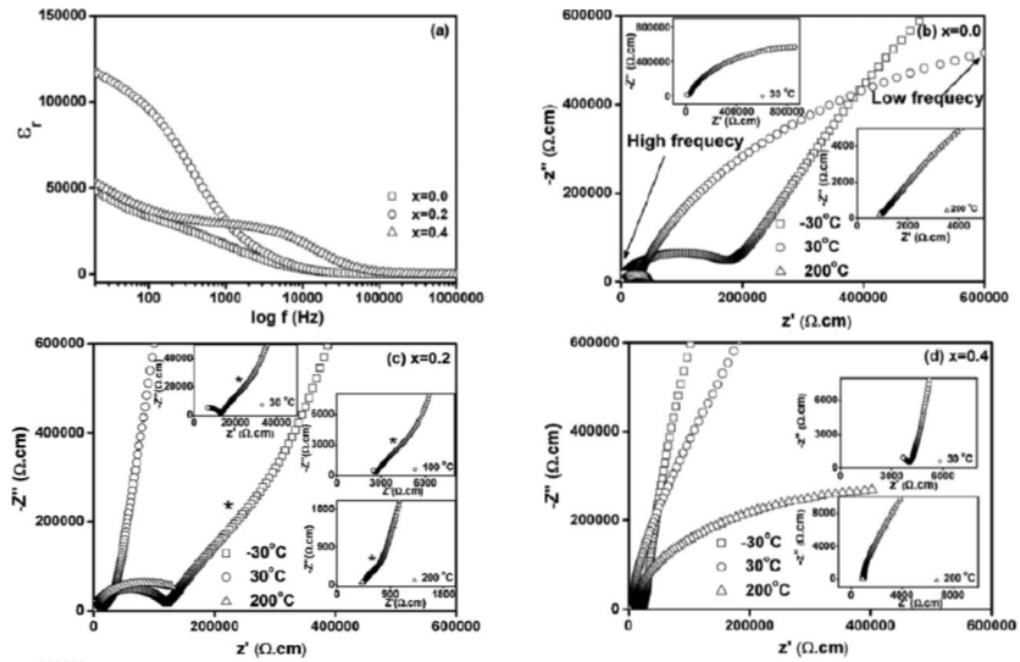
จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (SEM) (รูปที่ 8.2) พบว่าค่าเฉลี่ยขนาดเกรน ลดลงหลังการเจือสาร ซึ่งแสดงว่า Ga จะลดการเติบโตของเกรน กราฟของความหนาแน่นเทียบกับความเข้มข้นของ Ga จะแสดงในรูป 8.2 (d) สารตัวอย่างที่ $x=0.2$ มีค่าความหนาแน่นมากที่สุด โดยค่าความหนาแน่นมากสอดคล้องกับภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนเช่น สารตัวอย่างที่ $x=0.4$ มีความพรุนสูง ได้ทำการวิเคราะห์เชิงเคมีโดยเทคนิค energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) ซึ่งผลจาก SEM และ EDS ที่เกี่ยวข้อง พบว่า จุดสีขาวในการทำแผนที่ EDS ระบุถึง Ga ในกรณีตัวอย่างที่ $x=0.2$, Ga จะอยู่ที่ขอบเกรนเป็นส่วนใหญ่ ลักษณะคล้ายกันนี้จะพบในสารตัวอย่างที่ $x=0.4$ แต่จำนวนจุดสีขาวจะมากขึ้นภายในเกรน เมื่อเทียบกับสารตัวอย่างที่ $x = 0.2$ ซึ่งการเจือ Ga นี้จะทำให้เกิดความไม่เป็นเนื้อเดียวกันทางเคมีในสาร ซึ่งอาจจะเกิดสารประกอบของ Ga ขึ้น โดยบางครั้งไม่อาจตรวจพบได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ [22]



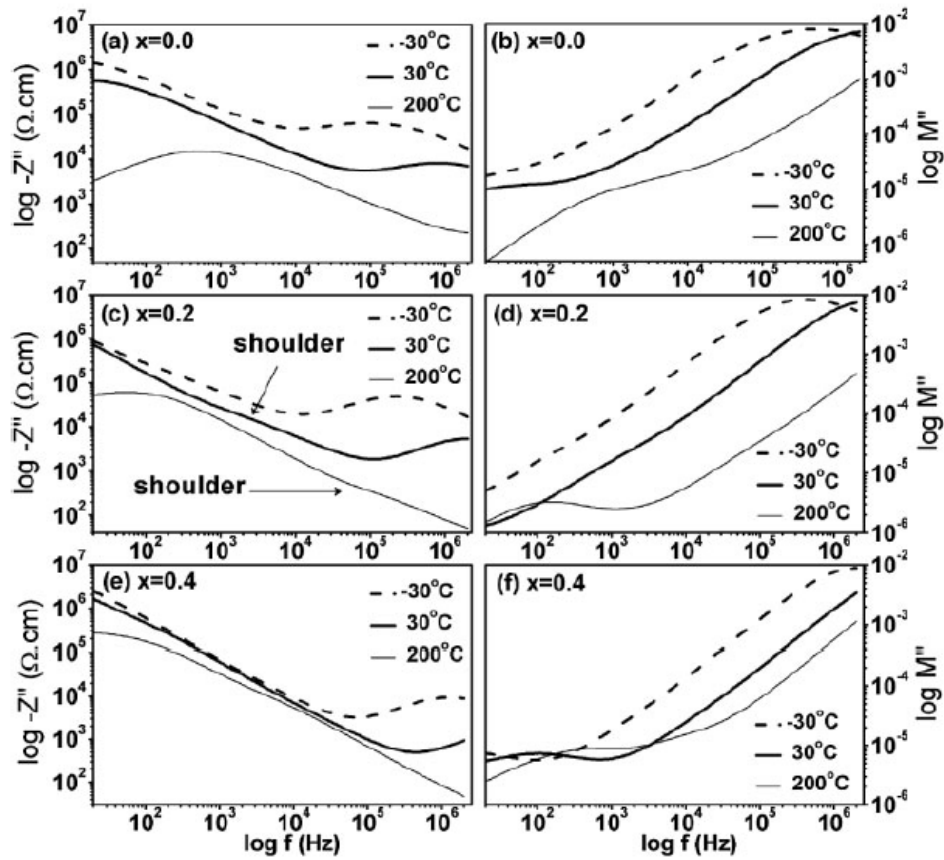
รูปที่ 8.4 (a-c) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ (d) การสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิสำหรับเซรามิก BFGN

จากนั้นตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก พบว่าเซรามิกที่ $x=0.0$ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของนักวิจัยท่านอื่นๆ[5,23] อย่างไรก็ตาม เซรามิกที่เจือแกกลีเทียมออกไซด์ที่ $x=0.2$ เซรามิกแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมาก โดยให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากกว่า 240,000 ที่ความถี่เท่ากับ 1 กิโลเฮิร์ตซ์ ซึ่งสูงมากเมื่อเทียบกับงานวิจัยของนักวิจัยท่านอื่นๆ ขณะที่เซรามิกที่เจือแกกลีเทียมออกไซด์ที่ $x=0.4$ นั้นแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่มีความเสถียรต่ออุณหภูมิ จากอุณหภูมิห้องถึง 100 °C ซึ่งให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากกว่า 20,000 (ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์) เมื่อเทียบกับตัวอื่น และได้ทำการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก การสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ที่เป็นฟังก์ชันความถี่ (รูปที่ 8.5(a)) พบว่าเส้นโค้งไดอิเล็กทริกมีลักษณะลดลงเป็นขั้นบันได ซึ่งน่าจะเกิดจากผลของตัวเกรน ขอบเกรน และข้อ 4 รูปที่ 8.4(d) แสดงค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) เทียบกับอุณหภูมิ พบว่าค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก สำหรับตัวอย่างที่ $x=0.4$ ที่ 1 kHz อยู่ในช่วง 0.17-0.27 จากอุณหภูมิห้องจนถึง 100 °C ในขณะที่งานวิจัยของนักวิจัยท่านอื่นก่อนหน้ามีค่า 0.96-4.29 ในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน [24]

ดังนั้นจึงทำการศึกษาคู่ด้วยโดยเทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อน[11,25] ดังรูปที่ 8.5(b-d) พบว่าสารตัวอย่างที่ $x = 0.0$ และ 0.4 ปรากฏวง 2 วง ในกราฟ Z^* (กราฟ $-Z''$ และ Z') โดยวงที่มีความถี่สูงจะเกี่ยวข้องกับการตอบสนองของเกรน [11] และวงที่มีความถี่ต่ำจะเกี่ยวข้องกับการตอบสนองของขอบเกรน[11] ซึ่งบ่งถึงการตอบสนองของตัวเกรนและขอบเกรน แต่สำหรับตัวอย่างที่ $x=0.2$ ปรากฏ 2 วง เช่นเดียวกัน แต่ปรากฏมีวงแทรกระหว่าง 2 วงดังกล่าว ซึ่งกรณีนี้น่าจะเกิดขึ้นจากการตอบสนองของเกรน ขอบเกรน และข้อ 4 (ที่ความถี่ปานกลาง) และเมื่อทำการพลอตกราฟระหว่าง $\log Z''$ และ $\log M''$ เทียบกับความถี่ พบว่าได้ผลสอดคล้องกับกราฟ Z^* โดยเมื่อทำการหาพลังงานกระตุ้น จากกราฟ $\log Z''$ และ $\log M''$ โดยใช้สมการ $\sigma = \sigma_0 \exp(-\frac{E_a}{kT})$ [26] โดยที่ σ คือสภาพการนำไฟฟ้า และ $\sigma=R^{-1}$) พบว่าได้ค่าดังตารางที่ 8.1 ซึ่งผลสอดคล้องกับปรากฏการณ์ของการตอบสนองของเกรน[27,28] ที่เกี่ยวข้องกับกลไกของเกิดโพลารอนอันเนื่องจากการมี Fe^{2+}/Fe^{3+} ในสารตัวอย่าง[29] และขอบเกรน [27] ในตัวอย่างที่ $x = 0.0$ และ 0.4 และการตอบสนองของเกรน ขอบเกรน และข้อ 4 ในตัวอย่างที่ $x = 0.2$ ซึ่งได้มีการรายงานก่อนหน้านี้มีพลังงานกระตุ้นของอิเล็กตรอนสำหรับการนำของตำแหน่งช่องว่างของออกซิเจนแทนอยู่ในช่วง 0.8-1.0 eV [5, 30, 31] ซึ่งใกล้เคียงกับการตอบสนองของข้อ 4 ไฟฟ้า จึงมีความเชื่อว่า ช่องว่างของออกซิเจนอาจมีส่วนร่วมสำหรับการตอบสนองของข้อ 4 ไฟฟ้าในกลุ่มตัวอย่างที่ $x=0.2$



รูปที่ 8.5 (a) กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ (b-d) กราฟ $-Z''$ และ Z' ของสารตัวอย่างที่ $x = 0.0-0.4$ ตามลำดับ



รูปที่ 8.6 แสดงกราฟ $\log -Z''$ และความถี่ของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ -30 , 30 , และ 200°C

จากผลทั้งหมดพบว่าค่าไดอิเล็กทริกที่สูงสามารถอธิบายในเทอมของกลไกของแม็กเวล-วากเนอร์ โพลาริเซชัน โดยเกิดจากเกรน ขอบเกรนสำหรับตัวอย่างที่ $x=0.0$ และ 0.4 นอกจากนี้เกิดผลของเกรน ขอบเกรน และขั้วไฟฟ้า สำหรับตัวอย่างที่ $x=0.2$

ตารางที่ 8.1 ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้าของเกรน ขอบเกรน และขั้ว

x	ค่าพลังงานกระตุ้น		
	เกรน	ขอบเกรน	ขั้ว
0.0	0.19	0.73	—*
0.2	0.18	—*	0.91
0.4	0.16	0.66	—*

หมายเหตุ * ไม่สามารถหาค่าได้

8.4 สรุป

ได้ทำการศึกษาผลของการเจือ Ga ที่มีต่อสมบัติของเซรามิก BFN พบว่าขีดจำกัดการละลายของ Ga ใน BFN จะอยู่ที่ $x = 0.2$ โดยการเจือ Ga จะชะลอการเจริญเติบโตของเกรน สารตัวอย่างที่ $x=0.4$ แสดงค่าความหนาแน่นที่ต่ำกว่าเซรามิกตัวอื่นๆ ทั้งหมด สารตัวอย่างทุกตัวแสดงค่าไดอิเล็กทริกที่สูงใน ขณะที่ตัวอย่างที่ $x=0.2$ มีค่าไดอิเล็กทริกที่สูงมาก สำหรับตัวอย่าง $x = 0.4$ นั้นแสดงเสถียรภาพของค่าไดอิเล็กทริกเทียบกับความร้อนที่ดี ในช่วงจากอุณหภูมิห้องไปจนถึง 100°C ซึ่งดีกว่าทุกสารตัวอย่าง จากการวิเคราะห์ค่าไดอิเล็กทริกโดยเทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อน พบว่าสมบัติไดอิเล็กทริกสามารถอธิบายได้ด้วยกลไกโพลาริเซชันของแม็กเวล-วากเนอร์ ที่เกี่ยวข้องกับเกรน ขอบเกรนและขั้วไฟฟ้า ซึ่งพบว่า การตอบสนองไดอิเล็กทริกของตัวอย่างที่ $x=0.0$ และ 0.4 จะเกี่ยวข้องกับเกรน และขอบเกรน แต่สำหรับตัวอย่างที่ $x=0.2$ จะเกี่ยวข้องกับเกรน ขอบเกรนและขั้วไฟฟ้า ซึ่งส่งผลให้ตัวอย่างที่ $x=0.2$ แสดงค่าไดอิเล็กทริกที่สูงมาก และยังมีการตอบสนองกับความถี่ที่สูงมากด้วย

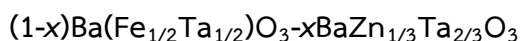
8.5 เอกสารอ้างอิง

1. K. Prasad, K. P. Chandra, S. Bhagat, S. N. Choudhary, and A. R. Kulkarni, J. Am. Ceram. Soc. 93, 190 (2010).
2. F. M. Li, B. C. Bayer, S. Hofmann, S. P. Speakman, C. Ducati, W. I. Milne, and A. J. Flewitt, Phys. Status Solidi B 250, 957 (2013).
3. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, J. Appl. Phys. 93, 4130 (2003).
4. S. Saha and T. P. Sinha, Phys. Rev. B 65, 134103 (2002).
5. Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, and X. Q. Liu, Appl. Phys. Lett. 90, 022904 (2007).
6. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, Curr. Appl. Phys. 10, 21 (2010).
7. C. C. Wang and S. X. Dou, Solid. State Commun. 149, 2017 (2009).

8. G. Catalan, D. O'Neill, R. M. Bowman, and J. M. Gregg, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3078 (2000).
 9. S. Krohns and P. Lunkenheimer, *J. Appl. Phys.* 103, 084107 (2008).
 10. M. Li, D. C. Sinclair, and A. R. West, *J. Appl. Phys.* 109, 084106 (2011).
 11. M. Li, A. Feteira, and D. C. Sinclair, *J. Appl. Phys.* 105, 114109 (2009).
 12. W. Li and R. W. Schwartz, *Phys. Rev. B* 75, 012104 (2007).
 13. N. Tawichai, W. Sittiyot, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri, and G. Rujijanagul, *Ceram. Int.* 38S, S121 (2012).
 14. C. Y. Chung, Y. H. Changa, G. J. Chen, and Y. L. Chai, *J. Cryst. Growth.* 284, 100 (2005).
 15. N. Charoenthai, R. Traiphol, and G. Rujijanagul, *Mater. Lett.* 62, 4446 (2008).
 16. N. K. Singh, P. Kumar, and R. Rai, *J. Alloys. Compd.* 509, 2957 (2011).
 17. H. Yang, Y. Yang, Y. Lin, J. Zhu, and F. Wang, *Ceram. Int.* 38, 1745 (2012).
 18. C. Y. Chung, Y. H. Chang, and G. J. Chen, *J. Appl. Phys.* 96, 6694 (2004).
 19. K. F. Liao, Y. S. Chang, Y. L. Chai, Y. Y. Tsai, and H. L. Chen, *Mater. Sci. Eng. B* 172, 300 (2010).
 20. N. Rama, J. B. Philipp, M. Opel, K. Chandrasekaran, R. Gross, and M. S. RamachandraRao, *J. Appl. Phys.* 95, 7528 (2004).
 21. S. Saha and T. P. Sinha, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 249 (2002).
 22. [22] C. Puchmark, S. Jiansirisomboon, G. Rujijanagul, T. P. Comyn, J. Y. He, and S. J. Milne, *Mater. Res. Bull.* 42, 1269 (2007).
 23. S. Eitssayeam, U. Intatha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, K. J. D. MacKenzie, and T. Tunkasiri, *Curr. Appl. Phys.* 9, 993 (2009).
 24. P. Kantha, N. Pisitpipathsin, K. Pengpat, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, R. Gua, and A. S. Bhalla, *Mater. Res. Bull.* 47, 2867 (2012).
 25. D. C. Sinclair and A. R. West, *J. Appl. Phys.* 66, 3850 (1989).
 26. F. D. Morrison, D. C. Sinclair, and A. R. West, *J. Appl. Phys.* 86, 6355 (1999).
 27. A. Feteira, D. C. Sinclair, and M. T. Lanagan, *J. Appl. Phys.* 101, 064110 (2007).
 28. M. Li, A. Feteira, and D. C. Sinclair, *J. Appl. Phys.* 98, 084101 (2005).
 29. W. Xia, C. C. Wang, P. Liu, J. L. Ye, and W. Ni, *Curr. Appl. Phys.* 13, 1743 (2013).
 30. S. Ke, H. Fan, and H. Huang, *J. Electroceram.* 22, 252 (2009).
 31. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, and L. Li, *Appl. Phys. Lett.* 90, 192905 (2007).
 32. D. D. Shah, P. K. Mehta, M. S. Desai, and C. J. Panchal, *J. Alloys Compd.* 509, 1800 (2011).
 33. P. K. Patel, K. L. Yadav, H. Singh, and A. K. Yadav, *J. Alloys Compd.* 591, 224 (2014).
- (โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 8)

ผลการวิจัยในปีที่ 2

9. การวัดไดอิเล็กทริกและความต้านทานไฟฟ้ากระแสสลับของเซรามิก



9.1 บทนำ

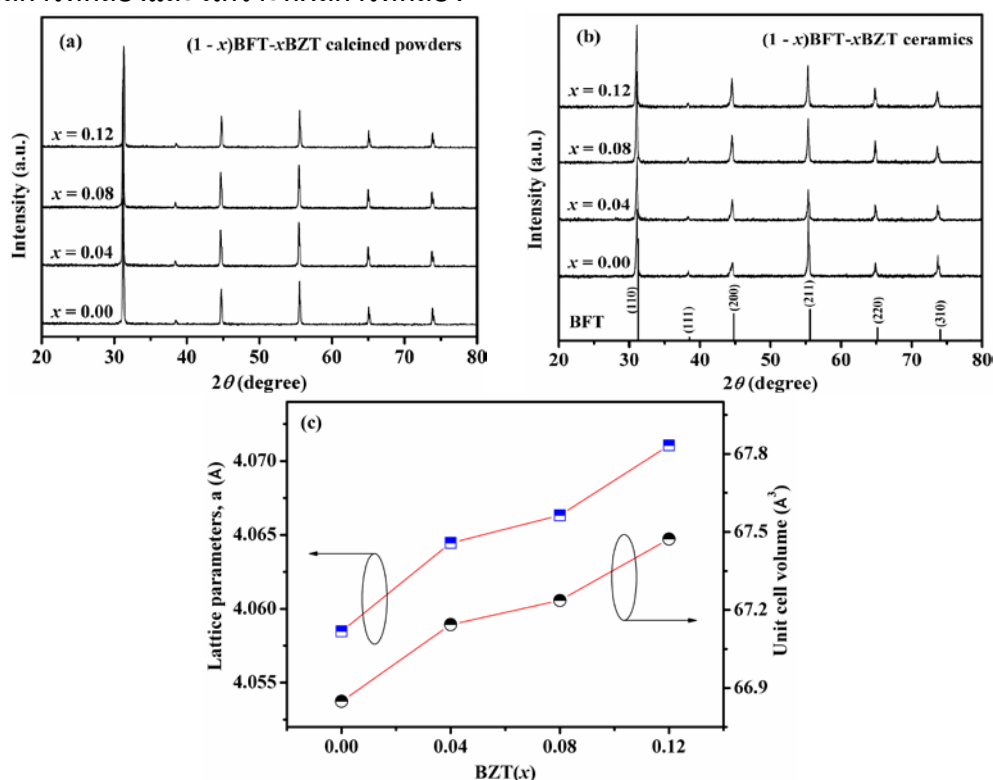
วัสดุค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แบบ $A(B'B'')\text{O}_3$ ได้ถูกพัฒนาอย่างกว้างขวางด้วยศักยภาพของมันที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุ[1,2] สารประกอบเพอร์รอฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีสูตรทางเคมีเป็น $A(\text{Fe}_{0.5}\text{B}_{0.5})\text{O}_3$ โดยที่ A คือ Sr, Ca, Ba และ B คือ Nb, Ta, and Sb มีความโดดเด่นน่าสนใจ ด้วยที่มันแสดงสมบัติโจแอนต์ไดอิเล็กทริก[3-8] โดยเฉพาะอย่างยิ่งหนึ่งในวัสดุโจแอนต์ไดอิเล็กทริกที่น่าสนใจคือ $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ (BFT) BFT ถูกสังเคราะห์ครั้งแรกโดย Galasso และคณะ[9,10] ต่อมา Jung และคณะ [11] ได้ยืนยันว่า BFT มีโครงสร้างแบบคิวบิกที่อุณหภูมิห้อง สมบัติไดอิเล็กทริกของ BFT ได้ถูกรายงานไว้โดย Wang และคณะ[12] BFT มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วง 1000-100000 ตลอดช่วงอุณหภูมิและความถี่ที่กว้างพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของ BFT สามารถอธิบายได้โดยใช้กลไกการโพลาริซ์แบบแมกเวลล์-วากเนอร์[5,12] เซรามิก BFT ยังมีพฤติกรรมคล้ายกับรีแลกเซอร์ ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวคล้ายกับโจแอนต์ไดอิเล็กทริกตัวอื่นๆ เช่น $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ และ $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ [13-15] Wang และคณะ[16] ได้รายงานไว้ว่าสมบัติไดอิเล็กทริกของ BFT สามารถปรับปรุงได้โดยการเจือด้วย Al_2O_3 อย่างไรก็ตามสารละลายของแข็งระหว่าง BFT กับสารตัวอื่นๆ ยังไม่ได้มีการศึกษาที่กว้างขวางมากนัก เมื่อไม่นานมานี้วัสดุในกลุ่มไมโครเวฟได้ถูกศึกษาอย่างกว้างขวางเพื่อใช้ในงานทางด้านไมโครเวฟ $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BZT) คือหนึ่งในวัสดุกลุ่มไมโครเวฟที่น่าสนใจ ด้วยเหตุผลที่ว่ามันมีค่าการสูญเสียที่ต่ำมาก จากการค้นคว้าที่ผ่านมา ยังไม่มีใครทำการประดิษฐ์เซรามิกระหว่าง BFT กับ BZT เข้าด้วยกัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงทำการศึกษาผลของการเติม BZT ต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BFT โดยที่ผงของเซรามิก $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$ ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ความต้านทานไฟฟ้ากระแสสลับและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพันธ์กับความถี่และอุณหภูมิจะถูกวัดเพื่อพิสูจน์ว่าการเติม BZT ช่วยปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BFT

9.2 ขั้นตอนการทดลอง

ในงานวิจัยนี้เซรามิก $(1-x)\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, ($x=0.00, 0.04, 0.08$ และ 0.12) ถูกสังเคราะห์โดยใช้เทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ผงบริสุทธิ์ของ BaCO_3 , Fe_2O_3 , Ta_2O_5 และ ZnO ได้ถูกผสมเข้าด้วยกันตามอัตราส่วนของสมการเคมี $(1-x)\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ผงของสารเคมีดังกล่าวจะถูกผสมกันโดยใช้เทคนิคการบดผสมแบบหมุนวนในขวดบดสารด้วยลูกบดเซอร์โคเนียนาน 24 h จากนั้นนำสารไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 h จากนั้นนำผงที่ถูกทำให้แห้งแล้วมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1250°C แห้งเป็นเวลา 6 h โดยใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็น 100°C/h และอัตราการลดลงของอุณหภูมิเป็น 300°C/h จากนั้นนำสารที่ได้มาผสมกับ PVA ความ

เข้มข้น 3.0 % และอัดให้เป็นเม็ดโดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 cm จากนั้นนำเม็ดที่อัดขึ้นรูปเสร็จแล้วมาเผาที่อุณหภูมิ 1450 °C เป็นเวลา 4 h ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นและลดลงของอุณหภูมิเช่นเดียวกันกับขั้นตอนแคลไซน์ การเกิดวิฤภาคของสารจะถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) โครงสร้างทางจุลภาคถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) สำหรับการศึกษาสมบัติเชิงไฟฟ้าของเซรามิกนั้น เซรามิกจะถูกทำขั้วด้วยกาวเงินและเผาที่อุณหภูมิ 650 °C เป็นเวลา 15 min ลักษณะเฉพาะทางไดอิเล็กทริกและความต้านทานไฟฟ้ากระแสสลับถูกตรวจสอบ โดยใช้เครื่องมือวัด HP 4284A LCR ซึ่งใช้เครื่อง cryostat (Sumitomo cryogenics) และ Lake Shore 331 temperature controller เป็นตัวควบคุมอุณหภูมิ

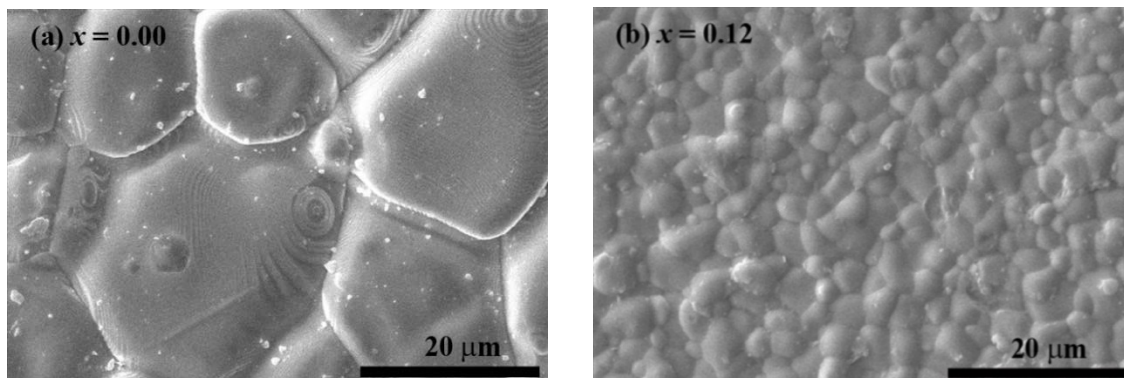
9.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง



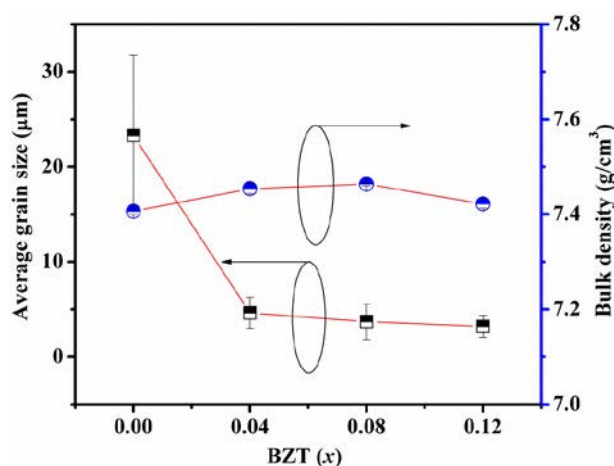
รูปที่ 9.1 รูปแบบ XRD ของ (1-x)BFT-xBZT (a) ผง (b) เซรามิก และ (c) ตัวแปรแลตทิซและปริมาตรหน่วยเซลล์เทียบกับ x

รูปที่ 9.1(a) แสดงรูปแบบ XRD ผงของ (1-x)BFT-xBZT จากการวิเคราะห์ทาง XRD แสดงให้เห็นว่าผงตัวอย่างทั้งหมดมีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ รูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่เป็นเซรามิกแสดงในรูปที่ 9.1(b) ผล XRD แสดงให้เห็นว่าเซรามิกมีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์และมีสมมาตรแบบคิวบิก ผลการวิเคราะห์นี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Galasso และคณะ [9,10] Jung และคณะ [11], Wang และคณะ [12] และยังสอดคล้องกับไฟล์ ICSD หมายเลข 01-089-2966 ปริมาตรหน่วยเซลล์ของตัวอย่างซึ่งคำนวณจากสมมาตรคิวบิก พบว่ามีขนาดเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 66.84 Å³ สำหรับตัวอย่าง x = 0.00 ไปเป็น 67.47 Å³ สำหรับตัวอย่าง x = 0.12 ปริมาตรหน่วยเซลล์ที่คำนวณได้นั้นสอดคล้องกับ

งานวิจัยของ Dotta และคณะ[17] ซึ่งเคยรายงานไว้ว่า BFT มีปริมาตรหน่วยเซลล์เท่ากับ $66.78 \text{ \AA}^3$ การเปลี่ยนแปลงของปริมาตรหน่วยเซลล์ชี้ให้เห็นว่าโครงสร้างผลึกของ BFT มีการบิดเบี้ยว

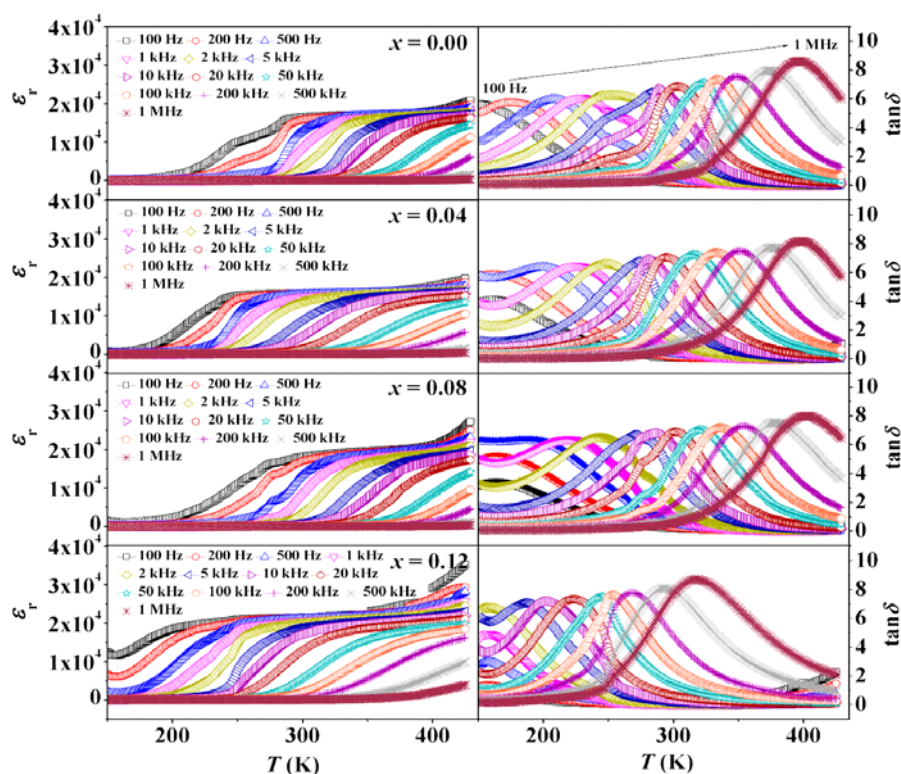


รูปที่ 9.2 ภาพ SEM ของเซรามิก (1-x)BFT-xBZT (a) $x = 0.00$ (b) $x = 0.12$



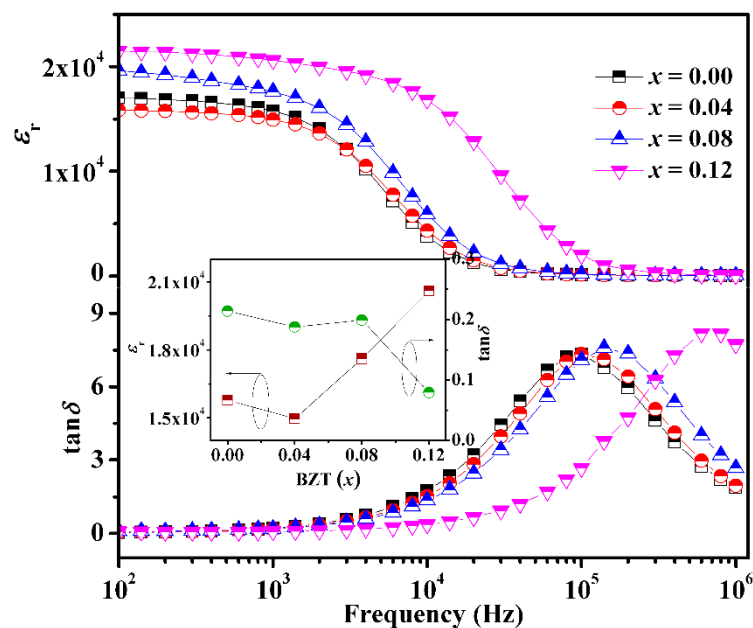
รูปที่ 9.3 ขนาดเกรนเฉลี่ยและความหนาแน่นเทียบกับ x ของเซรามิก (1-x)BFT-xBZT

รูปที่ 9.2 แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิก เซรามิกทุกตัวแสดงการแน่นตัวของโครงสร้างจุลภาค การวิเคราะห์ทางโครงสร้างจุลภาคแสดงให้เห็นว่าการเติม BZT ทำให้ขนาดของเกรนลดลง รูปที่ 9.3 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกเทียบกับปริมาณความเข้มข้นของ BZT ค่าเฉลี่ยขนาดของเกรนซึ่งคำนวณจากวิธีตัดขวางเชิงเส้นมีค่าลดลงอย่างมาก จาก 23.29 μm สำหรับตัวอย่าง $x = 0.00$ ไปเป็น 4.70 μm สำหรับตัวอย่าง $x = 0.04$ แต่หลังจากนั้นลดลงเพียงเล็กน้อยเป็น 3.21 μm สำหรับตัวอย่าง $x = 0.12$ การลดลงของขนาดเกรนแสดงให้เห็นว่า BZT ขัดขวางการเติบโตของเกรน ซึ่งมีพฤติกรรมคล้ายคลึงกับสารละลายของแข็งของ $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-SrTiO}_3$ [18] และ $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$ [19] การขัดขวางการเติบโตของเกรน อาจจะเป็นผลมาจากความเครียดซึ่งเกิดการฟอร์มตัวแบบสารละลายของแข็ง ความเครียดนี้สามารถขัดขวางไม่ให้ขอบเกรนเคลื่อนที่ในระหว่างกระบวนการเผาผลาญ ซึ่งมีผลทำให้ขนาดเกรนลดลง[20] กราฟความหนาแน่นเทียบกับปริมาณความเข้มข้นของ BZT แสดงในรูปที่ 9.3 ความหนาแน่นเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย อย่างไรก็ตามตัวอย่าง $x = 0.08$ มีความหนาแน่นสูงที่สุด



รูปที่ 9.4 ค่า ϵ_r และ $\tan\delta$ เทียบกับอุณหภูมิและความถี่ต่างๆ ของเซรามิก $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$

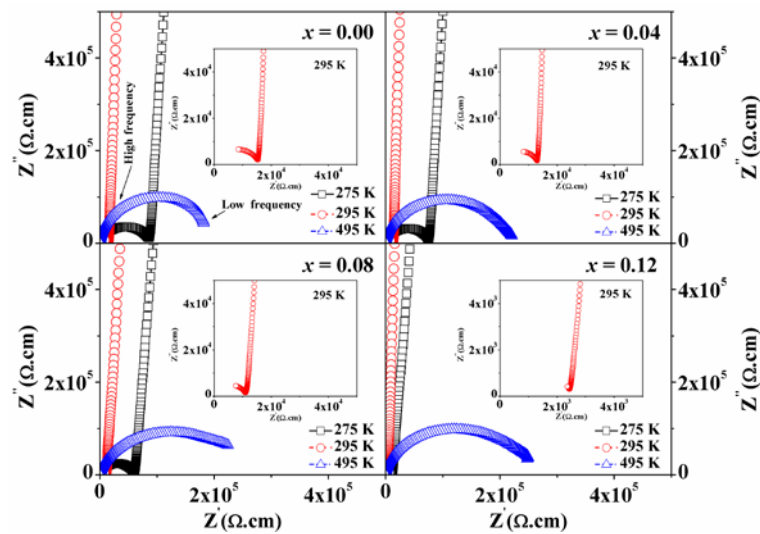
ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ต่างๆ แสดงในรูปที่ 9.4 กราฟ ϵ_r -T ของทุกตัวอย่างแสดงใจแอนต์ไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิที่กว้างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ความถี่ต่ำ พฤติกรรมนี้คล้ายคลึงกับสมบัติของเซรามิก BFT และ SFN [12,15] ในงานวิจัยนี้ทุกตัวอย่าง แสดงการกระจายตัวของค่าไดอิเล็กทริกต่อความถี่ค่อนข้างสูง อย่างไรก็ตามที่ความถี่สูงเซรามิกแสดงความเสถียรต่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นค่า ϵ_r มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ BZT สูงขึ้น และสังเกตได้ว่าตัวอย่าง $x = 0.12$ แสดงค่า ϵ_r สูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิกตัวอื่นๆ ($\epsilon_r > 20600$ ที่อุณหภูมิ > 200 K (1 kHz)) รูปที่ 9.4 ยังแสดงค่า $\tan\delta$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความเข้มข้นของ BZT ต่างๆ ที่ความถี่ต่ำพีคของ $\tan\delta$ มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้น การเลื่อนของพีค $\tan\delta$ ไปที่อุณหภูมิต่ำถูกวัดได้โดยเฉพาะที่ตัวอย่าง $x = 0.12$ สิ่งนี้อาจจะสอดคล้องกับ Zn^{2+} จาก BZT ทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนในเซรามิก ซึ่งทำให้การเคลื่อนที่ของประจุทำได้ง่ายภายใต้สนามไฟฟ้าและกระบวนการกระตุ้นทางความร้อน การเลื่อนของพีค $\tan\delta$ (โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ความถี่ต่ำ) ไปที่อุณหภูมิต่ำ ด้วยเหตุนี้ส่งผลให้ค่า $\tan\delta$ ต่ำลงในช่วงอุณหภูมิสูง นอกจากนี้สำหรับตัวอย่าง $x = 0.12$ แสดงค่า $\tan\delta$ ต่ำสุด (1 kHz) เมื่อเทียบกับเซรามิกตัวอื่นๆ ($\tan\delta \leq 0.09$ ในอุณหภูมิช่วง 287-361 K)



รูปที่ 9.5 ค่า ϵ_r และ $\tan\delta$ เทียบกับความถี่ของเซรามิก $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$ (ϵ_r และ $\tan\delta$ เทียบกับ x ณ อุณหภูมิห้องและความถี่ 1 kHz)

รูปที่ 9.5 แสดง ϵ_r และ $\tan\delta$ เทียบกับความถี่ที่อุณหภูมิห้อง ϵ_r ของเซรามิกทุกตัวลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ซึ่งพฤติกรรมคล้ายคลึงกับงานวิจัยของ Wang และคณะ ผู้ที่ศึกษาสมบัติของเซรามิก BFT[12] นอกจากนี้พบว่า ϵ_r ที่ 1 kHz เพิ่มขึ้นจาก 15,700 สำหรับตัวอย่าง $x = 0.00$ ไปเป็น 20,600 สำหรับตัวอย่าง $x = 0.12$ (ในรูปที่ 9.5) พิกของ $\tan\delta$ เลื่อนไปที่ความถี่สูงขึ้น และเมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงอย่างไม่มีนัยสำคัญในขนาดของมัน ดังนั้นที่ 1 kHz ค่า $\tan\delta$ ของทุกตัวอย่างมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้น (ในรูปที่ 9.5) สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.12$ มีค่า $\tan\delta$ ($\tan\delta \sim 0.07$) ต่ำสุดเมื่อเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ซึ่งบอกไว้ว่าเซรามิก BFT มีค่า $\tan\delta \sim 0.6$ ณ ความถี่ 1 kHz ที่อุณหภูมิห้อง [12] นอกจากนี้จากรูปที่ 9.5 ชี้ให้เห็นว่า ϵ_r เทียบกับความถี่แสดงมีลักษณะเป็นลำดับขั้นบันได ซึ่งน่าจะสัมพันธ์กับอิทธิพลของเกรนและขอบเกรนของเซรามิกที่ศึกษา [21] เพื่อพิสูจน์พฤติกรรมนี้เทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อนได้ถูกนำมาใช้กราฟ Z^* ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงในรูปที่ 9.6 ซึ่งเทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อนบ่อยครั้งได้นำมาใช้วิเคราะห์การตอบสนองของเกรน ขอบเกรนของเซรามิก ซึ่งสามารถอธิบายในเชิงกลไกการโพลาริซ์แบบแมกเวลล์-วากเนอร์ ในหลายกรณีกำแพงศักย์แบบขอตสกีสามารถเกิดขึ้นในเซรามิก ซึ่งทำให้มีการนำไฟฟ้าแตกต่างกัน และทำให้เกิดกลไกการโพลาริซ์แบบแมกเวลล์-วากเนอร์ ซึ่งสอดคล้องกับความแตกต่างของลำดับชั้นเฟอร์มีระหว่างส่วนของการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน[22-24] หลายๆ งานวิจัยก่อนหน้านี้ [24,25] ได้รายงานไว้ว่าพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิกสัมพันธ์การตอบสนองของเกรน ขอบเกรนและอิเล็กโทรด และสามารถหาได้จากวงจรสมมูลอย่างง่าย เช่น การต่อวงจรขนานของตัวต้านทานกับตัวเก็บประจุจำนวน 3 คู่ แล้วนำมาต่อวงจรอนุกรมกัน ผลของการต่อวงจรแบบนี้จะทำให้เกิดเส้นโค้งสามส่วนในกราฟของ Z^* ในการทดลองนี้มีเพียงสองเส้นโค้งเท่านั้นที่วัดได้ในทุกตัวอย่างที่อุณหภูมิต่ำและกลาง (เช่น 275 และ 295 K ตามลำดับ) กราฟ Z^* แสดงเส้นโค้งขนาดเล็กที่ความถี่สูงและแสดงเส้นโค้งใหญ่กว่าที่ความถี่ต่ำ เส้นโค้งที่ความถี่สูงหมายถึงการตอบสนองทางไฟฟ้าของเกรน ขณะที่ความถี่ต่ำหมายถึงการตอบสนอง

ทางไฟฟ้าของขอบเกรน[25] และสังเกตได้ว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นโค้งที่ความถี่สูงมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่าของเส้นโค้งที่ความถี่ต่ำ ซึ่งสามารถบอกได้ว่าความต้านทานของเกรน (R_b) มีค่าต่ำกว่าความต้านทานของขอบเกรน (R_{gb}) เส้นผ่านศูนย์กลางของเกรนที่ลดลงเมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าค่า R_b ลดลงเมื่อปริมาณ BZT เพิ่มขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นเส้นผ่านศูนย์กลางของทั้งเส้นโค้งที่ความถี่ต่ำและสูงลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งหมายถึงค่า R_b และ R_{gb} ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นและที่อุณหภูมิสูง (เช่น 495 K) พบแต่เพียงเส้นโค้งของขอบเกรนซึ่งอาจจะเป็นผลมาจาก ข้อจำกัดของเครื่องมือวัด [26] นอกจากนี้แล้วเส้นผ่านศูนย์กลางของโค้งของขอบเกรนยังเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ ของ BZT เพิ่มขึ้น สิ่งนี้บ่งบอกได้ว่าค่า R_{gb} เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้น



รูปที่ 9.6 กราฟ Z'' ของเซรามิก $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$ ที่อุณหภูมิต่างๆ

เพื่อที่จะอธิบายพฤติกรรมของแต่ละการตอบสนองทางไฟฟ้าที่ลึกซึ้งยิ่งขึ้น ส่วนจินตภาพของความต้านทาน (Z'') และส่วนจินตภาพของโมดูลัสทางไฟฟ้า (M'') จะถูกนำมาวิเคราะห์ตามหลักการของงานวิจัยก่อนหน้านี้ [27] รูปที่ 9.7 แสดงกราฟ Z'' และ M'' เทียบกับความถี่ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าพิกของกราฟ Z'' และ M'' สอดคล้องกับกราฟของ Z^* ในรูปที่ 9.6 พิกที่ความถี่ต่ำและความถี่สูง หมายถึงการตอบสนองทางไฟฟ้าของขอบเกรน และเกรนตามลำดับ ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไฟฟ้าของเกรนและขอบเกรนคำนวณจากสมการดังนี้[28]

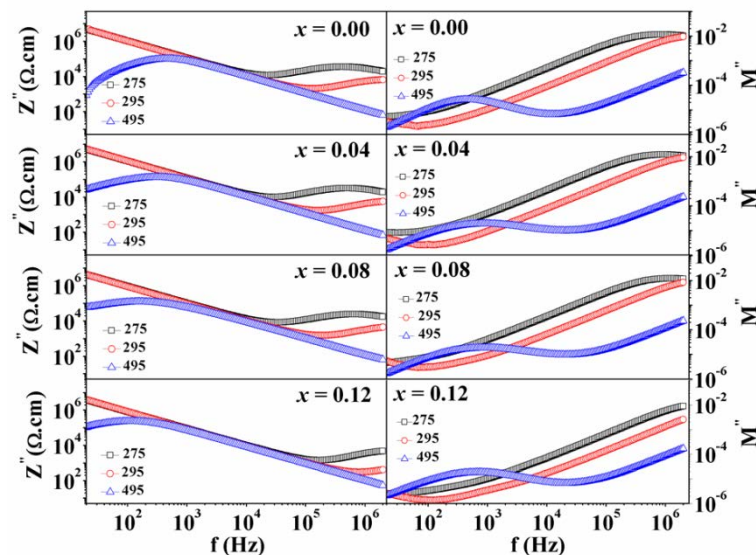
$$\sigma = R^{-1} \quad (9.1)$$

และ

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (9.2)$$

ซึ่ง σ คือ ค่าการนำไฟฟ้า และค่า R หาได้จากกราฟ Z'' ($R=Z/2$)[29] การเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1/R)$ กับ $1/T$ จะได้ความชัน สามารถคำนวณหาพลังงานกระตุ้นของแต่ละการนำได้ ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไฟฟ้าของเกรนและขอบเกรนถูกแสดงไว้ดังตารางที่ 9.1 อย่างไรก็ตาม ค่าพลังงานกระตุ้นของเกรนมีค่าอยู่ในช่วง 0.21-0.23 eV ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ถูกรายงานไว้ก่อนหน้านี้สำหรับพลังงานกระตุ้นของเกรน[25,30] โดยพลังงานกระตุ้นนี้มีความสัมพันธ์กับการเกิด polaron[21]

ค่าพลังงานกระตุ้นของขอบเกรนมีค่าอยู่ในช่วง 0.62-0.69 eV ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ถูกรายงานไว้ก่อนหน้านี้ สำหรับพลังงานกระตุ้นของขอบเกรน [12,25]



รูปที่ 9.7 กราฟ Z'' และ M'' เทียบกับความถี่ของเซรามิก $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$ ที่อุณหภูมิต่างๆ

จากข้อมูลของเทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อน แสดงให้เห็นว่าเซรามิกมีค่า ϵ_r ที่กระจายตัวต่อความถี่เป็นอย่างดี ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยใช้กลไกแบบแมกเวลล์-วากเนอร์ สอดคล้องกับการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกันของบริเวณต่างๆ ซึ่งสัมพันธ์กับการตอบสนองทางไฟฟ้าของเกรนและขอบเกรนมากไปกว่านั้น ค่า ϵ_r ที่สูงขึ้น ที่ถูกวัดได้ที่ตัวอย่างที่มีปริมาณความเข้มข้นของ BZT สูงนั้น อาจจะเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงในการเคลื่อนที่ของประจุหลังจากการเกิดปฏิกิริยาซึ่งจะส่งผลให้ค่าความต้านทาน R_b ลดลง (การนำไฟฟ้าของเกรนเพิ่มขึ้น) และอีกทางหนึ่งที่จะอธิบายการสูงขึ้นของค่า ϵ_r ได้อาจจะเป็นผลมาจากการบิดเบี้ยวของโครงสร้างผลึกหลังจากการเติม BZT ซึ่งทำให้เกิดการโพลาไรซ์เพิ่มขึ้น นอกจากนั้นแล้วบ่อยครั้งที่เดียวที่ความหนาแน่นใช้อธิบายความสัมพันธ์ของค่า ϵ_r อย่างไรก็ตาม ในงานวิจัยนี้ ค่าความหนาแน่นมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย และความหนาแน่นสูงสุดวัดได้ที่ตัวอย่างที่ $x = 0.08$ ขณะที่ค่า ϵ_r มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ BZT สูงขึ้น ดังนั้นความหนาแน่นอาจจะมีผลเพียงเล็กน้อยต่อค่า ϵ_r ของเซรามิกที่ศึกษานี้ นอกจากนี้ขนาดของเกรนยังมีผลต่อค่า ϵ_r ของพอลิเมอร์ไจแอนต์ ไดอิเล็กทริกอีกด้วย เช่น BFN นักวิจัยหลายๆ คนได้รายงานไว้ว่าค่า ϵ_r ของ BFN เกี่ยวข้องกับขนาดเกรนของตัวเอง[31,32] ในกรณีของ BFT เซรามิก Dutta และ Sinha [17] ได้รายงานไว้ว่า BFT มีเกรนเฉลี่ย $4.6 \mu\text{m}$ ขณะที่ Wang และคณะรายงานว่า BFT เจือด้วย Al มีขนาดเกรนเฉลี่ยน้อยกว่า $2.0 \mu\text{m}$ และแสดงค่า ϵ_r ต่ำกว่า BFT บริสุทธิ์[16] อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีงานที่เป็นมาตรฐานในการศึกษาอิทธิพลของขนาดเกรนบนสมบัติไดอิเล็กทริกของ BFT และน่าจะ ถูกศึกษาในอนาคต

ตารางที่ 9.1 พลังงานกระตุ้นของเกรน (Bulk grain) และขอบเกรน (Grain boundary) ของเซรามิก $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$

x	Activation Energy (eV)
-----	------------------------

	Bulk grain	Grain boundary
0.00	0.23	0.69
0.04	0.23	0.69
0.08	0.23	0.68
0.12	0.21	0.62

9.4 สรุป

เซรามิก $((1-x)\text{BaFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3-x\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3)$, $((1-x)\text{BFT}-x\text{BZT})$ ถูกเตรียมได้จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โครงสร้างทางจุลภาคและการเกิดวัฏภาคของผงและเซรามิกของ $((1-x)\text{BFT}-x\text{BZT})$ ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM และ XRD การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่าเซรามิกทุกตัวมีวัฏภาคเพอร์รอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงเมื่อปริมาณของ BZT เพิ่มขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและความต้านทานเชิงซ้อนยังได้ถูกพิสูจน์ เซรามิก $((1-x)\text{BFT}-x\text{BZT})$ แสดงการกระจายตัวของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่อความถี่เป็นอย่างดี นอกจากนั้นแล้วการเติม BZT ยังทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น และช่วยลดค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกอีกด้วย นอกจากนั้นผลการศึกษาด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อนยังแสดงให้เห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่สอดคล้องการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกันของบริเวณต่างๆ ของเซรามิก $((1-x)\text{BFT}-x\text{BZT})$ และ BZT มีอิทธิพลอย่างมากต่อความต้านทานของเกรนและขอบเกรน จากผลลัพธ์ทั้งหมดนี้จึงเป็นที่น่าสนใจสำหรับนำ BZT ไปประยุกต์ใช้กับไอออนต์ไดอิเล็ก-ทริกตัวอื่นๆ เพื่อพัฒนาให้ได้ไอออนต์ไดอิเล็กทริกตัวใหม่

9.5 เอกสารอ้างอิง

1. R. R. Vedantam, V. Subramanian, V. Sivasubramanian, V. R. K. Murthy, Mater. Sci. Eng. B 113 (2004) 136-142.
2. O. Raymond, R. Font, N. S. Almodovar, J. Portelles, J. M. Siqueiros, J. Appl. Phys. 97 (2005) 084107.
3. I.M. Reaney, J. Petzelt, V. V. Voitsekhovskii, F. Chu, N. Setter, J. Appl. Phys. 76 (1994) 2086-2092.
4. K. Prasad, K. P. Chandra, S. Bhagat, S. N. Choudhary, A. R. Kulkarni, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 190-196.
5. I.P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, L. Jastrabik, J. Appl. Phys. 93 (2003) 4130-4136.
6. C. Y. Chung, Y. H. Chang, G. J. Chen, J. Appl. Phys. 96 (2004) 6624-6628.
7. S. Ke, P. Lin, H. Fan, H. Huang, X. Zeng, J. Appl. Phys. 114 (2013) 104106.
8. M. Ganguly, S. Parida, E. Sinha, S. K. Rout, A. K. Simanshu, A. Hussain, I. W. Kim, Mater. Chem. Phys. 131 (2011) 535-539.
9. F. Galasso, L. Katz, R. Ward, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 820-823.
10. F. Galasso, W. Darby, J. Phys. Chem. 66 (1962) 131-132.

11. W. H. Jung, J. H. Lee, J. H. Sohn, H. D. Nam, S. H. Cho, Mater. Lett. 56 (2002) 334-338.
12. Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu, X. Q. Liu, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 102905.
13. S. Saha, T. P. Sinha, Phys. Rev. B 65 (2002) 134103.
14. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, L. Li, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 262904.
15. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, L. Li, , Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 192905.
16. Z. Wang, X. M. Chen, X. Q. Liu, J. Appl. Phys. 105 (2009) 034114.
17. A. Dutta, T. P. Sinha, Mat. Res. Bull. 46 (2011) 518-524.
18. N. K. Singh, P. Kumar, R. Rai, J. Alloys. Compd. 509 (2011) 2957-2963.
19. H. Yang, Y. Yang, Y. Lin, J. Zhu, F. Wang, Ceram. Inter. 38 (2012) 1745-1749.
20. J. C. Shaw, K. S. Liu, I. N. Lin, J. Mater. Sci. 28 (1993) 5534-5539.
21. C. Y. Chung, Y. H. Chang, G. J. Chen, Y. L. Chai, Cryts. Growth. 284 (2005) 100-107.
22. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, T. Tunkasiri, Curr. App. Phys. 10 (2010) 21-25.
23. M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, J. Appl. Phys. 105 (2009) 114109.
24. M. Li, D. C. Sinclair, A. R. J. Appl. Phys. 109 (2011) 084106.
25. M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, J. Appl. Phys. 98 (2005) 084101.
26. B. R. Murias, M. S. Andujar, J. Rivas, M. A. S. Rodriguez, Mater. Chem. Phys. 120 (2010) 576-581.
27. D. C. Sinclair, A. R. West, J. Appl. Phys. 66 (1989) 3850-3856.
28. F. D. Morrison, D. C. Sinclair, A. R. West, J. Appl. Phys. 86 (1999) 6355-6366.
29. M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, A. R. West, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 232903.
30. A. Feteira, D. C. Sinclair, M. T. Lanagan, J. Appl. Phys. 101 (2007) 064110.
31. D. D. Shah, P. K. Mehta, M. S. Desai, C. J. J. Alloy. Compd. 509 (2011) 1800-1808.
32. P. K. Patel, K. L. Yadav, H. Singh, A. K. Yadav, J. Alloy. Compd. 591 (2014) 224-229.

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 9)

10. โครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$

10.1 บทนำ

วัสดุเฟอร์ไรต์ไดอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แบบ $A(B'B'')\text{O}_3$ ได้ถูกศึกษาอย่างกว้างขวางด้วยศักยภาพของมันที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในวงจรอิเล็กทรอนิกส์ได้ ยกตัวอย่างเช่น ตัวตรวจวัดและตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น[1-3] นอกจากนั้นวัสดุดังกล่าวอาจนำไปทำเป็นวัสดุผสมสำหรับการป้องกัน คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าได้ งานที่น่าสนใจต่างๆ [4,5] ในกลุ่มวัสดุที่กล่าวมาข้างต้น วัสดุที่มีสูตรทางเคมีแบบ $A(\text{Fe}_{0.5}\text{B}_{0.5})\text{O}_3$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}; B = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงในช่วงอุณหภูมิที่กว้างมาก[2,3] โดยเซรามิก $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (SFN) คือหนึ่งในวัสดุดังกล่าวที่มีความน่าสนใจด้วยที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก SFN ได้ถูกศึกษาแล้วจากนักวิจัยหลายๆ ท่าน [3,6,7] และได้รายงานว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ SFN มีค่าอยู่ในช่วง 10^3 - 10^4 เซรามิก[3,6] SFN ยังแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกโดยกระจายตัวต่อความถี่ ซึ่งคล้ายกับวัสดุเฟอร์ไรต์

ไดอิเล็กทริกตัวอื่นๆ เช่น $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ และ $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ เป็นต้น[8,9] สมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิก SFN ที่อุณหภูมิต่ำ (100 K) ได้ถูกรายงานโดย Tezuka และคณะ[10] ใจแอนต์ไดอิเล็กทริกและการกระจายตัวต่อความถี่ในเซรามิก SFN และใจแอนต์ไดอิเล็กทริกตัวอื่นๆ สามารถอธิบายได้ในแง่ของการโพลาริแบบแมกเวลล์-วากเนอร์[6,11-14] เนื่องจากเซรามิกแสดงสมบัติที่น่าสนใจหลายๆ อย่าง ดังนั้นงานวิจัยที่จะปรับปรุงสมบัติของวัสดุนี้ยังเป็นที่น่าสนใจอยู่ BaTiO_3 (BT) คือวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกที่รู้จักกันดีซึ่งถูกใช้เป็นประจำในอุปกรณ์ทางไฟฟ้าหลายประเภทเช่น ตัวตรวจวัดและตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น [15-19] ผลึก BT มีสมมาตรแบบเททรากอนอลที่อุณหภูมิห้อง อุณหภูมิการเปลี่ยนวัฏภาคจากวัฏภาคเฟอร์โรอิเล็กทริก (เททรากอนอล) ไปเป็นวัฏภาคพาราอิเล็กทริก (คิวบิก) ของวัสดุนี้อยู่ที่ราวๆ 120-130 °C พบว่างานวิจัยต่างๆ ได้มุ่งเน้นการดัดแปลง BT หรือ ผสม BT กับวัสดุตัวอื่นๆ ซึ่งทำให้เกิดการปรับปรุงสมบัติโพซิโวลีตริกและสมบัติไดอิเล็กทริก ยกตัวอย่างเช่น $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ เจือด้วย B_2O_3 แสดงค่าความเครียดทางไฟฟ้าสูงมาก[20] $\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ -($\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}$) TiO_3 [21] แสดงค่าสัมประสิทธิ์โพซิโวลีตริกสูงมาก และ $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ - BiScO_3 - BaTiO_3 แสดงค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกต่ำมากในช่วงอุณหภูมิที่กว้างด้วย [22] ในกรณีของเซรามิกที่มี SFN และ BT เป็นหลักนั้น นักวิจัยหลายคนได้มีการประดิษฐ์เซรามิกดังกล่าวด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งบ่อยครั้งต้องใช้อุณหภูมิสูงในกระบวนการผลิต ซึ่งส่งผลทำให้อนุภาคของเซรามิกที่ผ่านการแคลไซน์มีความหยาบและจับตัวกันเป็นก้อน ยิ่งไปกว่านั้นการที่ใช้อุณหภูมิสูงในกระบวนการผลิตยังส่งผลให้มีต้นทุนสูงอีกด้วย ดังนั้นกระบวนการผลิตอื่นๆ ทางเคมี จึงถูกนำมาใช้เพื่อผลิตผงของวัสดุทางไฟฟ้าประเภทต่างๆ ยกตัวอย่างเช่น วิธีแบบโซล-เจล[23] วิธีแบบไฮโดรเทอร์มอล[24] และเทคนิคทางไมโครเวฟ[25] แต่น่าเสียดายที่ราคาของวัตถุดิบของกระบวนการทางเคมีค่อนข้างสูง นอกจากนี้แล้ว กระบวนการทางเคมียังให้ผลผลิตต่ำ ดังนั้นจึงยากถ้าหากเราต้องการผลผลิตในปริมาณมากๆ อย่างไรก็ตาม เมื่อเร็วๆ นี้มีการรายงานวาทะเทคนิคเกลือหลอมเหลวเป็นเทคนิคการเตรียมผงที่ใช้ต้นทุนต่ำ ใช้งานได้จริง และเป็นเทคนิคที่เตรียมง่าย [26,27] และมีรายงานบอกว่าสมบัติต่างๆ ของเซรามิกทางไฟฟ้าที่สังเคราะห์โดยใช้เทคนิคเกลือหลอมเหลว แสดงสมบัติที่ดีเยี่ยม[28,29] ด้วยเหตุผลที่ SFN แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงในช่วงอุณหภูมิที่กว้างและ BT เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก และไดอิเล็กทริกที่มีค่าการสูญเสียที่ต่ำมาก เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุไดอิเล็กทริกตัวอื่นๆ จึงเป็นที่น่าสนใจที่จะผสม SFN กับ BT เข้าด้วยกัน เพื่อปรับปรุงพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของ SFN ในงานวิจัยนี้ สมบัติของเซรามิก SFN-BT ได้ถูกตรวจสอบ เซรามิกได้ถูกประดิษฐ์ขึ้นโดยใช้เทคนิคเกลือหลอมเหลว ซึ่งเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่ใช้อุณหภูมิในระหว่างกระบวนการต่ำ

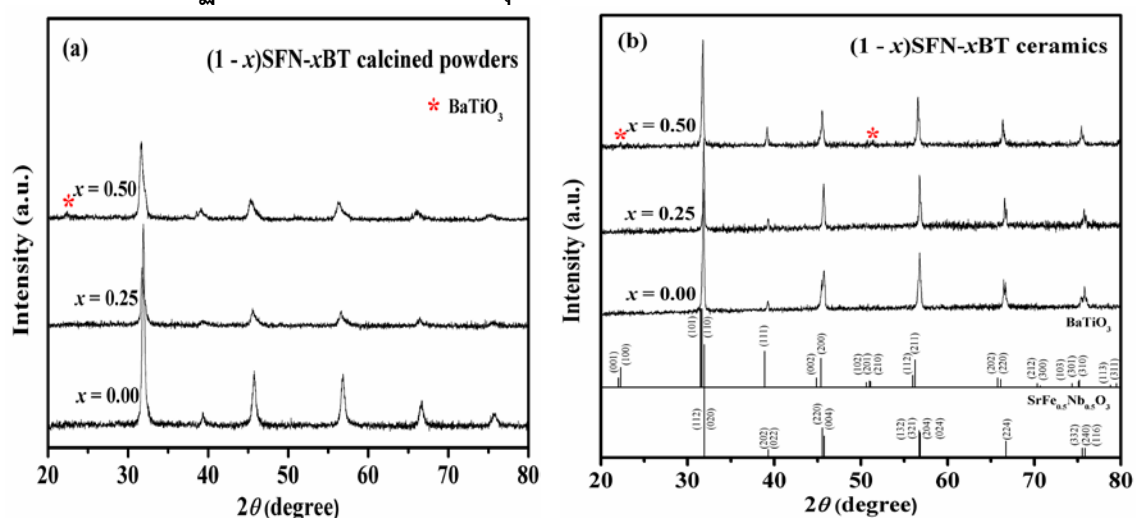
10.2 ขั้นตอนการทดลอง

ในงานวิจัยนี้เซรามิก $(1-x)\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ โดยที่ $x = 0.0$ - 0.5 ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลว โดยนำผงของ SrCO_3 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , BaCO_3 และ TiO_2 มาผสมกันโดยใช้เทคนิคการบดผสมแบบหมุนวนในขวดบดสารด้วยลูกบดเซอร์โคเนียนาน 24 h จากนั้นนำสารไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 12 h และนำสารที่ได้มาผสมกับเกลือ NaCl (99.5%, Fluka) และ KCl (99.5%, Riedel de Haen) ในอัตรา 1:1 โดยการบดด้วยมือเป็นเวลา 30 min จากนั้นนำผงที่ผสมกับเกลือ มาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700-900 °C แห้งเป็นเวลา 3 h โดยใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็น 100 °C/h และอัตราการลดลงของอุณหภูมิเป็น 300 °C/h จากนั้นนำสารที่ผ่านการแคลไซน์มาล้างเอาไอออนของเกลือออกด้วยน้ำร้อน (DI-water) และทำตรวจสอบการคงเหลือของไอออน โดยใช้ AgNO_3

จากนั้นนำสารที่ได้มาผสมกับ PVA ความเข้มข้น 3.0% และอัดให้เป็นเม็ดโดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 cm แล้วนำเม็ดที่อัดขึ้นรูปเสร็จแล้วมาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350 °C เป็นเวลา 3 h ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นและลดลงของอุณหภูมิเช่นเดียวกันกับขั้นตอนแคลไซน์ การเกิดวิฤภาคของสารได้ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) โครงสร้างทางจุลภาคถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิค กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ลักษณะเฉพาะทางไดอิเล็กทริกถูกตรวจสอบโดยใช้เครื่องมือวัด LCR

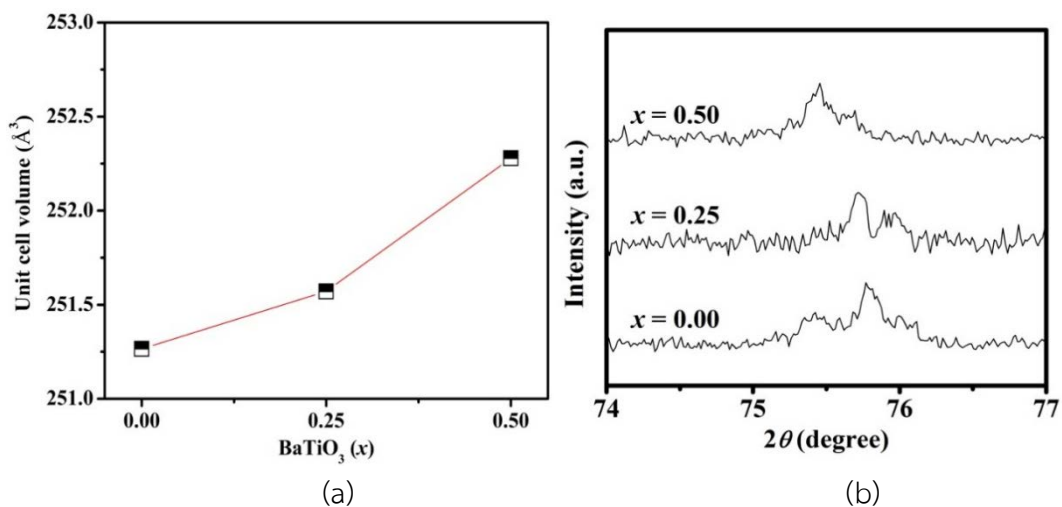
10.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

10.3.1 การเกิดวิฤภาคและโครงสร้างขนาดจุลภาค



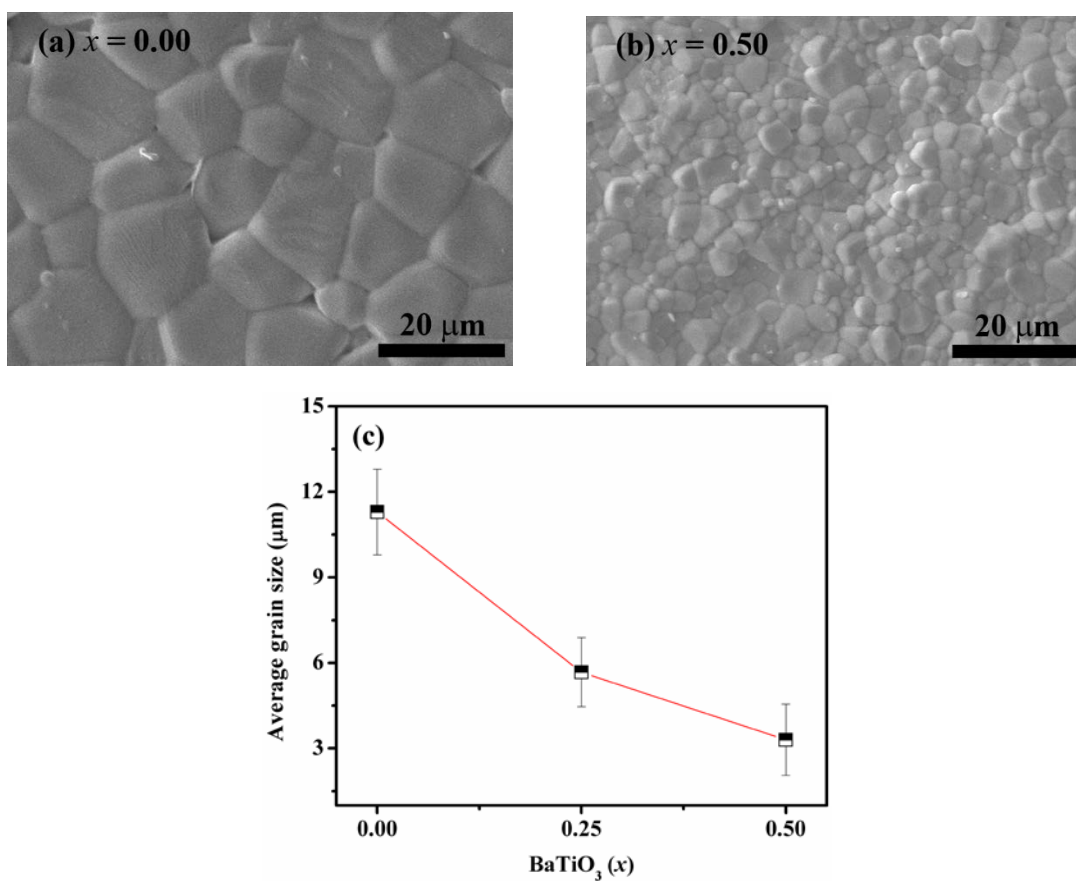
รูปที่ 10.1 แสดงรูปแบบ XRD ของ (1-x)SFN-xBT, (a) ผง (b) เซรามิก

รูปที่ 10.1 (a) แสดงรูปแบบ XRD ผงที่ผ่านการแคลไซน์ของ (1-x)SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃-xBaTiO₃ โดยที่ x = 0.0-0.5 พบว่าทุกตัวอย่างแสดงโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ สำหรับเซรามิก SFN[6] เป็นที่น่าสังเกตว่าโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ได้มาด้วยการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำ (800 °C) เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคแบบดั้งเดิม (ที่เผาที่ 1200 °C)[6] อย่างไรก็ตาม พิกัดของ BT ใน SFN นั้นมีขีดจำกัด ยิ่งไปกว่านั้น รูปแบบ XRD ยังแสดงสามพิกัดหลักที่ 20~75-77° ประกอบด้วยระนาบ (332) (240) และ (116) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเซรามิกมีสมมาตรแบบออร์โธโรมบิก อย่างไรก็ตามสามพิกัดหลักนั้นได้เคลื่อนและรวมตัวกันเมื่อปริมาณ BT สูงขึ้น (ดังแสดงในรูปที่ 10.2) สิ่งนี้แสดงให้เห็นว่าแลตทิซพารามิเตอร์มีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งสอดคล้องกับปริมาตรหน่วยเซลล์ซึ่งคำนวณจากสมมาตรออร์โธโรมบิก พบว่ามีขนาดเพิ่มขึ้นจาก 251.27 ลูกบาศก์อังสตรอม สำหรับตัวอย่าง x = 0.00 ไปเป็น 252.29 ลูกบาศก์อังสตรอม สำหรับตัวอย่าง x = 0.50 (แสดงในรูปที่ 10.2)



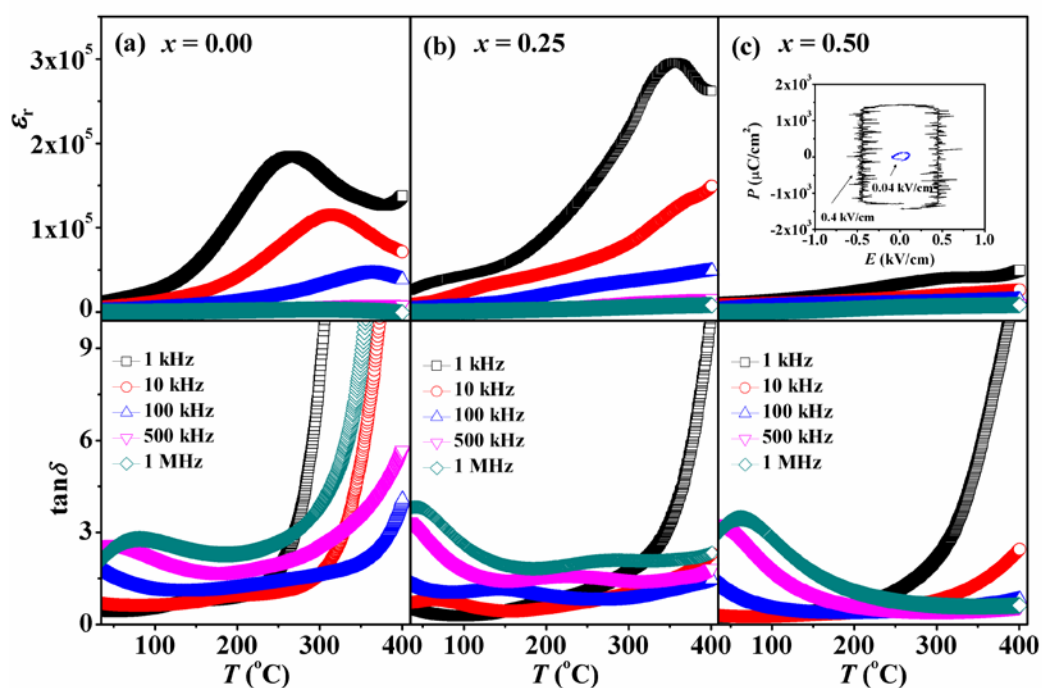
รูปที่ 10.2 (a) ปริมาตรหน่วยเซลล์เทียบกับ BT และ(b) รูปแบบ XRD ของเซรามิกที่มุม $2\theta \sim 74-77^\circ$

รูปที่ 10.3(a, b) แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิก ทุกตัวอย่างแสดงขนาดเกรนที่สม่ำเสมอ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ตัวอย่างที่มี BT ในปริมาณสูง การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคชี้ให้เห็นว่า BT มีผลทำให้ขนาดเกรนลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ค่าเฉลี่ยขนาดของเกรนซึ่งคำนวณจากวิธีตัดขวางเชิงเส้นมีค่าลดลงจาก 11.29 ไมโครเมตรสำหรับตัวอย่าง $x = 0.00$ ไปเป็น 3.30 ไมโครเมตรสำหรับตัวอย่าง $x = 0.5$ (รูปที่ 10.3(c)) สิ่งนี้แสดงให้เห็นว่า BT ยับยั้งการเติบโตของเกรน การขัดขวางการเติบโตของเกรนอาจจะเป็นผลมาจากความเครียดซึ่งเกิดการฟอร์มตัวแบบสารละลายของแข็ง ความเครียดนี้สามารถขัดขวางไม่ให้ขอบเกรนเคลื่อนที่ในระหว่างกระบวนการเผาผนึกซึ่งมีผลทำให้ขนาดเกรนลดลง [30] ยิ่งไปกว่านั้น จากข้อมูลของภูมิภาคแปลกปลอมในตัวอย่างที่ $x = 0.50$ ซึ่งบางทีอาจจะรวมตัวกันที่ขอบเกรน ซึ่งสิ่งนี้จะสามารถยับยั้งการเติบโตของเกรนได้ในขั้นตอนการเผาผนึกได้[31]



รูปที่ 10.3 (a ,b) ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่าง $x = 0.00$ และ $x = 0.50$ ตามลำดับ (c) ขนาดเกรนเฉลี่ยเทียบกับ BT

10.3.2 การศึกษาพฤติกรรมทางไดอิเล็กทริก สมบัติไดอิเล็กทริก

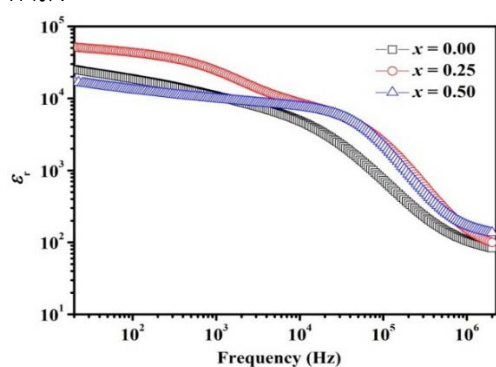


รูปที่ 10.4 แสดง ϵ_r และ $\tan\delta$ เทียบกับอุณหภูมิ

ตารางที่ 10.1 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก (1-x)SFN-xBT เทียบกับไบแอนต์ไดอิเล็กทริกตัวอื่นๆ

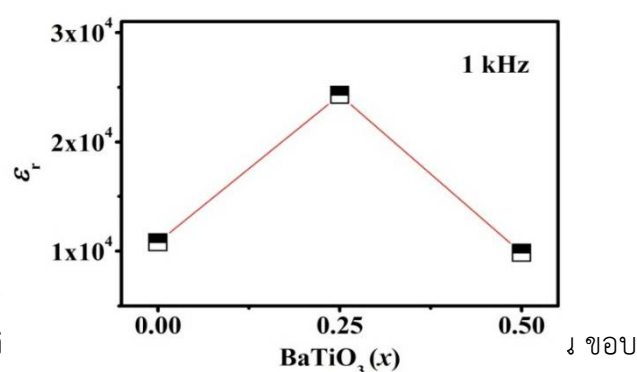
Materials	Sample	RT (10 kHz) 100 °C (10 kHz)					
		ϵ_r	$\tan\delta$	ϵ_r	$\tan\delta$	ϵ_r	$\tan\delta$
SrFe _{0.5} Nb _{0.5} O ₃ -Based	SFN [*]	5.20×10^3	0.7	1.2×10^4	0.6	1.2×10^5	2.2
	0.75SFN - 0.25BT [*]	8.80×10^3	0.6	2.3×10^4	0.6	1.3×10^5	1.4
	SFN [6]	3.0×10^2	0.9	2.0×10^3	2	8.0×10^3	10
	SFN [9]	2.0×10^3	-	2.5×10^3	-	5.0×10^3	-
CaFe _{0.5} Nb _{0.5} O ₃ -Based	CFN [9]	1.0×10^2	-	1.5×10^3	-	2.0×10^3	-
BaFe _{0.5} Nb _{0.5} O ₃ -Based	BFN [9]	4.0×10^3	0.2	5.0×10^3	0.3	1.0×10^4	4
	BFN [12]	2.0×10^3	2.5	1.0×10^4	1.0	3.0×10^4	1.5
	BFN [36]	7.0×10^3	0.4	1.0×10^4	0.6	1.5×10^4	-
	BFN [49]	5.0×10^3	-	7.0×10^3	-	2.3×10^4	-
BaFe _{0.5} Ta _{0.5} O ₃ -Based	BFT [43]	1.0×10^4	0.5	2.5×10^4	1.1	1.0×10^5	2.5
	BFT-Al [48]	9.0×10^3	0.2	2.0×10^4	0.7	4.0×10^5	5

รูปที่ 10.4 แสดงกราฟสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของ BT ที่ความเข้มข้นต่างๆ สำหรับตัวอย่าง $x = 0.00$ กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิที่ความถี่ 1 kHz แสดงพีกที่อุณหภูมิประมาณ 265°C ด้วยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง 185000 สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.25$ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเป็น 296000 (1 kHz) และ 130000 (10 kHz) ที่อุณหภูมิ 350°C และ 360°C ตามลำดับซึ่งสูงที่สุดเมื่อเทียบกับตัวอย่างตัวอื่นๆ ในกรณีของตัวอย่าง $x = 0.50$ เส้นกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นโดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ความถี่สูงๆ สิ่งนี้ชี้ให้เห็นว่าตัวอย่างที่ $x = 0.50$ มีค่าที่ไดอิเล็กทริกที่มีความเสถียรต่ออุณหภูมิสูง อย่างไรก็ตามเส้นกราฟไดอิเล็กทริกของตัวอย่งนี้ มีค่าต่ำสุดเมื่อเทียบกับเซรามิกตัวอื่นๆ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวอย่าง $x = 0.50$ ยังคงมีค่าสูงอยู่ (41200 (1 kHz) ที่อุณหภูมิ 340°C สำหรับวัสดุไดอิเล็กทริก [9,10,32] (สมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุเจแอนต์ไดอิเล็กทริกบางตัวที่น่าสนใจได้ถูกรายงานไว้ในตารางที่ 10.1) และเป็นที่สังเกตว่าเซรามิกทุกตัวแสดงการกระจายตัวต่อความถี่สูงมาก พฤติกรรมนี้คล้ายกับพฤติกรรมรีแลกเซอร์ซึ่งจะพบได้ในวัสดุพวกรีแลกเซอร์[33] เพื่อยืนยันข้อสันนิษฐานนี้ได้ทำการวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและไดวงวนฮิสเตอร์ซิส สำหรับวงวนฮิสเตอร์ซิสที่อุณหภูมิห้องของตัวอย่าง $x = 0.50$ แสดงในรูปที่ 10.4(c) วงวนฮิสเตอร์ซิสได้มาจากการวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกแต่ละตัว พบว่าแสดงวงวนฮิสเตอร์ซิสที่เป็นแบบตัวเก็บประจุแบบสูญเสีย ดังนั้นพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิกเหล่านี้จึงไม่เหมือนกันกับพฤติกรรมของรีแลกเซอร์ที่เป็นมาตรฐาน[34,35] กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของ BT ที่ความเข้มข้นต่างๆ แสดงในรูปที่ 10.4 กราฟการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกแสดงการขึ้นกับความถี่ที่มีลักษณะเฉพาะตัว ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณความเข้มข้นของ BT เพิ่มขึ้น พฤติกรรมนี้อาจจะเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงในโครงสร้างขนาดจุลภาคภายหลังจากการเจือ ยิ่งไปกว่านั้นการแยกวัฏภาคของ BT อาจจะเป็นผลให้ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีค่าต่ำลงเพราะว่าค่าการสูญเสีย โดยทั่วไปของ BT มีค่าต่ำมากเมื่อเทียบกับของ SFN ผลลัพธ์เหล่านี้สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงในกระบวนการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสาร ซึ่งหลังจากการเติม BT แล้วจะมีส่วนทำให้การนำไฟฟ้าลดต่ำลง



(a)

รูปที่ 10.5 (a) แสดง ϵ_r เทียบกับความ
ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงที่สุดได้ในงานวิ

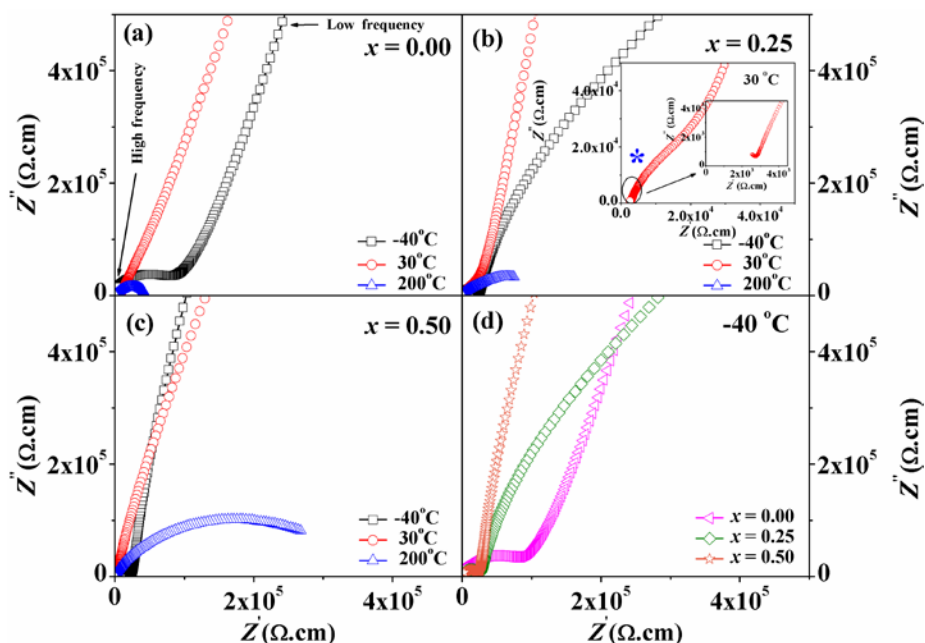


รูป ขอบ

เกรน และอิเล็กโทรด [36] เพื่อตรวจสอบความเบบเบบแทน ที่พบที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก BT แสดงให้เห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกทุกตัวแสดงการขึ้นกับความถี่และมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น พฤติกรรมนี้คล้ายกับการค้นพบของ Liu และคณะ [6] ในที่นี้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 1 kHz

สำหรับอุณหภูมิห้องมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 10800 สำหรับตัวอย่าง $x = 0.00$ ไปเป็น 24300 สำหรับตัวอย่าง $x = 0.25$ และลดลงเป็น 9800 สำหรับตัวอย่าง $x = 0.50$ นอกจากนั้น เซรามิกทุกตัวแสดงลำดับส่วนของเส้นโค้งไดอิเล็กทริก ซึ่งตัวอย่างที่ $x = 0.00$ และ $x = 0.50$ แสดงเส้นโค้งไดอิเล็กทริกเป็นสองส่วน ในขณะที่ $x = 0.25$ แสดงกราฟไดอิเล็กทริกเป็นสามส่วน ข้อมูลที่พบชี้ให้เห็นว่าเซรามิกมีการนำไฟฟ้าแต่ละบริเวณที่แตกต่างกันและพฤติกรรมไดอิเล็กทริกจากการนำไฟฟ้าเหล่านั้นมีความสัมพันธ์กับการตอบสนองทางไฟฟ้าของเกรน ขอบเกรนและอิเล็กโทรด [36]

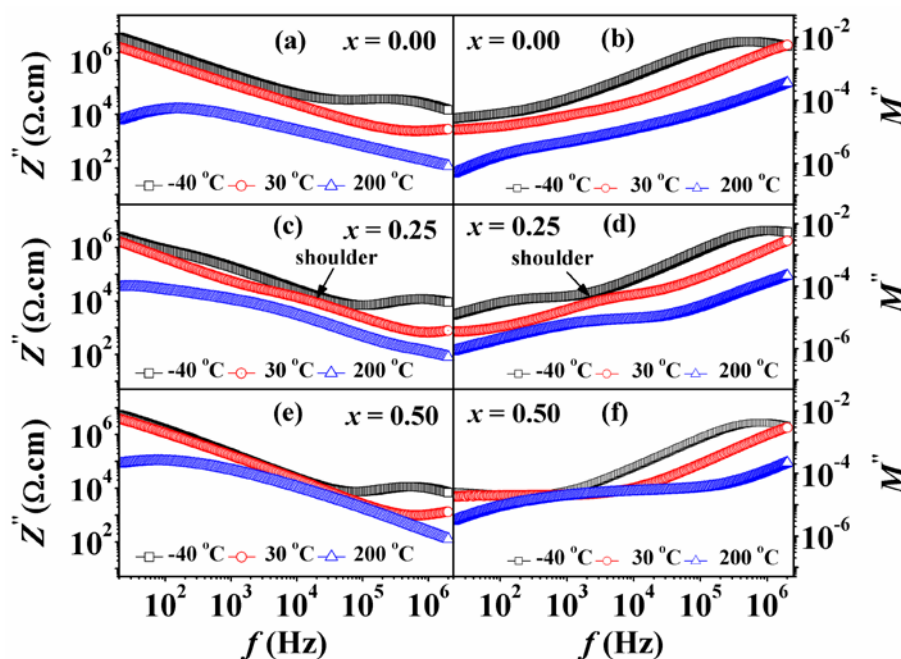
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อน



รูปที่ 10.6 (a-c) กราฟ Z'' ของเซรามิก $(1-x)\text{SFN}-x\text{BT}$ ที่อุณหภูมิต่างๆ และ (d) กราฟ Z'' เปรียบเทียบกันของเซรามิกแต่ละตัวที่อุณหภูมิ -40°C

เพื่อการวิเคราะห์ที่ลึกซึ้งของพฤติกรรมไดอิเล็กทริก เทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อนได้ถูกนำมาใช้ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 10.6 ซึ่งเทคนิคสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อนนี้ถูกนำมาใช้บ่อยครั้งในการวิเคราะห์การตอบสนองของเกรนและขอบเกรนในเซรามิกต่างๆ ซึ่งมีความสัมพันธ์กับกลไกการไหลไรซ์แบบแมกเวลล์-วากเนอร์ กลไกนี้บ่อยครั้งสัมพันธ์กับการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกันของบริเวณต่างๆ ซึ่งเป็นผลมาจากความแตกต่างของลำดับชั้นเฟอร์มิระหว่างบริเวณต่างๆ ที่มีการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน[37] ซึ่งมันได้มีการเสนอไว้แล้วในงานวิจัยก่อนหน้านี้ว่า พฤติกรรมไดอิเล็กทริก [37,38] ของเซรามิกมีความสัมพันธ์กับการตอบสนองทางไฟฟ้าของเกรน ขอบเกรน และอิเล็กโทรดซึ่งสามารถพิสูจน์ได้โดยใช้วงจรสมมูลอย่างง่าย เช่น การต่อวงจรขนานของตัวต้านทานกับ ตัวเก็บประจุจำนวน 3 คู่แล้วนำมาต่อวงจรอนุกรมกันผลของการต่อวงจรแบบนี้จะทำให้เกิดเส้นโค้งสามส่วนในกราฟของ Z'' กราฟของ Z'' สำหรับเซรามิกทุกตัวอย่าง แสดงในรูปที่ 10.6 สำหรับตัวอย่าง $x = 0.00$ และ $x = 0.50$ เส้นกราฟ Z'' แต่ละตัวอย่างแสดงวงเส้นโค้งสองส่วนที่ความถี่ต่ำและความถี่สูง อย่างไรก็ตามพบว่าเพียงวงเส้นโค้งเดียวที่อุณหภูมิสูง (เช่น 200°C) ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากขีดจำกัดของการวัดเส้นโค้งวงขนาดเล็ก ที่ความถี่สูงสัมพันธ์กับการตอบสนองของเกรน และเส้นโค้งขนาดใหญ่ที่ความถี่ต่ำสัมพันธ์กับ

การตอบสนองของขอบเกรน [39] ซึ่งสังเกตได้ว่าเส้นผ่าศูนย์กลางของเส้นโค้งที่ความถี่สูงน้อยกว่าเส้นโค้งที่ความถี่ต่ำ บ่งบอกถึงความต้านทานของเกรน (R_g) น้อยกว่าความต้านทานของขอบเกรน (R_{gb}) ยิ่งไปกว่านั้นเส้นผ่าศูนย์กลางของวงทั้งคู่ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งหมายความว่าความต้านทานของเกรนกับขอบเกรน ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสำหรับตัวอย่าง $x = 0.25$ ส่วนของเส้นโค้งที่พบที่ความถี่ต่ำและความถี่สูงยังคงมีอยู่ และยังพบเส้นโค้งเพิ่มที่ความถี่ตรงกลาง (ระบุด้วยเครื่องหมาย * ภายในรูปที่ 10.6(b)) เส้นโค้งนี้ยังซ้อนทับกับเส้นโค้งที่ความถี่ต่ำ(ตัวอย่างเช่นที่ $30\text{ }^{\circ}\text{C}$) สำหรับในกรณีนี้ ที่ความถี่ต่ำและความถี่สูงจะหมายถึงการตอบสนองของเกรนและอิเล็กโทรดตามลำดับ ขณะเดียวกันเส้นโค้งที่ความถี่กลางจะหมายถึงการตอบสนองของขอบเกรน



รูปที่ 10.7 กราฟ Z'' และ M'' เทียบกับความถี่ของเซรามิก $(1-x)\text{SFN}-x\text{BT}$ ที่อุณหภูมิต่างๆ

เพื่อที่จะอธิบายลักษณะพฤติกรรมการนำไฟฟ้าของแต่ละการตอบสนองทางไฟฟ้า ส่วนจินตภาพของความต้านทาน (Z'') และส่วนจินตภาพของโมดูลัสทางไฟฟ้า (M'') จะถูกนำมาเขียนกราฟซึ่งแสดงในรูปที่ 10.7 สำหรับตัวอย่าง $x = 0.00$ และ $x = 0.50$ พิกที่ความถี่ต่ำและความถี่สูงสังเกตได้อย่างชัดเจนที่อุณหภูมิต่ำและสูงตามลำดับ เป็นที่น่าสังเกตว่าแต่ละพิกขยับไปที่ความถี่สูงกว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเมื่อพิจารณาไปพร้อมกับ ข้อมูลจากกราฟ Z^* (รูปที่ 10.6(a, c)) พิกที่ความถี่สูงและความถี่ต่ำมีความสัมพันธ์กับการตอบสนองของเกรน และขอบเกรนตามลำดับ สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.25$ กราฟของ Z'' และ M'' แสดงพิกที่ความถี่ต่ำและความถี่สูงอย่างไรก็ตาม กราฟของ Z'' และ M'' แสดงพิกที่ความถี่กลางอีกด้วย ดังนั้นพิกที่ความถี่สูง กลาง และต่ำ จึงหมายถึงการตอบสนองของเกรน ขอบเกรนและอิเล็กโทรดตามลำดับ ผลลัพธ์เหล่านี้ยืนยันว่าเซรามิกมีการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน

พลังงานกระตุ้นของแต่ละการตอบสนองต่อการนำไฟฟ้าของ เกรน ขอบเกรน และอิเล็กโทรด หาได้จากสมการดังนี้[40]

$$\sigma = R^{-1} \quad (10.1)$$

และ

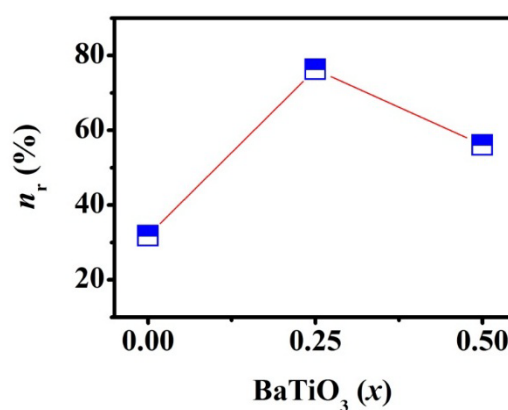
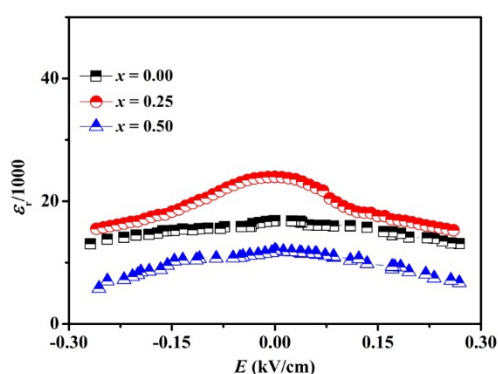
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (10.2)$$

ซึ่ง σ คือ ค่าการนำไฟฟ้า และ ค่า R หาได้จากกราฟ Z'' [41] การเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1/R)$ กับ $1/T$ จากสมการที่ 10.2 โดยความชันสามารถคำนวณหาพลังงานกระตุ้นของแต่ละการนำได้ ค่าพลังงานกระตุ้นของกันนำไฟฟ้าแต่ละส่วนถูกรวมไว้ดังแสดงในตารางที่ 10.2 ค่าพลังงานกระตุ้นการนำไฟฟ้าของเกรนมีค่าอยู่ในช่วง 0.18-0.22 eV ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ถูกรายงานไว้ก่อนหน้านี้ [38,42] โดยพลังงานกระตุ้นนี้มีความสัมพันธ์กับกลไกของการกระโดดข้ามชั้นของ polaron [12] ค่าพลังงานกระตุ้นของขอบเกรนมีค่าอยู่ในช่วง 0.64-0.70 eV ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ถูกรายงานไว้แล้วก่อนหน้านี้ [38,43] และค่าพลังงานกระตุ้นของอิเล็กโทรดมีค่าเป็น 0.85 eV ซึ่งใกล้เคียงกับค่าพลังงานกระตุ้นของอิเล็กโทรดที่ถูกรายงานไว้ว่ามีค่าอยู่ในช่วง 0.80-0.10 eV [6,9,44] จากข้อมูลที่ได้มา พฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ถูกศึกษาสามารถอธิบายโดยใช้กลไกการโพลาริซ แบบแมกเวลล์-วากเนอร์ ด้วยเหตุที่ว่าเซรามิกแสดงการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน สำหรับตัวอย่าง $x = 0.00$ และ $x = 0.50$ นั้น พฤติกรรมการนำไฟฟ้าเกี่ยวข้องกับการตอบสนองของสองส่วนคือ การตอบสนองของเกรน และขอบเกรน สำหรับตัวอย่าง $x = 0.25$ พบว่ามีการตอบสนองอยู่สามส่วนที่มีอิทธิพลต่อพฤติกรรมไดอิเล็กทริก ประกอบด้วย การตอบสนองของเกรน ขอบเกรนและอิเล็กโทรด โดยเฉพาะการตอบสนองของอิเล็กโทรดมีอิทธิพลอย่างมากต่อพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิก ดังนั้นจึงทำให้ตัวอย่าง $x = 0.25$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมาก สำหรับตัวอย่าง $x = 0.50$ แสดงการแยกวัฏภาคของ BT ซึ่งถูกตรวจพบในข้อมูล XRD ซึ่งอาจจะเป็นเหตุผลที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลง มากไปกว่านั้นส่วนประกอบที่แตกต่างกัน อาจเกิดขึ้นในตัวอย่าง $x = 0.50$ ซึ่งสิ่งนี้อาจมีผลต่อพฤติกรรมไดอิเล็กทริกก็เป็นได้

ตารางที่ 10.2 พลังงานกระตุ้นของเกรน ขอบเกรนและอิเล็กโทรดของเซรามิก $(1-x)\text{SFN}-x\text{BT}$

x	Activation Energy (eV)		
	Bulk grain	Grain boundary	Electrode
0.00	0.22	0.70	-
0.25	0.19	0.66	0.85
0.50	0.18	0.64	-

ความสามารถในการปรับเปลี่ยนทางไดอิเล็กทริก



(a)

(b)

รูปที่ 10.8 (a) ε_r เทียบกับสนามไฟฟ้าของเซรามิก (1-x)SFN-xBT ที่อุณหภูมิห้อง และ(b) ค่า n_r เทียบกับปริมาณ BT

เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะความสามารถในการปรับเปลี่ยนทางไดอิเล็กทริก ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะถูกวัดภายใต้การให้สนามไฟฟ้า รูปที่ 10.8 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับสนามไฟฟ้าของเซรามิกที่ความเข้มข้นของ BT ในปริมาณต่างๆ โดยทั่วไปแล้วค่าความสามารถในการปรับเปลี่ยนนี้สามารถคำนวณได้จากสมการ ดังนี้ [45]

$$n_r(\%) = ((\varepsilon_r(0) - \varepsilon_r(E)) / \varepsilon_r(0)) * 100 \quad (10.3)$$

ซึ่ง $\varepsilon_r(0)$ คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในกรณีไม่มีสนามไฟฟ้า และ $\varepsilon_r(E)$ คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในกรณีที่ให้ สนามไฟฟ้า ในงานวิจัยนี้ ค่าความสามารถในการปรับเปลี่ยนทางไฟฟ้าถูกวัดภายใต้สนามไฟฟ้า 0-26 kV/cm ในรูปที่ 10.8 แสดงค่า n_r ของเซรามิกที่อุณหภูมิห้อง ค่า n_r ของเซรามิกเพิ่มขึ้นจาก 31.76% สำหรับตัวอย่าง $x = 0.00$ ไปเป็น 76.32% สำหรับตัวอย่าง $x = 0.25$ และลดลงเป็น 43.90% สำหรับตัวอย่าง $x = 0.50$ ซึ่งเคยมีรายงานไว้ว่า การเปลี่ยนแปลงในค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอาจจะเป็นเพราะแนวเบริเออร์แบบขดตักี่รอยของ อิเล็กโทรด[46,47] ดังนั้นความสามารถในการปรับเปลี่ยนที่สูงที่วัดได้ในตัวอย่าง $x = 0.25$ อาจจะสัมพันธ์กับ อิทธิพลของรอยต่อของอิเล็กโทรดกับเซรามิก และที่เซรามิกถูกศึกษานี้ อาจจะนำไปใช้ในอุปกรณ์ที่มีความ สามารถในการปรับเปลี่ยนได้

10.4 สรุป

ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบเกลือหลอมเหลว ผงที่บริสุทธิ์ของ (1-x)SFN-xBT โดยที่ $x < 0.5$ ได้มาโดย ใช้อุณหภูมิการแคลไซน์ที่ต่ำ เซรามิก (1-x)SFN-xBT ถูกประดิษฐ์จากผงที่ผ่านการแคลไซน์อุณหภูมิ 800 °C ขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าลดลงเมื่อปริมาณ BT สูงขึ้น การวัดทางไดอิเล็กทริกแสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่ $x = 0.25$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุดเซรามิกยังแสดงการกระจายตัวของไดอิเล็กทริกต่อความถี่โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ตัวอย่างที่ $x < 0.5$ พฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิกสามารถอธิบายได้โดยใช้กลไกการโพลาไรซ์ แบบแมกเวลล์-วากเนอร์ ยิ่งไปกว่านั้นเซรามิก $x = 0.25$ แสดงค่าความสามารถในการปรับเปลี่ยนทางไฟฟ้า สัมพัทธ์สูงที่สุด

10.5 เอกสารอ้างอิง

1. I. M. Reaney, J. Petzelt, V. V. Voitsekhovskii, F. Chu, N. Setter, J. Appl. Phys. 76 (1994) 2086-2092.
2. K. Prasad, K. P. Chandra, S. Bhagat, S. N. Choudhary, A. R.Kulkarni, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 190-196.
3. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, L. Jastrabik, J. Appl. Phys. 93 (2003) 4130-4136.

4. L. B. Kong, Z. W. Li, L. Liu, R. Huang, M. Abshinova, Z. H. Yang, C. B. Tang, P. K. Tan, C. R. Deng, S. Matitsine, *Int. Mater. Rev.* 58 (2013) 203-259.
5. X. Yin, L. Kong, L. Zhang, L. Cheng, N. Travitzky, P. Greil, *Int. Mater. Rev.* 59 (2014) 326-355.
6. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, L. Li, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 192905.
7. S. Saha, T. P. Sinha, *Appl. Phys. Lett.* **99** (2006) 014109.
8. S. Saha, T. P. Sinha, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 134103.
9. S. Ke, H. Fan, H. Huang, *J Electroceram.* 22 (2009) 252-256.
10. K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, N. M. Masaki, *J. Solid State Chem.* 154 (2000) 591-597.
11. W. H. Jung, J. H. Lee, J. H. Sohn, H. D. Nam, S. H. Cho, *Mater. Lett.* 56 (2002) 334-338.
12. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang and T. Tunkasiri, *Curr. App. Phys.* 10 (2010) 21-25.
13. C. C. Wang, Y. J. Yan, L. W. Zhang, M. Y. Cui, G. L. Xie, B. S. Cao, *Scr. Mater.* 54 (2006) 1501-1504.
14. M. T. Benlahrache, N. Benhamla, S. Achour, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1493-1496.
15. T. Yoshimura, N. Fujimura, T. Ito, *J. Cryst. Growth.* 174 (1997) 790-795.
16. L. Zhang, W. Liu, W. Chen, X. Ren, J. Sun, E. A. Gurdal, S. O. Ural, K. Uchino, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 242903.
17. S. G. Lee, C. I. Kim, B. C. Kim, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 157-162.
18. H. Zhang, X. Deng, T. Li, W. Zhang, R. Chen, W. Tian, J. Li, X. Wang, L. Li, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 162913.
19. N. Raengthon, V. J. DeRose, G. L. Brennecke, D. P. Cann, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 112904.
20. P. Jarupoom, G. Rujijanagul, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 027018.
21. D. Xue, Y. Zhou, H. Bao, J. Gao, C. Zhou, X. Ren, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 122901.
22. C. C. Huang, D. P. Cann, X. Tan, N. Vittayakorn, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 044103.
23. X. Yan, W. Ren, X. Wu, P. Shi, X. Yao, *J. Alloy. Compd.* 508 (2010) 129-132.
24. Y. Zhou, M. Guo, C. Zhang, M. Zhang, *Ceram. Int.* 35 (2009) 3253-3258.
25. F. Bortolani, R. A. Dorey, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2073-2079.
26. H. Ge, Y. Hou, J. Yang, M. Zhu, H. Wang, H. Yan, *Powder Technology.* 246 (2013) 144-147.
27. W. Chen, S. Kume, K. Watari, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3238-3240.
28. Y. Li, J. Wang, R. Liao, D. Huang, X. Jiang, *J. Alloys Compd.* 496 (2010) 282-286.
29. N. Tawichai, W. Sittiyot, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri, G. Rujijanagul, *Ceram. Int.* 38S (2012) S121-S124.

30. J. C. Shaw, K. S. Liu, I. N. Lin, J. Mater. Sci. 28 (1993) 5534-5539.
31. N. K. Singh, P. Kumar, R. Rai, J. Alloys Compd. 509 (2011) 2957-2963.
32. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, L. Li, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 262904.
33. A. J. Moulson, J. M. Herbert, John Wiley & son, England, 2003.
34. R. Pirc, Z. Kutnjak, Phys. Rev. B 89 (2014) 184110.
35. Z. Wang, X. M. Chen, Solid. State. Commun. 151 (2011) 708-711.
36. C. Y. Chung, Y. H. Chang, G. J. Chen, Y. L. Chai, J. Cryts. Growth. 284 (2005) 100-107.
37. M. Li, D. C. Sinclair, A. R. West, J. Appl. Phys. 109 (2011) 084106.
38. M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, J. Appl. Phys. 98 (2005) 084101.
39. M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, J. Appl. Phys. 105 (2009) 114109.
40. F. D. Morrison, D. C. Sinclair, A. R. West, J. Appl. Phys. 86 (1999) 6355-6366.
41. M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, A. R. West, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 232903.
42. A. Feteira, D. C. Sinclair, M. T. Lanagan, J. Appl. Phys. 101 (2007) 064110.
43. Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu, X. Q. Liu, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 102905.
44. Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu, X. Q. Liu, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 022904.
45. J. Venkatesh, V. Sherman, N. Setter, J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 3397-3404.
46. C. H. Li, X. Q. Zhang, Z. H. Cheng, Y. Sun, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 182903.
47. N. Biřkup, A. d. Andr s, J. L. Martinez, C. Perca, Phys. Rev. B 72 (2005) 024115.
48. Z. Wang, X. M. Chen, X. Q. Liu, J. Appl. Phys. 105 (2009) 034114.
49. N. Charoenthai, R. Traiphol, G. Rujijanagul, Mater. Lett. 62 (2008) 4446-4448.

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 10)

11. การสำรวจสมบัติไดอิเล็กทริกค่าสูงมากของเซรามิก $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว

11.1 บทนำ

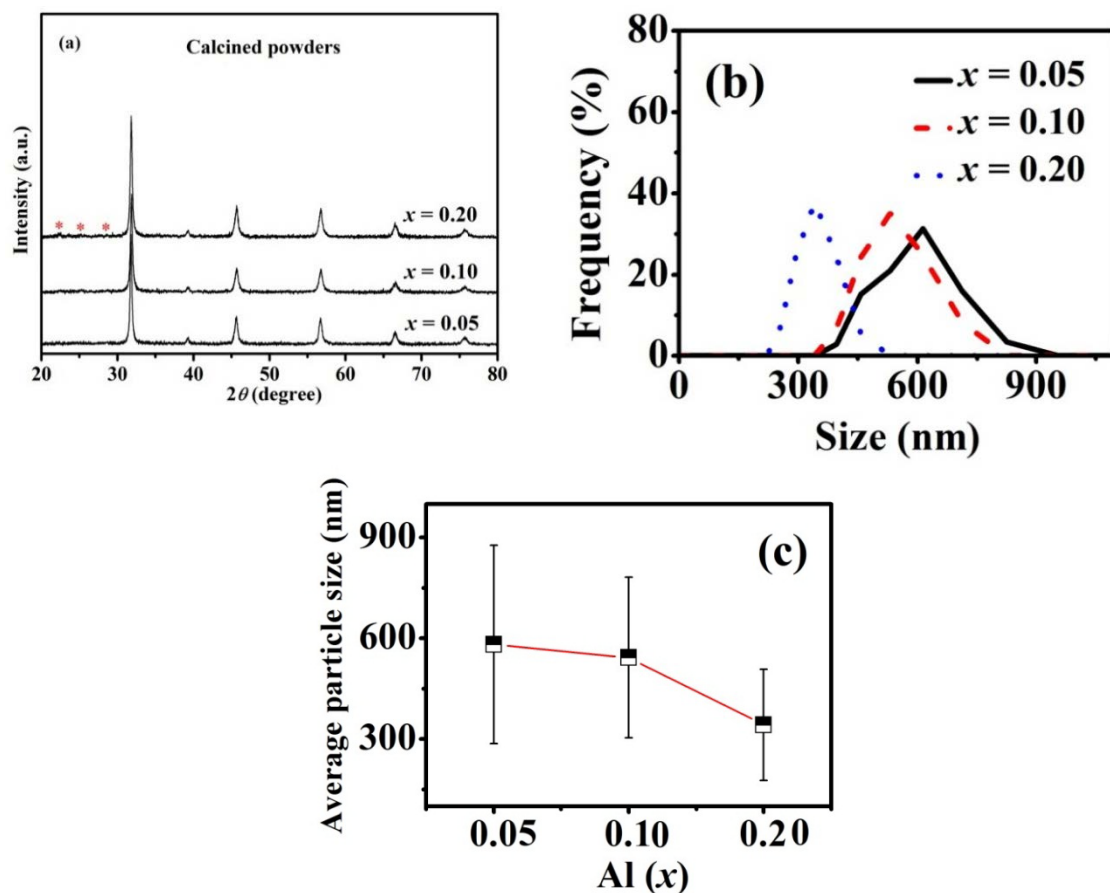
เมื่อเร็วๆ นี้ วัสดุเจแอนต์ไดอิเล็กทริกได้ถูกกล่าวถึงมากที่สุดเพราะว่ามันมีศักยภาพที่จะนำไปใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็ก[1-4] สมบัติต่างๆ ของวัสดุเจแอนต์ไดอิเล็กทริกได้ถูกพิสูจน์[5,6] หนึ่งในวัสดุเจแอนต์ไดอิเล็กทริกคือ $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (SFN) SFN แสดงสมมาตรผลึกแบบออร์โธโรมบิกด้วยกลุ่ม Pbnm(62) ที่อุณหภูมิห้อง[6-9] ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุนี้มีค่าตั้งแต่ 1000-100000 ตลอดช่วงของอุณหภูมิที่กว้างมาก[6-9] เซรามิก SFN ยังแสดงการกระจายตัวต่อความถี่เป็นอย่างดี ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยการโพลาไรซ์แบบแมกเวลล์-วากเนอร์[6,8,9] SFN และเจแอนต์ไดอิเล็กทริกตัวอื่นๆ บ่อยครั้งถูกเตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้มีการให้อุณหภูมิสูงในกระบวนการผลิต ยกตัวอย่างการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง[8,9] โดยทั่วไปแล้วกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิสูงจะทำให้มีอนุภาคหยาบและจับตัวกันเป็นก้อน ส่งผลให้เซรามิกมีการแสดงสมบัติไม่ดี และเมื่อเร็วๆ นี้ได้มีรายงานว่า การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคเกลือหลอมเหลวใช้อุณหภูมิต่ำในกระบวนการผลิต และทำให้เซรามิกมีสมบัติที่ดี การสังเคราะห์ด้วยเกลือหลอมเหลวยังเป็นวิธีที่ง่ายใช้ได้จริงสำหรับผลิตเซรามิกทางไฟฟ้าต่างๆ ขณะที่การสังเคราะห์ทางเคมีอื่นๆ เช่นโซลเจล ไฮโดรเทอร์มอล และอื่นๆ มีต้นทุนในการผลิต

สูง[10,11] ดังนั้นเทคนิคเกลือหลอมเหลวจึงเป็นที่น่าสนใจสำหรับนำไปสังเคราะห์เซรามิกโจแอนต์ไดอิเล็กทริก และเซรามิกทางไฟฟ้าตัวอื่นๆ ถึงแม้ว่าเซรามิก SFN แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงแต่ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของมันยังสูงอยู่เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุโจแอนต์ไดอิเล็กทริกตัวอื่นๆ[12,13] จึงทำให้มันไม่เหมาะสมกับการนำไปใช้ใอุปกรณ์ อิเล็กทรอนิกส์ นอกจากนี้มีรายงานไว้ว่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบที่มี Fe เป็นส่วนผสมมีความสัมพันธ์กับกลไกการเกิด polaron ซึ่งสัมพันธ์กับการมีอยู่ของ Fe^{2+}/Fe^{3+} ในโครงสร้างผลึกของสารประกอบเหล่านั้น[1,2] เพื่อลดค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก SFN ประจุ นำจะมีการเจืออะตอมเดี่ยว (เช่น Al^{3+}) จะที่จะถูกนำเข้าไปใน B-site ของโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ของ SFN พบว่าสมบัติต่างๆของ SFN ที่ถูกเจือด้วย Al ยังไม่มีการตรวจสอบ (ที่เราทราบ) ดังนั้นในงานวิจัยนี้ สมบัติของ SFN เจือด้วย Al ได้ถูกตรวจสอบ นอกจากนี้เพื่อเป็นการลดอุณหภูมิในกระบวนการผลิต เซรามิกที่ทำการศึกษาจะถูกสังเคราะห์ด้วยเทคนิคเกลือหลอมเหลว

11.2 ขั้นตอนการทดลอง

$Sr(Fe_{1-x}Al_x)_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (SFAN, $x = 0.05, 0.10$ และ 0.20) ถูกสังเคราะห์ผ่านกระบวนการเกลือหลอมเหลว โดยผงของสาร $SrCO_3$, Fe_2O_3 , Nb_2O_5 และ Al_2O_3 ถูกผสมเข้าด้วยกันโดยใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวกลางและบดผสมโดยใช้ลูกบดเซอร์โคเนียเป็นตัวบดเป็นเวลา 24 h จากนั้นเกลือ NaCl และ KCl ถูกผสมเข้าด้วยกันในอัตรา 1 ต่อ 1 ของโมล หลังจากนั้นสารตั้งต้นและเกลือถูกผสมเข้าด้วยกันในอัตรา 1 ต่อ 1 ของน้ำหนัก สารตั้งต้นที่ผ่านการผสมกับเกลือแล้วจะถูกเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 700-900 °C เป็นเวลา 3 h ผงที่ผ่านการแคลไซน์ถูกนำมาล้างเอาไอออนของเกลือออกด้วยน้ำ DI จากนั้นทดสอบการคงเหลือของไอออนด้วย $AgNO_3$ ผงที่ผ่านการตรวจสอบการคงเหลือของไอออนเสร็จแล้วถูกนำมาผสมกับ PVA (3%) และอัดเม็ดขึ้นรูป จากนั้นนำเม็ดดังกล่าวไปเผาผนึกที่อุณหภูมิตั้งแต่ 1300-1400 °C เป็นเวลา 3 h สำหรับการเกิดวัฏภาคของสารจะถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) โครงสร้างขนาดจุลภาคถูกตรวจ สอบโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ลักษณะเฉพาะทางไดอิเล็กทริกถูกวัดโดยใช้เครื่อง LCR

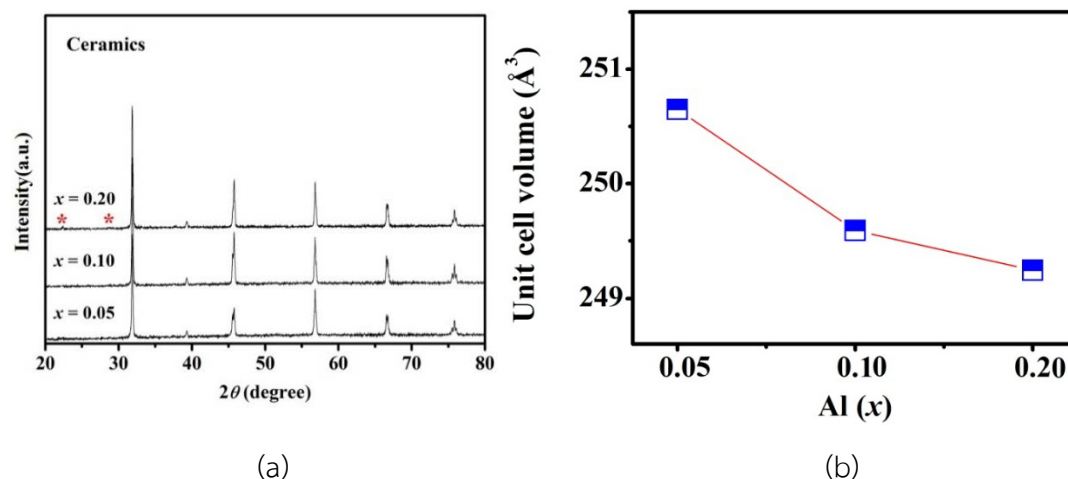
11.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง



รูปที่ 11.1 (a) รูปแบบ XRD ผงของ SFAN (b) การกระจายตัวของขนาดอนุภาค (c) ขนาดอนุภาคและช่วงของขนาดอนุภาคเทียบกับ x

รูปที่ 11.1(a) แสดงรูปแบบ XRD (ที่อุณหภูมิห้อง) ของผงที่ถูกแคลไซน์โดยใช้อุณหภูมิ 800°C ผลการ XRD ชี้ให้เห็นว่าทุกตัวอย่างแสดงโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์บริสุทธิ์ ยกเว้นตัวอย่างที่ $x > 0.10$ พบพีกแปลกปลอมที่มุม $2\theta \sim 22.521^\circ$ และ 28.511° ซึ่งถูกระบุว่าเป็นพีกของ AlFeO_3 (ตรงกับไฟล์ ICSD หมายเลข 00-018-0633) นอกจากนี้แล้ว พีกแปลกปลอมที่มุม $2\theta \sim 25.57^\circ$ ถูกระบุว่าเป็นพีกของ Al_2O_3 (ตรงกับไฟล์ ICSD หมายเลข 00-061-1296) การเกิดขึ้นของวัฏภาคแปลกปลอมนี้ในตัวอย่างที่ $x = 0.20$ แสดงให้เห็นว่าความสามารถในการละลายของ Al เข้าไปใน SFN ทำได้น้อยมาก นอกจากนี้การใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งนั้นใช้อุณหภูมิสูงกว่าจะทำให้ SFN มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ (1200°C) [8,9] ดังนั้นการสังเคราะห์แบบเกลือหลอมเหลวช่วยลดอุณหภูมิแคลไซน์อย่างน้อย 400°C สำหรับการกระจายตัวของอนุภาคของผงยังถูกตรวจสอบด้วยเทคนิควัดทางการกระเจิงของแสงเลเซอร์ รูปที่ 11.1(b) ซึ่งแสดงการกระจายตัวของอนุภาคของผงที่ผ่านการแคลไซน์ มันเห็นได้อย่างชัดเจนว่าการกระจายตัวของอนุภาคแสดงการกระจายตัวแบบอัสระ ซึ่งสังเกตได้จากการที่มันไม่จับตัวกันเป็นก้อน นอกจากนี้แล้ว การเจือด้วย Al ยังช่วยทำให้ขนาดอนุภาคลดลง จากการสังเกตขนาดของอนุภาคแสดงในรูปที่ 11.1(c) พบว่าขนาดของอนุภาคน้อยลงและช่วงของขนาดอนุภาคลดลงจาก 582 nm และ 342-916

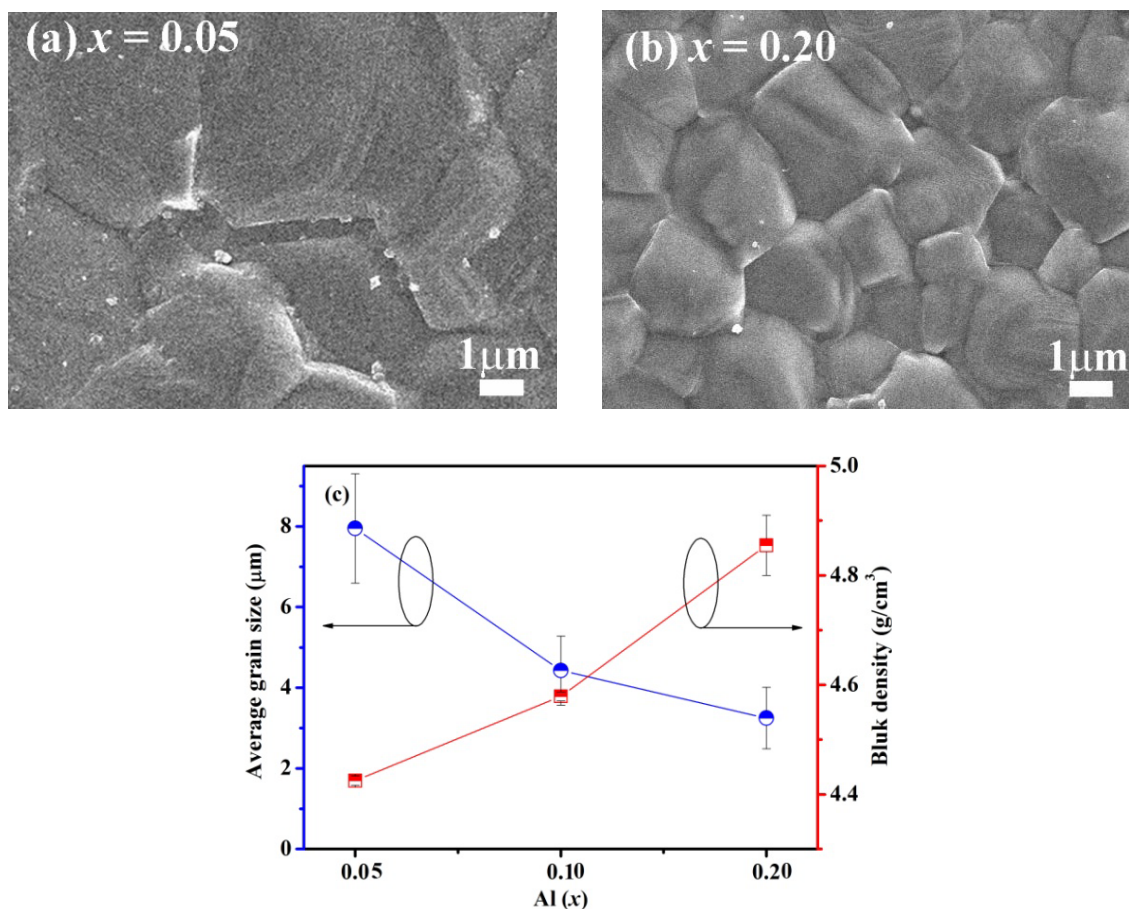
nm สำหรับตัวอย่าง $x = 0.05$ ไปเป็น 343 nm และ 255–531nm สำหรับตัวอย่าง $x = 0.20$ ตามลำดับ ผลลัพธ์ชี้ให้เห็นว่าเทคนิคเกลือหลอมเหลวสามารถผลิตผงได้ระดับหน่วยย่อยของไมโครเมตร



รูปที่ 11.2 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก SFAN และ(b)ปริมาตรหน่วยเซลล์เทียบกับ x

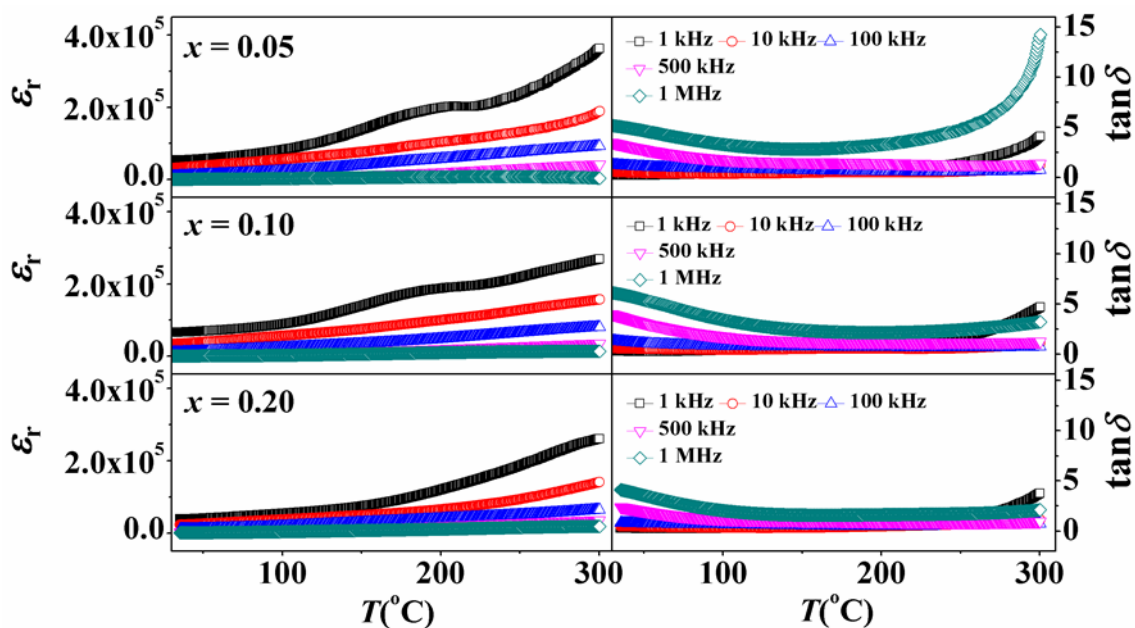
รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่อุณหภูมิห้องแสดงในรูปที่ 11.2 ตัวอย่างที่ $x < 0.20$ แสดงวัฏภาคเพอร์รอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ พิกัดแลมบลอมที่มุม $2\theta \sim 25.571$ (Al_2O_3) ที่ถูกพบในขั้นตอนการแคลไซน์ได้หายไปหลังจากการเผาผนึก ซึ่งเป็นตัวบ่งบอกว่า อุณหภูมิการเผาผนึกมีผลต่อการเกิด

วัฏภาคของเซรามิกในระบบนี้ ซึ่งสอดคล้องกับอัตราการแพร่ที่สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น อุณหภูมิการเผาผนึกสูงสุดในงานวิจัยนี้เท่ากับ 1350°C ซึ่งหมายความว่า การใช้ผงแคลไซน์ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคเกลือหลอมเหลว ทำให้ใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกลดลงด้วย ซึ่งสำหรับ SFN นั้นโดยทั่วไปจะใช้ อุณหภูมิเผาผนึกสำหรับ SFN มีค่า 1450°C [8,9] สำหรับขนาดของแลตทิซและปริมาตรหน่วยเซลล์ซึ่งคำนวณจากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยใช้โครงสร้างออร์โธโรมบิกเป็นฐานพบว่า หลังจากการเจือด้วย Al ปริมาตรหน่วยเซลล์ลดลงเล็กน้อยจาก $250.65\text{\AA}^3$ สำหรับตัวอย่าง $x = 0.05$ ไปเป็น $249.24\text{\AA}^3$ สำหรับตัวอย่าง $x = 0.20$ ซึ่งมันเป็นไปได้ว่าบางไอออนของ Al^{3+} สามารถเข้าไปแทนที่ Fe^{3+} ในแลตทิซ[14] อย่างไรก็ตามการลดลงของปริมาตรหน่วยเซลล์เป็นการยืนยันว่าความสามารถในการละลาย Al ใน SFN นั้นทำได้น้อยมาก



รูปที่ 11.3 (a,b) ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก SFAN $x = 0.05$ และ $x = 0.20$ ตามลำดับและ (c) ความหนาแน่นและขนาดเกรนเฉลี่ยเทียบกับ x

รูปที่ 11.3(a,b) แสดงภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผิวหน้าของเซรามิกพบว่าเซรามิกแสดงการแน่นตัวเป็นอย่างดี ยิ่งไปกว่านั้นความหนาแน่นของเซรามิกเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ Al สูงขึ้น รูปที่ 11.3(c) ยังแสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกเทียบกับปริมาณความเข้มข้นของ Al การตรวจสอบโครงสร้างขนาดจุลภาคแสดงให้เห็นว่าการเจือ Al ทำให้ขนาดของเกรนลดลง ค่าเฉลี่ยของขนาดเกรนถูกคำนวณด้วยวิธีจุดตัดเชิงเส้น พบว่าลดลงจาก 7.9 μm สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.05$ ไปเป็น 3.3 μm สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.20$ การลดลงของขนาดเกรนอาจจะเป็นผลมาจากการเจือ ซึ่งการเกิดขึ้นของวัฏภาคแปลกปลอมมีผลมาจากการปริมาณการเจือ Al สูงขึ้น มันจะยับยั้งการเติบโตของเกรน สิ่งนี้อาจจะสัมพันธ์กับขีดจำกัดของความสามารถในการละลายของ Al ใน SFN

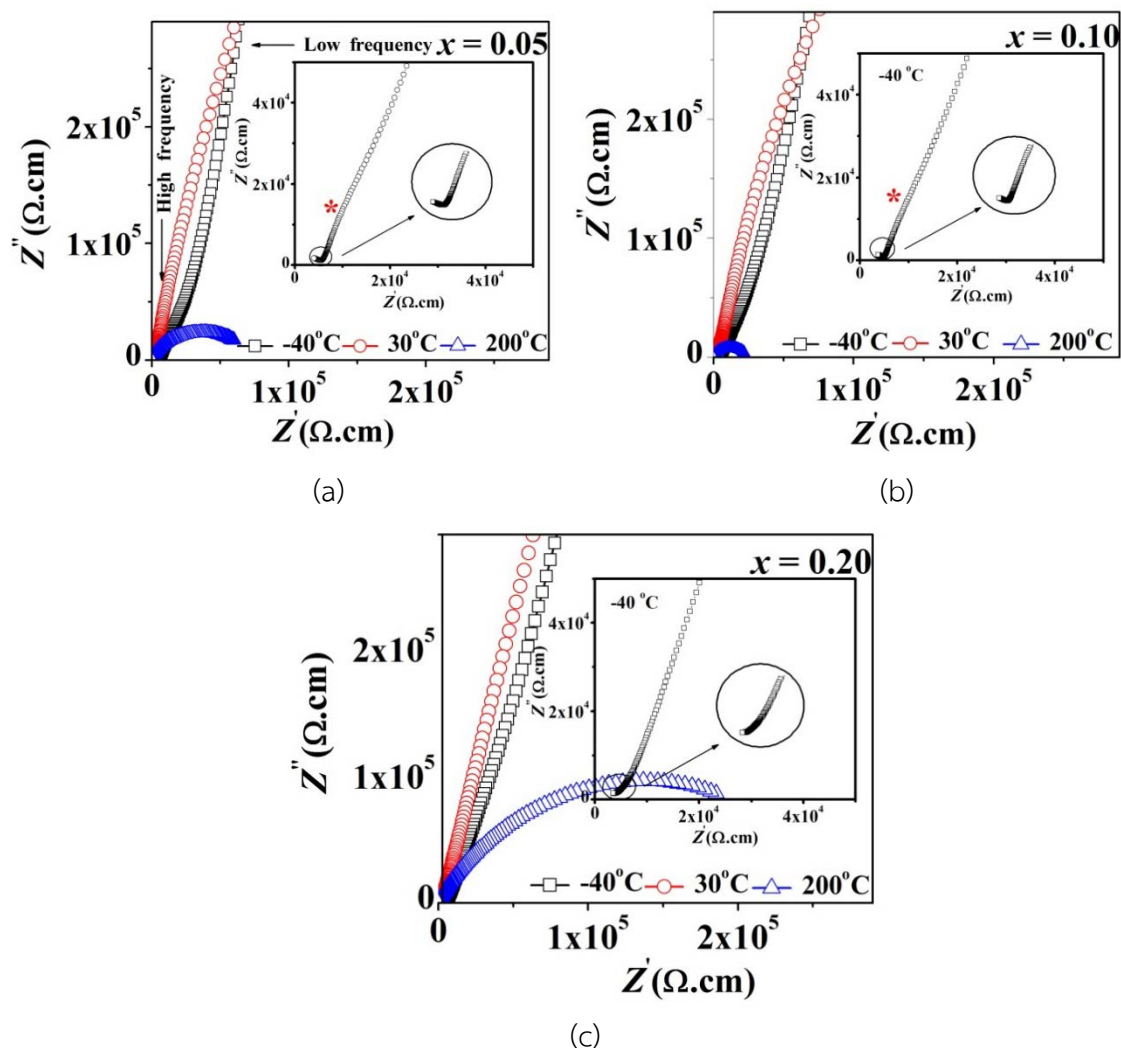


รูปที่ 11.4 ค่า ϵ_r และ $\tan\delta$ เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก SFAN

กราฟของ ϵ_r เทียบกับอุณหภูมิของแต่ละความเข้มข้นของ Al และที่ความถี่ต่างๆ แสดงในรูปที่ 11.4 ค่าของ ϵ_r มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในทุกตัวอย่าง พฤติกรรมนี้คล้ายคลึงกับงานวิจัยที่เคยรายงานไว้ก่อนหน้านี้แล้วสำหรับ SFN และ BFN[8,15] ยิ่งไปกว่านั้นตัวอย่างที่ $x = 0.05$ แสดงค่า ϵ_r สูงที่สุดโดย $\epsilon_r > 82,000$ สำหรับอุณหภูมิ $> 100^\circ\text{C}$ และ $\epsilon_r > 199,000$ สำหรับอุณหภูมิ $> 200^\circ\text{C}$ (1kHz) ค่า ϵ_r เหล่านี้สูงกว่าเมื่อเทียบกับ SFN ($\epsilon_r > 6000$ สำหรับอุณหภูมิ $> 100^\circ\text{C}$ และ $\epsilon_r > 40000$ สำหรับอุณหภูมิ $> 200^\circ\text{C}$ (1kHz)) และยังสูงกว่าโจแอนต์ไดอิเล็กทริกตัวอื่นๆ อีกด้วย[8,9] สำหรับที่ความถี่สูงทุกตัวอย่างแสดงการเสถียรต่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ในงานวิจัยนี้ การเจือ Al พบว่าช่วยให้สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก SFN ดีขึ้น โดยค่า ϵ_r ของเซรามิกทุกตัวมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ Al เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ค่า ϵ_r สำหรับในกรณีที่มีการเจือ Al ปริมาณสูงนั้น เช่นที่ตัวอย่างที่ $x = 0.20$ ยังถือว่าเป็นสมบัติเป็นโจแอนต์ไดอิเล็กทริก ($\epsilon_r > 54,000$ สำหรับอุณหภูมิ $> 100^\circ\text{C}$) ซึ่งการเกิดขึ้นของวัฏภาคแลกเปลี่ยน (AlFeO₃) อาจจะมีผลต่อการลดลงของค่า ϵ_r ของเซรามิก เนื่องจากมันมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ ($\epsilon_r \sim 1,000$ สำหรับอุณหภูมิ $\sim 150^\circ\text{C}$)[16] รูปที่ 11.4 ยังแสดงค่า $\tan\delta$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความเข้มข้นของ Al ต่างๆ ค่า $\tan\delta$ มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ Al เพิ่มขึ้น การเกิดวัฏภาคแลกเปลี่ยนในเซรามิกอาจจะเป็นเหตุผลที่ทำให้ค่า $\tan\delta$ ต่ำ สอดคล้องกับความจริงที่ว่า AlFeO₃ มีค่า $\tan\delta$ ต่ำเช่นเดียวกัน ($\tan\delta \sim 0.2$)[16,17] การลดลงของ Fe^{2+} และ Fe^{3+} หลังจากการเจือ อาจจะเป็นอีกเหตุผลหนึ่งที่ทำให้ค่า $\tan\delta$ ลดลง อย่างไรก็ตามมันอาจจะไม่มากด้วยเหตุที่ว่าความสามารถในการละลายของ Al ใน SFN มีขีดจำกัด เป็นที่สังเกตได้ว่าการพลาสมาไดอิเล็กทริกแสดงการกระจายต่อความถี่คล้ายคลึงกับกราฟของ $\tan\delta$ โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ตัวอย่าง $x = 0.05$ เพื่อที่จะศึกษาพฤติกรรมนี้อย่างละเอียด ค่า ϵ_r เทียบกับความถี่ที่อุณหภูมิห้องได้ถูกศึกษาซึ่งเห็นได้ในรูปที่ 11.4 พบว่าค่า ϵ_r ลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ยิ่งไปกว่านั้น ค่า ϵ_r ยังแสดงชนิดลำดับชั้น ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากอิทธิพลของเกรน ขอบเกรน และอิเล็กโทรดของเซรามิกที่ศึกษา ซึ่งอธิบายไว้ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ เพราะเซรามิกที่ศึกษานั้นมีการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน[2] ในการที่จะทำการวิเคราะห์ที่ลึกซึ้งยิ่งขึ้นของพฤติกรรมไดอิเล็กทริกนี้ เทคนิคการ

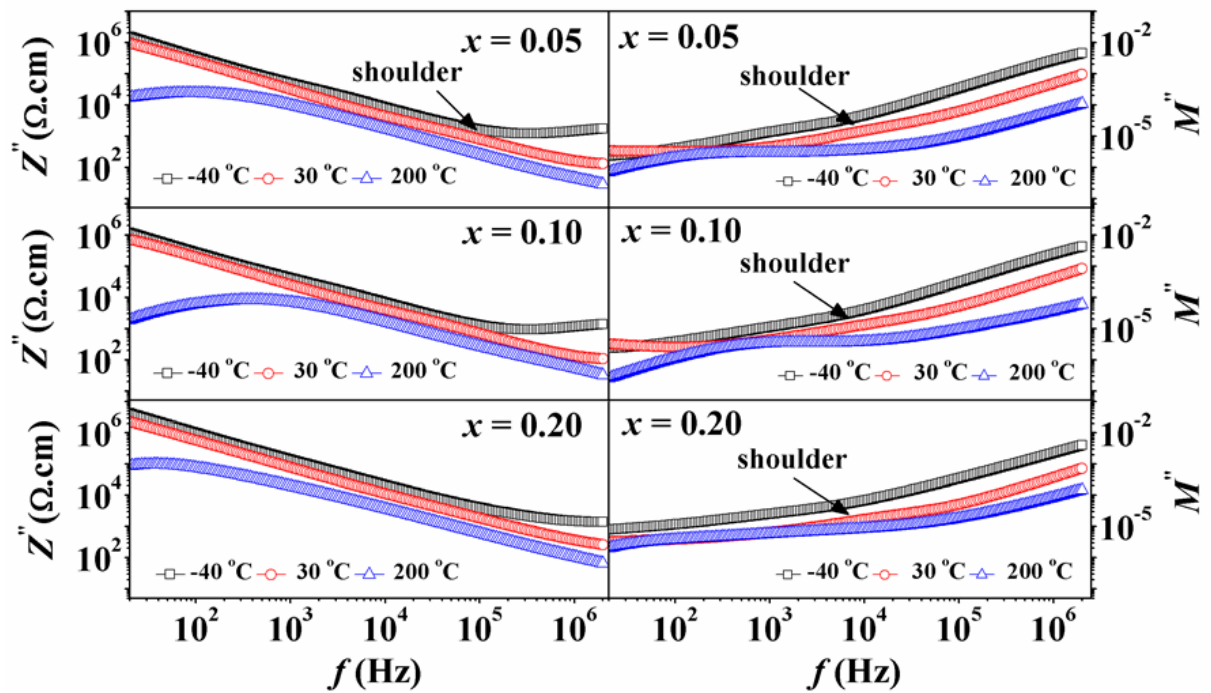
วิเคราะห์สเปกตรัมของความต้านทานเชิงซ้อนได้ถูกนำมาใช้ เทคนิคการวิเคราะห์สเปกตรัมของความต้านทานเชิงซ้อนบ่อยครั้งที่ถูกใช้ในการวิเคราะห์การตอบสนองของเกรน และขอบเกรนในเซรามิกโพลีเอทิลีนไดออกไซด์ โดยทั่วไปแล้วพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิกโพลีเอทิลีนไดออกไซด์มีความสัมพันธ์กับการตอบสนองทางไฟฟ้าของเกรน ขอบเกรน และอิเล็กโทรด ซึ่งสามารถพิสูจน์ได้โดยใช้วงจรสมมูลอย่างง่าย เช่น การต่อวงจรขนานของตัวต้านทานกับตัวเก็บประจุจำนวน 3 คู่แล้วนำมาต่อวงจรอนุกรมกัน ผลของการต่อวงจรแบบนี้จะทำให้เกิดเส้นโค้งสามส่วนในกราฟของ Z^* [18,19]

กราฟของ Z^* สำหรับเซรามิกทุกตัวแสดงในรูปที่ 11.5 สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.05$ และ $x = 0.10$ เส้นโค้งที่ความถี่ต่ำและความถี่สูงของแต่ละตัวอย่างสังเกตได้ชัดเจนที่อุณหภูมิต่ำ (เช่น -40°C) อย่างไรก็ตามพบว่าแต่ละตัวอย่างมีอีกเส้นโค้งหนึ่งที่มีความถี่ตรงกลางซึ่งซ้อนทับกับเส้นโค้งที่ความถี่ต่ำ (แสดงโดย * ในรูปที่ 11.5) อย่างไรก็ตามมีเพียงเส้นโค้งเดียวที่อุณหภูมิสูง (เช่นที่ 200°C) ซึ่งอาจจะเป็นเพราะว่าข้อจำกัดของเครื่องมือวัด เส้นโค้งวงเล็กที่ความถี่สูงสัมพันธ์กับการตอบสนองของเกรน ที่ความถี่กลางและความถี่ต่ำซึ่งสัมพันธ์กับการตอบสนองของขอบเกรนและอิเล็กโทรดตามลำดับ [20] สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.20$ เส้นโค้งที่ความถี่ต่ำและความถี่สูงเท่านั้นที่ถูกตรวจพบ เส้นโค้งที่ความถี่กลางไม่ถูกตรวจพบ ดังนั้นเส้นโค้งที่ความถี่สูงของตัวอย่าง $x = 0.20$ จึงหมายถึงการตอบสนองของเกรนแต่เส้นโค้งที่ความถี่ต่ำยังไม่สามารถระบุได้ (โดยการใช้กราฟของ Z^*)



รูปที่ 11.5 กราฟ Z^* ของเซรามิก SFAN ที่อุณหภูมิต่างๆโดย(a) $x=0.5$, (b) $x=0.1$ และ (c) $x=0.2$

ในการอธิบายพฤติกรรมของแต่ละการตอบสนองทางไฟฟ้าที่ลึกซึ้งยิ่งขึ้น ส่วนจินตภาพของความต้านทาน (Z'') และส่วนจินตภาพของโมดูลัสทางไฟฟ้า (M'') จะถูกนำมาเขียนกราฟซึ่งแสดงในรูปที่ 11.6 พิกัดที่ความถี่ต่ำและความถี่สูงสังเกตได้อย่างชัดเจนที่อุณหภูมิต่ำและสูงในทุกตัวอย่าง เป็นที่สังเกตว่ากราฟ Z'' และ M'' แสดงพิกัดที่ความถี่ตรงกลางของบางตัวอย่าง และหากพิจารณาไปพร้อมกับกราฟ Z^* เส้นโค้งที่ความถี่สูง กลางและต่ำน่าจะหมายถึงการตอบสนองของเกรน ขอบเกรน และอิเล็กโทรดตามลำดับ ในงานวิจัยนี้จึงเชื่อได้ว่าการตอบสนองของเกรน ขอบเกรนและอิเล็กโทรดเกิดขึ้นในเซรามิกที่ศึกษา โดยการใช้กราฟ Z'' และ M'' ซึ่งมันไม่ยากเลยที่จะตรวจสอบการตอบสนองทั้งสามส่วนในแต่ละเงื่อนไขของการวัด



รูปที่ 11.6 กราฟ Z'' และ M'' เทียบกับความถี่ของเซรามิก SFAN ที่อุณหภูมิต่างๆ

พลังงานกระตุ้นของแต่ละเงื่อนไข เช่น การตอบสนองของเกรน ขอบเกรนและอิเล็กโทรดได้ถูกคำนวณจากสมการ $\sigma = R^{-1}$ และ $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$ [21] โดย σ คือ ค่าการนำไฟฟ้า และ ค่า R หาได้จากกราฟ Z'' ($R = Z/2$) [22] โดยการเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1/R)$ กับ $1/T$ จะได้ความสัมพันธ์สามารถคำนวณหาพลังงานกระตุ้นของแต่ละการนำได้ ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไฟฟ้าแต่ละส่วนถูกรวมไว้ดังแสดงในตารางที่ 11.1 อย่างไรก็ตามค่าพลังงานกระตุ้นที่ความถี่ปานกลางไม่สามารถวัดได้ด้วยเหตุที่ว่าพิกที่ความถี่ปานกลางมีลักษณะแบนราบมากไป การคำนวณพลังงานกระตุ้นสำหรับพิกที่ความถี่สูงมีค่าอยู่ในช่วง 0.17-0.19 eV ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ถูกรายงานไว้ก่อนหน้านี้ สำหรับพลังงานกระตุ้นของการตอบสนองของเกรน [19,23] โดยพลังงานกระตุ้นนี้มีความสัมพันธ์กับการเกิด polaron [2] ดังนั้นพิกที่ความถี่สูงของกราฟ Z'' และ M'' จึงมีความสัมพันธ์กับการตอบสนองของเกรน การคำนวณพลังงานกระตุ้นของพิกที่ความถี่ต่ำได้ค่าอยู่ในช่วง 0.80-1.02 eV ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ถูกรายงานไว้แล้วก่อนหน้านี้สำหรับค่าพลังงานกระตุ้นของอิเล็กโทรด [1,8,9] ซึ่งพิกที่ความถี่ต่ำของกราฟ Z'' และ M'' จึงมีความสัมพันธ์กับการตอบสนองของอิเล็กโทรด

จากข้อมูลทั้งหมด พฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิกสามารถอธิบายได้โดยกลไกการโพลาริซแบบแมกเวลล์-วากเนอร์ ด้วยเหตุที่ว่าเซรามิกมีการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน กลไกนี้บ่อยครั้งเกิดจากการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกันของบริเวณต่างๆ ในเซรามิก ซึ่งเป็นผลมาจากความแตกต่างของลำดับชั้นเฟอร์ริระหว่างของบริเวณต่างๆ ที่มีการนำที่แตกต่างกัน [18] สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.05$ และ $x = 0.10$ พฤติกรรมไดอิเล็กทริก (ไจแอนต์ไดอิเล็กทริก) สามารถอธิบายให้สัมพันธ์กับการตอบสนองของเกรน ขอบเกรนและอิเล็กโทรด ในกรณีของตัวอย่าง $x = 0.20$ เซรามิกยังแสดงการตอบสนองทั้งสามส่วนแต่การตอบสนองของขอบเกรนแสดงออกน้อยมาก ซึ่งอาจจะเป็นผลของวิฤภาคแปลกปลอมซึ่งส่งผลให้เซรามิกมีส่วนประกอบที่ไม่กลมกลืนกัน

ตารางที่ 11.1 พลังงานกระตุ้นของเกรน ขอบเกรนและอิเล็กโทรดของเซรามิก SFAN

x	Activation Energy (eV)		
	Bulk grain	Grain boundary	Electrode
0.05	0.18	-	0.85
0.10	0.18	-	0.80
0.20	0.18	-	1.02

11.4 สรุป

สมบัติของเซรามิก $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ซึ่งสังเคราะห์ด้วยเทคนิคเกลือหลอมเหลวได้ถูกวิเคราะห์ โดยใช้เทคนิคนี้ช่วยลดอุณหภูมิในการแคลไซน์ให้ต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิแคลไซน์ที่ใช้ในเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยจะได้ฝังระดับนาโนเมตรจากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ อย่างไรก็ตาม วิทยาศาสตร์เพอร์รอฟสไกต์บริสุทธิ์ได้มาสำหรับตัวอย่างที่ $x < 0.20$ เท่านั้น โดยเซรามิกทุกตัวแสดงใจแอนต์ไดอิเล็กทริกและแสดงการกระจายตัวต่อความถี่เป็นอย่างดีโดยเฉพาะอย่างยิ่งตัวอย่างที่ $x = 0.05$ นอกจากนี้ การวิเคราะห์ความต้านทานไฟฟ้ากระแสสลับของเซรามิกแสดงให้เห็นว่าเซรามิกมีการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน ซึ่งสัมพันธ์กับการตอบสนองของเกรน ขอบเกรนและอิเล็กโทรด อย่างไรก็ตาม สำหรับตัวอย่าง $x = 0.20$ มีการตอบสนองของขอบเกรนต่ำที่ต่ำกว่าตัวอย่างอื่นๆ

11.5 เอกสารอ้างอิง

1. Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu, X. Q. Liu, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 102905.
2. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, T. Tunkasiri, Curr. App. Phys. 10 (2010) 21-25.
3. S. Ke, H. Huang, H. Fan, H. L. W. Chan, L. M. Zhou, Ceram. Int. 34 (2008) 1059-1062.
4. S. Saha, T. P. Sinha, J. Appl. Phys. 99 (2006) 014109.
5. I. M. Reaney, J. Petzelt, V. V. Voitsekhovskii, F. Chu, N. Setter, J. Appl. Phys. 76 (1994) 2086-2092.
6. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, L. Jastrabik, J. Appl. Phys. 93 (2003) 4130-4136.
7. K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, J. Solid. State. Chem. 154 (2000) 591-597.
8. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, L. Li, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 192905.
9. S. Ke, S. Fan, H. Haung, J Electroceram. 22 (2009) 252-256.
10. X. Yan, W. Ren, X. Wu, P. Shi, X. Yao, J. Alloy. Compd. 508 (2010) 129-132.
11. Y. Zhou, M. Guo, C. Zhang, M. Zhang, Ceram. Int. 35 (2009) 3253-3258.
12. S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, W. L. Zhong, C. L. Wang, J. Appl. Phys. 99 (2006) 084106.
13. S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus, A. Loidl, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 022910.
14. R. D. Shannon, Acta Cryst. A32 (1976) 751-767.

15. S. Ke, H. Haung, J. Appl. Phys. 108 (2010) 064104.
16. G. M. Santos, D. M. Silva, V. F. Freitas, G. S. Dias, A. A. Coelho, M. Pal, I. A. Santos, L. F. Cotica, R. Guo, A. S. Bhalla, Ferroelectrics, 460 (2014) 108-116.
17. A. Shireen, R. Saha, P. Mandal, A. Sundaresan, C. N. R. Rao, J. Mater. Chem. 21 (2011) 57-59.
18. M. Li, D. C. Sinclair, A. R. West, J. Appl. Phys. 109 (2011) 084106.
19. M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, J. Appl. Phys. 98 (2005) 084101.
20. M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, J. Appl. Phys. 105 (2009) 114109.
21. F. D. Morrison, D. C. Sinclair, A. R. West, J. Appl. Phys. 86 (1999) 6355-6366.
22. M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, A. R. West, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 232903.
23. A. Feteira, D. C. Sinclair, M. T. Lanagan, J. Appl. Phys. 101 (2007) 064110.

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 11)

12. สมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสมเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตและมัลไลต์

12.1 บทนำ

มัลไลต์ ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) เป็นสารที่ได้รับความนิยมทั้งทางเซรามิกอุตสาหกรรมและเซรามิกขั้นสูงเนื่องจากมีการขยายตัวที่ต่ำ [1-3] นำความร้อนสูง [1] ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ต่ำ (ϵ_r , ~6-7 at 1 kHz) มีความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิสูง [1] ความต้านทานต่อการคืบสูง [1-4] เสถียรที่อุณหภูมิสูง และทนทานต่อสารเคมี [1,2,5] มัลไลต์มีโครงสร้างทางจุลภาคเป็นแบบออร์โธโรมบิกซึ่งมีขนาดของแลตทิซ $a=7.549\text{ \AA}$, $b=7.680\text{ \AA}$ และ $c=2.884\text{ \AA}$ (ICDD file 01-074-2419) สามารถเตรียมมัลไลต์ได้จากวิธีการทางเคมี เช่น โซล-เจล และการตกตะกอนร่วม [6,7] นอกจากนั้นแล้วยังสามารถสังเคราะห์ได้จาก แร่กาไลไนท์ [2] การทำปฏิกิริยาของแร่กาไลไนท์กับอะลูมินา [3] บอชชีไซด์ [1] จากการควั่นคว่ำที่ผ่านมาพบว่าเมื่อไม่นานมานี้มีการนำมัลไลต์มาประยุกต์ใช้เป็นฉนวนทางไฟฟ้า ผนังเตาเผา เตาไฟฟ้า เหนียวนำความถี่ต่ำ [3,7]

แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ($\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$; BZTs) เป็นที่รู้จักกันดีในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกไร้ตะกั่ว สารประกอบนี้เกิดจากการแทนที่ของไอออน Zr ในตำแหน่งของ Ti (B-site) ในสารประกอบแบเรียมไททาเนต แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตได้รับความสนใจที่สุดในช่วงหลายปีที่ผ่านมา เนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก สมบัติโพซิอิเล็กตริกที่สูง และการสูญเสียไดอิเล็กตริกที่ต่ำ แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์สำหรับไมโครเวฟ หน่วยความจำ (memory) ตัวเก็บประจุ แอคทูเอเตอร์ โดยสมบัติของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตจะขึ้นอยู่กับปริมาณของ Zr ที่แทนที่ในสารประกอบแบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) เช่น $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.03}\text{Ti}_{0.97})\text{O}_3$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูง ($\epsilon_{r, \text{max}} \sim 12,000$ at $105\text{ }^\circ\text{C}$) และมีสมบัติโพซิอิเล็กตริกที่ดี [11,12] และ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$ แสดงค่า tunability ที่สูง (93% at $455\text{ }^\circ\text{C}$)

ซึ่งเมื่อไม่นานมานี้มีการรายงานถึงผลสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสมของดินบางประเภทกับสารประกอบเฟอร์โรอิเล็กตริก เช่น kaolinite- BaTiO_3 [13,14] kaolinite- SrTiO_3 [15] พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุผสมถูกปรับปรุงจากการเติมวัสดุประเภทโพซิอิเล็กตริก ทำให้มีสมบัติที่ดีขึ้นตามไปด้วย ถึงอย่างไรก็ตามการรายงานสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริกและโพซิอิเล็กตริกที่มีการรายงานมาก่อน

หน้านี้ยังมีข้อมูลไม่เพียงพอ (ไม่มีการรายงาน) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงนำเสนอการประดิษฐ์ และศึกษาสมบัติของวัสดุผสมแบบ 0-3 ระหว่างมัลไลต์และแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตและทำการศึกษาสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก ไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริก ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์มัลไลต์จากแร่แคลไซต์ที่อุณหภูมิสูงและ สารประกอบแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่ใช้สูตรดังนี้ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$

12.2 ขั้นตอนวิธีการทดลอง

มัลไลต์ที่ผ่านกระบวนการสังเคราะห์จากแร่แคลไซต์จากกระเบื้อง ประเทศไทย ที่อุณหภูมิ 1300 °C เป็นเวลานาน 2 h ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์ส่วนปริมาณธาตุพบว่ามีปริมาณดังแสดงในตารางที่ 12.1 ผงแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการมิกซ์ออกไซด์วิธีแบบดั้งเดิม โดยมีอัตราส่วนตามสูตรโมเลกุล $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$ ซึ่งประกอบด้วยสารตั้งต้น คือ BaCO_3 , TiO_2 และ ZrO_2 ทำการผสมด้วยกันหลังจากนั้นแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1300 °C นาน 2 h สำหรับวัสดุผสม ทำการเติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตในอัตราส่วนร้อยละ 20-80 โดยปริมาตร และบดผสมแบบหมุนวนนาน 24 h ขึ้นรูปชิ้นงานด้วยการกดอัดแบบแกนเดียว และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200-1500 °C นาน 2 h ความหนาแน่นของชิ้นงานตัวอย่างทำการทดสอบด้วยวิธีการของอะคลิมิติส ลักษณะวัฏภาคศึกษาโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคทำการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเตรียมชิ้นงานโดยทำชิ้นงานทั้ง 2 ด้านของชิ้นงานและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 °C นาน 15 min ค่าไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องทำการทดสอบโดยใช้เครื่องมือ LCR meter (Model E4980A, Agilent Technologies) สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกทำการทดสอบโดยใช้เครื่อง Sawyer Tower circuit สัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (d_{33}) การทดสอบโดยใช้เครื่อง piezometer หลังจากทำการโพลชิ้นงานที่ ความต่างศักย์ 2 kV/mm นาน 30 min

12.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ตารางที่ 12.1 ผลการวิเคราะห์ส่วนปริมาณธาตุในมัลไลต์

Element	wt%
SiO ₂	47.87
TiO ₂	0.04
Al ₂ O ₃	36.66
Fe ₂ O ₃	0.93
CaO	0.05
MgO	0.11
K ₂ O	1.78
Na ₂ O	0.05
LOI	12.82

LOI: weight loss during the analysis

ในการทดลองนี้ชิ้นงานวัสดุผสมที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ ได้แสดงในรูปที่ 12.1 อุณหภูมิการเผาสูงสุดตามอัตราส่วนของแบเรียมเซอร์โคเนต พบว่าปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตมีอิทธิพลต่ออุณหภูมิการเผาและความหนาแน่นของชิ้นงาน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแบเรียมเซอร์โคเนตไท

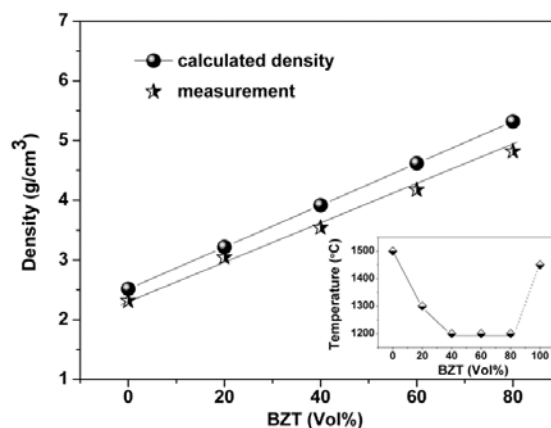
หาผลต่ออุณหภูมิการเผาไหม้ของวัสดุผสมนี้ [14] การทดสอบความหนาแน่นที่อัตราส่วนต่างๆ ของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตแสดงดัง รูปที่ 12.1 พบว่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต เนื่องจาก แบเรียมเซอร์โคเนตไททานตมีความหนาแน่นที่สูง (6.02 g/cm^3) มากกว่าทิลไลต์ (2.52 g/cm^3) โดยทั่วไปแล้ว ความหนาแน่นของวัสดุผสมสามารถคำนวณได้จาก สมการที่ 12.1

$$\rho = \sum_i \rho_i \frac{V_i}{V} \quad (12.1)$$

เมื่อ V_i คือ ร้อยละโดยปริมาตรของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตในแต่ละเงื่อนไข ซึ่งในงานวิจัยนี้คำนวณความหนาแน่น ดังสมการที่ 12.2

$$\rho_c = \rho_{\text{Mullite}}(1 - V_{\text{BZT}}) + \rho_{\text{BZT}}V_{\text{BZT}} \quad (12.2)$$

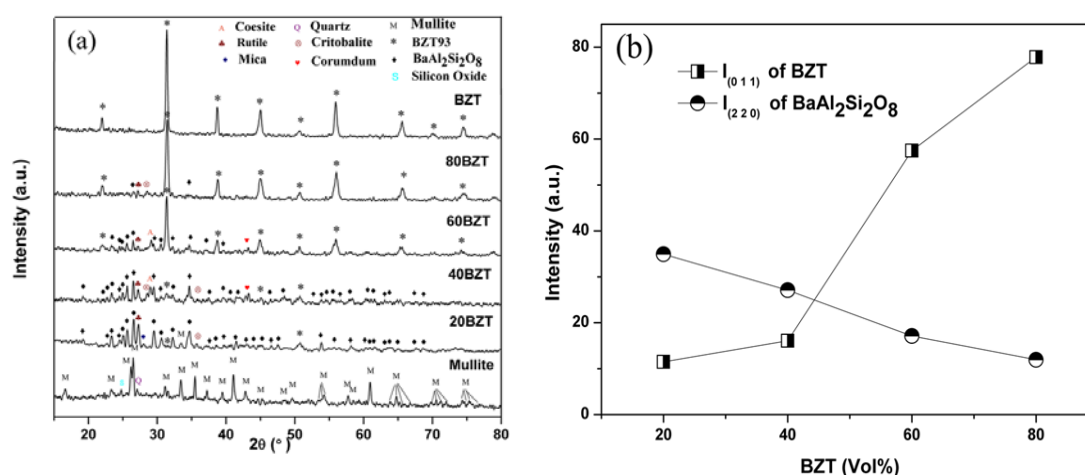
เมื่อ ρ_c คือ ความหนาแน่นของวัสดุผสม ρ_{mullite} ความหนาแน่นของมัลไลต์ ρ_{BZT} ความหนาแน่นของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต V_{BZT} ร้อยละโดยปริมาตรของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต พบว่าแนวโน้มของความหนาแน่นจากการคำนวณ มีแนวโน้มแบบเดียวกับความหนาแน่นจากการทดลอง (รูปที่ 12.1)



รูปที่ 12.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตของวัสดุผสมระหว่างมัลไลต์และแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต ส่วนเสริมภายในรูป ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเผาไหม้ที่สูงที่สุดกับปริมาณแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากการทดลองแสดงในรูปที่ 12.2 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของมัลไลต์ประกอบไปด้วยหลายวัฏภาคด้วยกันซึ่งประกอบด้วยกลุ่มของสารประกอบ SiO_2 (คริสโตแบไลต์, ควอทซ์, coesite, ซิลิกอนออกไซด์) และสารประกอบอะลูมินา (คอร์ันดัม) ในทางกลับกันแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต แสดงแต่วัฏภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตเพียงอย่างเดียว ถึงแม้ว่าทั้งมัลไลต์และแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตจะแสดงในเซรามิกวัสดุผสมแล้วยังแสดงวัฏภาคอื่นๆ ด้วย เช่น แบเรียมเฟลด์สปาร์ รูไทต์ คริสโตแบไลต์ ควอทซ์ coesite ซิลิกอนออกไซด์ คอร์ันดัม และไมก้า จะพบว่าแบเรียมเฟลด์สปาร์จะเป็นวัฏภาคหลักของชิ้นงานที่มีการเติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตร้อยละ 20 และ 40 โดยปริมาตร ซึ่งคล้ายคลึงกับงานวิจัยที่ผ่านมา [13,14] ที่ทำการทดลองระหว่างมัลไลต์และแบเรียมไททานต การเกิดวัฏภาคของ แบเรียมเฟลด์สปาร์อาจเนื่องมาจากการเกิดการทำปฏิกิริยา

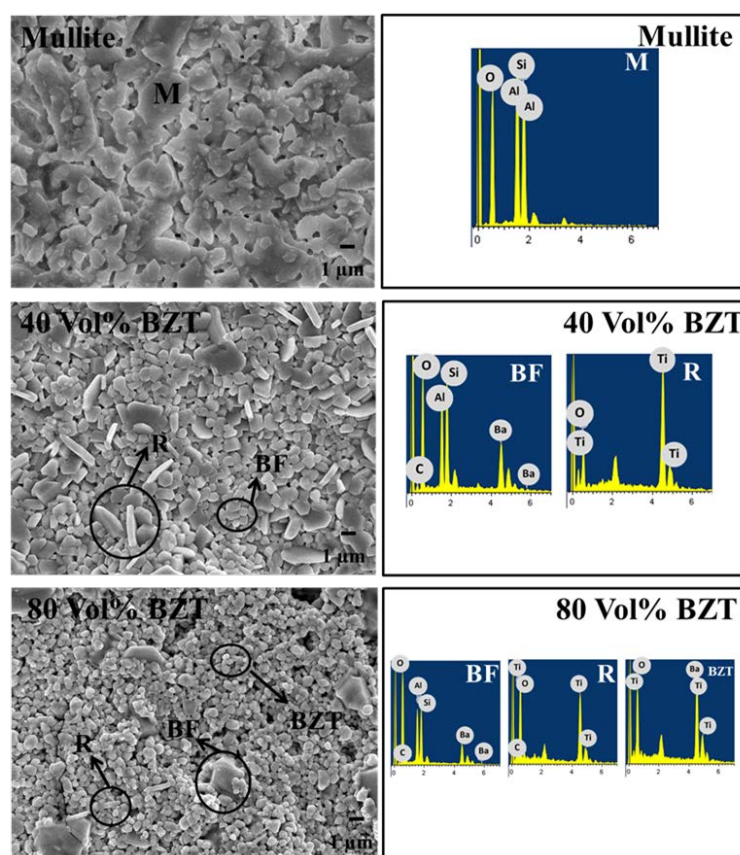
ของมัลไลต์และแบเรียมไททาเนตที่อุณหภูมิสูง [13,14] ซึ่งในงานวิจัยนี้อาจเป็นไปได้ว่าจะเกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างมัลไลต์และแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตในระหว่างกระบวนการเผาผนึก อย่างไรก็ตาม ปริมาณของ แบเรียม เฟลด์สปาร์ และวัฏภาคอื่นๆ จะลดลง เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต และจะปรากฏวัฏภาคที่เด่นชัดของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต เมื่อมีปริมาณมากกว่าร้อยละ 60 โดยปริมาตร ความเข้มของวัฏภาค แบเรียม เฟลด์สปาร์ และแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ที่ตำแหน่ง 26 และ 31 องศาตามลำดับ ที่อัตราส่วนต่างๆ แสดงในรูปที่ 12.2(b) เนื่องจากวัสดุผสมในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยหลายๆ วัฏภาค ดังนั้นสมการที่ 12.2 จึงไม่ได้สะท้อนให้เห็นถึงลักษณะที่แท้จริงของวัสดุผสมนี้ อย่างไรก็ตามการสอดคล้องกันตามแนวโน้มระหว่างค่าการคำนวณและที่วัดได้จากการทดลองดังนำเสนอในส่วนก่อนหน้านี้ อาจเนื่องจากยังคงมีวัฏภาคของมัลไลต์และแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตยังอยู่ในระหว่างการก่อตัว



รูปที่ 12.2 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุผสมมัลไลต์กับแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต
(b) ความเข้มของพีคเอกซเรย์ของแบเรียมเฟลด์สปาร์ และแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต

ภาพถ่ายโครงสร้างทางจุลภาคและการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณแสดงตามรูปที่ 12.3 สำหรับชิ้นงานมัลไลต์เซรามิก เมื่อวิเคราะห์ปริมาณธาตุพบว่าประกอบด้วยธาตุหลักคือ Si Al และ O ซึ่งเป็นธาตุที่มีอยู่ในมัลไลต์ สำหรับชิ้นงานที่ประกอบด้วยร้อยละ 40 โดยปริมาตรของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตพบว่าประกอบด้วยธาตุ 2 กลุ่มหลัก อาทิเช่น Ba Si Al และ O ซึ่งเป็นธาตุที่มีอยู่ในแบเรียมเฟลด์สปาร์ และอีกกลุ่มหนึ่ง คือ Ti และ O ซึ่งเป็นธาตุที่มีอยู่ในคอร์รันดัม (TiO₂) สำหรับชิ้นงานที่ประกอบด้วยร้อยละ 80 โดยปริมาตรของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตพบว่าประกอบไปด้วยส่วนประกอบของสารประกอบแบเรียมเฟลด์สปาร์ และแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต (ประกอบด้วยธาตุ Ba, Ti, Zr, และ O) วัฏภาคของแบเรียมเฟลด์สปาร์ และแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตได้รับการระบุจากการ SEM ดังแสดงตามรูปที่ 12.3 ผล EDS ยืนยันร้อยละของวัฏภาคหลักที่พบจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ร้อยละ 20 และ 40 โดยปริมาตรของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตแสดงลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าชิ้นงานในกลุ่มอื่นๆ และอาจจะเนื่องมาจากสารประกอบหลายๆ วัฏภาคในชิ้นงานเดียวกัน และจากการเติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตจะมีผลทำให้ขนาดเกรนมีขนาดที่เล็กลง โดยทำให้ขนาดเกรนลดลงจาก 3 μm ของชิ้นงานที่ไม่ผ่านการเติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต จนมีขนาด 0.8 μm สำหรับชิ้นงานที่เติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต 80 % โดยปริมาตรของแบเรียมเซอร์โค

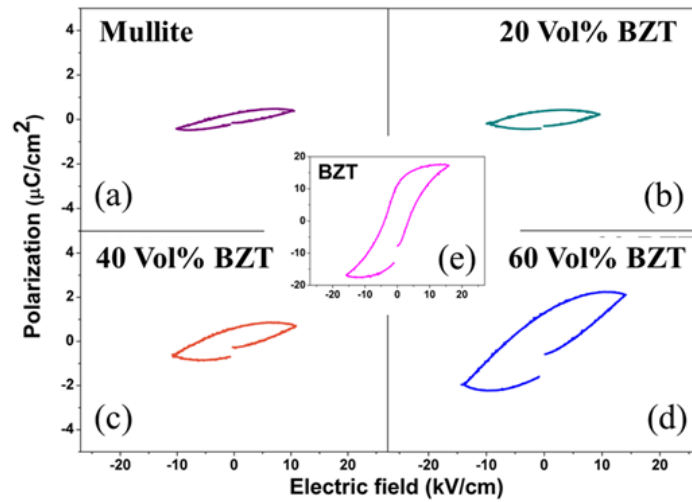
เน็ตไททาเนต การมีขนาดเกรนที่เล็กลงอาจจะเนื่องมาจากการประกอบด้วยหลายๆ วัฏภาคเข้าด้วยกัน ทำให้อุณหภูมิสูงสุดของการเผาขึ้นลดลงและยังส่งผลทำให้มีการยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรนได้ ยิ่งไปกว่านั้นอุณหภูมิการเผาขึ้นที่ต่ำลงเมื่อมีการเติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตในปริมาณที่มากขึ้นก็ส่งผลกระทบด้วย ดังนั้นปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตมีผลเป็นอย่างมากต่อรูปแบบของวัฏภาคและลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค



รูปที่ 12.3 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคและปริมาณธาตุ (M คือ มัลไลต์, BF คือ แบเรียมเฟลด์สปาร์, F คือ รูไทด์)

วงวนฮิสเตอร์ิซิสที่อุณหภูมิห้องได้แสดงในรูปที่ 12.4 มัลไลต์เซรามิกแสดงลักษณะของลูปที่บางและแคบในขณะที่แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตเซรามิกแสดงลักษณะของลูปที่เป็นแบบปกติของสารประกอบในกลุ่มเพอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งมีค่าโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) ประมาณ $11.09 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ค่าสนามบีบบังคับ (E_c) มีค่าประมาณ $3.47 \text{ kV}/\text{cm}$ ซึ่งมีค่าที่ใกล้เคียงกับงานวิจัยที่ผ่านมา [11] ในส่วนของวัสดุผสมที่มีการเติมสารประกอบแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต พบว่าการปรับปรุงพฤติกรรมทางเพอร์โรอิเล็กทริกเมื่อเทียบกับมัลไลต์เซรามิกดังแสดงตามรูปที่ 12.5 พบว่าการเพิ่มขึ้นแบบไม่ต่อเนื่องเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต จากข้อมูลของร้อยละโดยปริมาตรของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต (V_{BZT}) มีความสัมพันธ์กับ $1/P_r^{0.5}$ ดังแสดงตามสมการต่อไปนี้

$$1/P_r^{0.5} = (-1.8)V_{BZT} + 1.97 \quad (12.3)$$



รูปที่ 12.4 วงวนฮิสเตอร์ิซิสของวัสดุผสมมัลไลต์กับแบเรียมเซอโรโคเนตไททานเนต (a) mullite, (b) 20, (c) 40, (d) 60 and (e) 100 ร้อยละโดยปริมาตรของแบเรียมเซอโรโคเนตไททานเนต

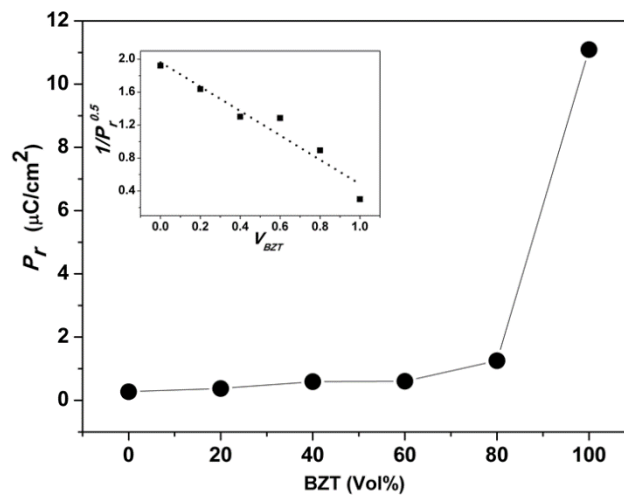
การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง $1/P_r^{0.5}$ และ V_{BZT} ได้แสดงในรูปที่ 12.5 ซึ่งการปรับปรุงค่าของ P_r ที่เกิดขึ้นอาจเนื่องมาจากแบเรียมเซอโรโคเนตไททานเนตที่เติมลงไปมีค่าเฟอร์โรอิเล็กทริกที่สูงกว่าวัสดุอื่น ๆ ที่เกิดขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นยังได้มีการเสนอว่าของค่าสนามไฟฟ้า (E_p) ที่กระทำต่ออนุภาคโพซิโวลีอิเล็กทริกในของผสมในลักษณะ 0-3 สามารถคำนวณได้ตามสมการดังต่อไปนี้ [16,17]

$$E_p = \frac{3(\epsilon_{non-ferro}/\epsilon_{ferro})}{(1+2(\epsilon_{non-ferro}/\epsilon_{ferro})) - V_{ferro}(1-\epsilon_{ferro}/\epsilon_{non-ferro})} E_0 \quad (12.4)$$

เมื่อ $\epsilon_{non-ferro}$ และ ϵ_{ferro} คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารประกอบที่ไม่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ตามลำดับ V_{ferro} คือ ร้อยละโดยปริมาตรของสารประกอบเฟอร์โรอิเล็กทริก และ E_0 สนามไฟฟ้าภายนอก ซึ่งสมการที่ 12.4 สามารถเขียนเป็นแบบง่ายได้ดังสมการต่อไปนี้

$$E_p = \frac{A}{B-C(V_{ferro})} E_0 \quad (12.5)$$

เมื่อ A , B และ C คือค่าคงที่ จากสมการที่ 12.5 นี้ E_p มีค่าขึ้นอยู่กับร้อยละโดยปริมาตรของสารที่เติมเข้าไปเท่านั้น นอกเหนือจากนั้นเป็นค่าคงที่ทั้งหมด อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ E_p ของวัสดุผสมไม่สามารถกำหนดได้ตามสมการที่ 12.5 แต่สมการสามารถให้ความเข้าใจในการปรับปรุงค่าโพลาไรเซชันเมื่อมีการเติมแบเรียมเซอโรโคเนตไททานเนตเข้าไปได้ ดังนั้น ร้อยละโดยปริมาตรของแบเรียมเซอโรโคเนตไททานเนตที่เพิ่มขึ้นสามารถเหนี่ยวนำให้ E_p สูงขึ้นได้ในวัสดุผสม และส่งผลให้ P_r มีค่าสูงขึ้นด้วย

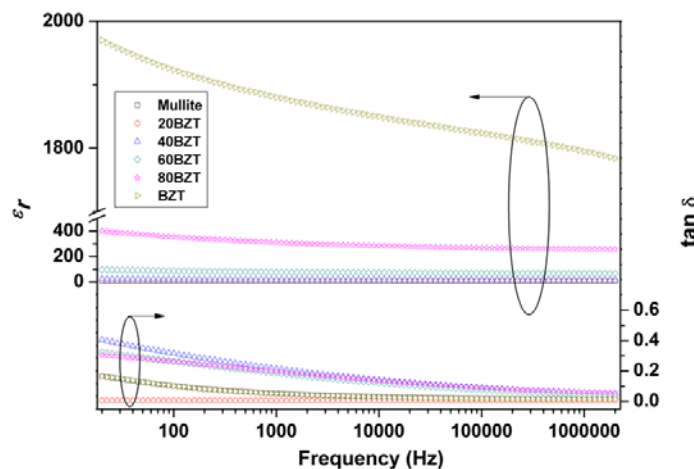


รูปที่ 12.5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงเหลือโพลาริเซชันกับปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเตส่วนเสริมในรูปฟังก์ชันของค่าคงเหลือโพลาริเซชันเทียบกับปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต

ความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) กับความถี่ ที่อุณหภูมิห้องแสดงตามรูปที่ 12.6 สำหรับชิ้นงานแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเตค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าที่ใกล้เคียงกับงานวิจัยที่ผ่านมา [14] สำหรับวัสดุซิลิกอนที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่คงที่เมื่อความถี่มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการเติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเตในวัสดุผสม (รูปที่ 12.7) ปริมาณของ ϵ_r สามารถคำนวณจากโมเดลของวัสดุผสมแบบ 0-3 ยกตัวอย่างเช่น series [18], cube [19] and Furukawa [20] เป็นต้น ซึ่งแสดงในรูปที่ 12.7 ยิ่งไปกว่านั้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุผสมในงานวิจัยนี้ไม่สามารถคำนวณตามโมเดลข้างต้นได้ เนื่องจากในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยวัสดุมากกว่าสองวัสดุขึ้นไป แต่ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต (V_{BZT}) กับรูปแบบฟังก์ชันของ $1/\epsilon_r^{0.25}$ แสดงในรูปที่ 12.7 ซึ่งอธิบายดังสมการต่อไปนี้

$$1/\epsilon_r^{0.25} = (-0.51)V_{BZT} + 0.65 \quad (12.6)$$

การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในงานวิจัยนี้น่าจะเกิดจากปริมาณที่มากขึ้นของสารประกอบเฟอร์โรอิเล็กทริก (BZT) ที่ส่งผลให้มีค่าโพลาริเซชันรวมที่มากขึ้น [16]



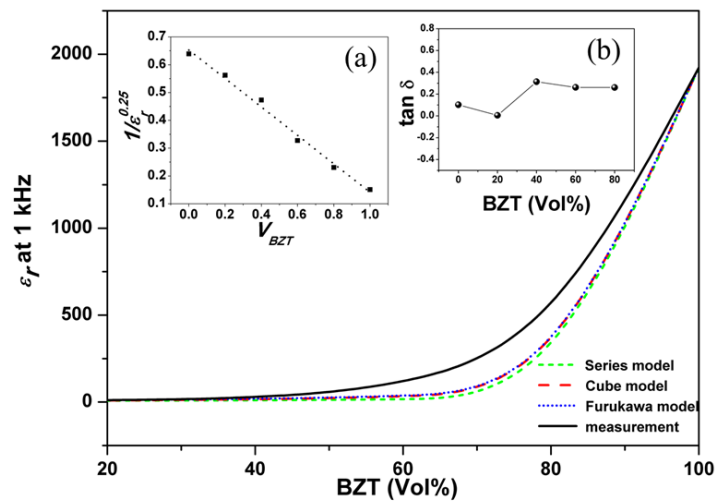
รูปที่ 12.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ที่อุณหภูมิห้อง

ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่แสดงดังรูปที่ 12.6 ซึ่งปริมาณการสูญเสียไดอิเล็กทริกจะมีการเปลี่ยนแปลงตามการเปลี่ยนแปลงความถี่ที่เปลี่ยนไป โดยทุกชิ้นงานมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่น้อยกว่า 0.39 แต่ที่ร้อยละ 20 ของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตโดยปริมาตรพบว่า ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ได้มีค่าต่ำ ประมาณ 0.006 ที่ความถี่ 1 kHz ที่อุณหภูมิห้อง ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ต่ำของสารตัวอย่างที่มีแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ร้อยละ 20 โดยปริมาตร อาจเกิดเนื่องมาจากวัสดุผสมประกอบด้วยหลายวัสดุ ซึ่งแต่ละวัสดุก็มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเฉพาะตัวที่ต่ำ

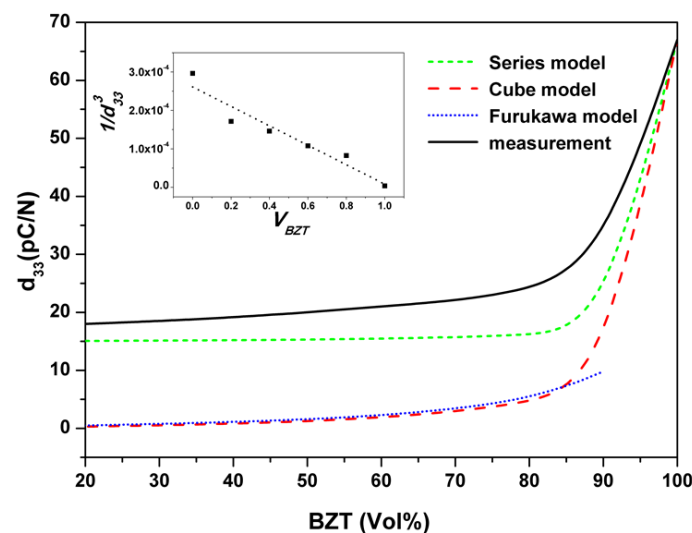
ผลของการเติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตต่อสัมประสิทธิ์โพโซอิเล็กทริก (d_{33}) แสดงตามรูปที่ 12.8 พบว่าสัมประสิทธิ์โพโซอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ซึ่งสามารถนำมาคำนวณเทียบกับโมเดลต่างๆ ได้ดังแสดงในรูปที่ 12.8 และเป็นอีกครั้งที่ในงานวิจัยนี้ไม่สามารถเทียบกับโมเดลต่างๆ ได้ แต่สามารถหาฟังก์ชัน $1/d_{33}^3$ เทียบกับ V_{BZT} ซึ่งอธิบายได้ดังสมการต่อไปนี้

$$1/d_{33}^3 = (-2.53) V_{BZT} + 2.61 \quad (12.7)$$

จากความสัมพันธ์ระหว่าง $1/d_{33}^3$ และ V_{BZT} แสดงในรูปที่ 12.8 พบว่าการเพิ่มขึ้นของสัมประสิทธิ์โพโซอิเล็กทริกสามารถอธิบายได้ในรูปของปริมาณของสนามไฟฟ้า ในสมการที่ 12.5 นั่นคือปริมาณที่เพิ่มขึ้นแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตสามารถทำให้สนามไฟฟ้ามีค่าที่สูงขึ้น ซึ่งเป็นพฤติกรรมที่ส่งผลต่อการโพลง ดังนั้นปริมาณที่มากของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตทำให้การโพลงง่ายขึ้น ซึ่งมันสามารถทำให้สัมประสิทธิ์โพโซอิเล็กทริกมีค่าที่สูงขึ้นตามปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตในวัสดุผสม นอกจากผลกระทบจากปริมาณของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแล้ว ขนาดของอนุภาคของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลสมบัติทางไฟฟ้า [21,22] อย่างไรก็ตาม ควรจะต้องมีการตรวจสอบระบบนี้เพิ่มเติมต่อไปอีก



รูปที่ 12.7 การเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับโมเดลต่างๆ ส่วนเสริมในรูป (a) ฟังก์ชันของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต (b) การสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับปริมาณของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต ที่ความถี่ 1 kHz และที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 12.8 ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์โพอิซออิเล็กทริกกับปริมาณแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต ส่วนเสริมในรูป ฟังก์ชันของสัมประสิทธิ์โพอิซออิเล็กทริกเทียบกับปริมาณแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต

12.4 สรุป

ในงานวิจัยนี้ได้นำเสนอผลของการเติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเตต่อการเปลี่ยนแปลงวัฏภาค ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสมมลิลท์และแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต การเติมแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเตต่อลักษณะการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคเมื่อเทียบกับมลิลท์และแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเตโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเตทำให้มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น เช่น ค่าคงเหลือของโพลาริเซชัน ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ

สัมประสิทธิ์โพอิลูก์เล็ทริก การปรับปรุงนั้นมามีผลมาจากสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เพิ่มขึ้นของแบเรียมเซอโรโคเนตไททานเนตที่เติมลงไป ยิ่งไปกว่านั้นการปรับปรุงอาจจะมีผลเกี่ยวเนื่องมาจากการเหนี่ยวนำของสนามไฟฟ้าภายในของวัสดุผสมซึ่งอาจจะเกี่ยวเนื่องกับปริมาณของแบเรียมเซอโรโคเนตไททานเนตที่เติมลงไป

12.5 เอกสารอ้างอิง

1. H.S. Tripathi, A. Dhose, M.K. Halder, B. Mukherjee, H.S. Maiti, *Bull. Mater. Sci.* 35 (2012) 639–643.
2. B.M. Kim, Y.K. Cho, S.Y. Yoon, R. Stevens, H.C. Park, *Ceram. Int.* 35 (2009) 579–583.
3. C.Y. Chen, G.S. Lan, W.H. Tuan, *Ceram. Int.* 26 (2000) 715–720.
4. M.A. Sainz, F.J. Serrano, J.M. Amigo, J. Bastida, A. Caballero, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 403–412.
5. V. Viswabaskaran, F.D. Gnanam, M. Balasubramanian, *Ceram. Int.* 29 (2003) 564–571.
6. A. Sedaghat, E.T. Nassaj, G.D. Soraru, T. Ebadzadeh, *Sci. Sin.* 45 (2013) 239–303.
7. J. Anggono, *J. Tek. Mesin* 7 (2005) 1–10.
8. J.W. Kim, H. Shima, K. Nishida, T. Yamamoto, *J. Korean Phys. Soc.* 65 (2014) 275–280.
9. J.Q. Qi, B.B. Liu, H.Y. Tian, H. Zou, Z.X. Yue, L.T. Li, *Solid State Sci.* 14 (2012) 1520–1524.
10. X.G. Tang, J. Wang, X.X. Wang, H.L.W. Chan, *Solid State Commun.* 131 (2004) 163–168.
11. P. Jarupoom, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri, D.P. Cann, G. Rujijanagul, *Nano Res. Lett.* 7 (2012) 59.
12. Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 489–1493.
13. A. See, J. Hassan, M. Hashim, W.M.D.W. Yusoff, *J. Solid State Sci. Technol.* 16 (2008) 197–204.
14. K. Chen, Y.P. Pu, J.K. Liu, *Ceram. Int.* 38 S (2012) S101–S104.
15. A. see, J. Hassan, M. Hashim, A.H. Shaari, W.M.D.W. Yusoff, *J. Solid State Sci. Technol.* 17 (2009) 182–188.
16. C. Xin, H. Shifeng, C. Jun, *J. Appl. Phys.* 101(2007)094110.
17. D.J. Mickish, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 5923.
18. J.-H. Seol, J.S. Lee, H.-N. Ji, P. Ok, G.P. Kong, K.-S. Kim, C.Y. Kim, W.-P. Tai, *Ceram. Int.* 38 S (2012) S263–S266.
19. W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2325–2327.
20. T. Furukawa, K. Ishida, E. Fukada, *J. Appl. Phys.* (1979) 4904.
21. G. Rujijanagul, S. Boonyakul, T. Tunkasiri, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 1943.
22. G. Rujijanagul, S. Jompruan, A. Chaipanich, *Curr. Appl. Phys.* 8 (2008) 359–362.

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 12)

ผลการวิจัยในปีที่ 3

13. การเพิ่มสมบัติไพโซอิเล็กทริกของเซรามิกไร้สารตะกั่ว $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ใกล้ขอบเขตวัฏภาคมอร์โฟทรอปิก

13.1 บทนำ

สาร $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) ได้รับการยอมรับสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านตัวกระตุ้นและทรานสดิวเซอร์ประสิทธิภาพสูง เนื่องจากมีสมบัติไพโซอิเล็กทริก และค่าสมบัติสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าทางกล ที่ดีเยี่ยม [1] แต่อย่างไรก็ตามวัสดุเหล่านี้มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก จึงมีความเสี่ยงเปรียบทางด้านสภาพแวดล้อมและสุขภาพของมนุษย์ เพื่อที่จะหลีกเลี่ยงปัญหาเหล่านี้ จึงมีงานวิจัยต่างๆ เกิดขึ้น โดยได้มุ่งเน้นไปที่การแสวงหาวัสดุไพโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วอื่นๆ ที่สามารถทดแทนหรือแทนที่วัสดุที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักในปัจจุบัน [2-4]

เมื่อเร็วๆ นี้วัสดุไพโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วได้รับความสนใจอย่างมาก โดยในปัจจุบันมันมีสมบัติเทียบเท่ากับเซรามิกที่มี PZT เป็นฐาน ทำให้เป็นที่น่าสนใจในการนำไปประยุกต์ใช้งาน โดยในบรรดาวัสดุไพโซอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่ว สารบิสมาทโทแทสเซียมไททานเตต $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BKT) ได้รับความเชื่อถือให้เป็นหนึ่งในวัสดุที่มีสมบัติที่ดี [5-11] สารประกอบ BKT ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นเป็นครั้งแรกโดย Smolenskii และคณะ [5] ในปี 1959 ซึ่งมันเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ที่เสถียรซึ่งมีสมมาตรแบบ tetragonal ที่อุณหภูมิห้องและมันมีอุณหภูมิคูรีที่สูง (T_c) ในช่วง 380 - 420 °C [6,9] ต่อมา Ivanova และคณะ [10] ได้มีการรายงานว่ BKT มีสมมาตร tetragonal และมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ $a = 3.913 \text{ \AA}$ และ $c = 3.993 \text{ \AA}$ และยังพบว่ามี การเปลี่ยนแปลงไปสู่วัฏภาค pseudo-cubic ที่อุณหภูมิประมาณ 270 °C และมีการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคไปสู่ cubic ที่อุณหภูมิ 410 °C [10] Hiruma และคณะ [11] สามารถตรวจวัดค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของ BKT ได้ 69.8 pC/N แต่อย่างไรก็ตามมันเป็นเรื่องยากที่จะเตรียมเซรามิก BKT ที่มีความหนาแน่นสูงได้ เนื่องจากความจริงที่ว่า จะพบ

วัฏภาคแปลกปลอมเกิดขึ้นได้ เช่น $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ในระหว่างขั้นตอนการเผาที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ BKT ยังมีสมบัติไพโซอิเล็กทริกโดยทั่วไปที่ไม่สูงพอในการนำไปประยุกต์ใช้งาน [12]

ในการที่จะปรับปรุงสมบัติไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก BKT ที่เกี่ยวข้องและเพื่อตอบสนองความต้องการสำหรับการใช้งานมีความจำเป็นต้องการพัฒนาวัสดุใหม่ โดยมี BKT เป็นฐาน นอกจากนี้การค้นหาคอร์ประกอบที่อยู่ใกล้ขอบเขตระยะ morphotropic (MPB) ระหว่างวัฏภาคของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันเป็นกลยุทธ์อันหนึ่งที่พบบ่อยสำหรับการปรับปรุงสมบัติไพโซอิเล็กทริกของวัสดุไพโซอิเล็กทริกภายในขอบเขต MPB ซึ่งการได้โพลาริเซชันสูงสุดจะนำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพของสมบัติไฟฟ้า [13] ซึ่งพบว่าได้มีการประดิษฐ์สารละลายของแข็งที่มี BKT เป็นพื้น ขึ้นมา ยกตัวอย่างเช่น BKT-BaTiO₃ [14], BNT-BKT-LiTaO₃ [15], BKT-LiNbO₃ [16] และ BKT-BiFeO₃ [17,18] จึงได้รับการประดิษฐ์โดยขอบเขต MPB ได้รับการตรวจสอบ แต่อย่างไรก็ตาม การวิจัยใหม่ที่มีการปรับเปลี่ยนระบบ BKT ยังคงมีความจำเป็นที่จะสามารถทำให้ได้สมบัติไพโซอิเล็กทริกที่เทียบเท่ากับ PZT

บิสมาทิกเกลไทเทเนต (BNiT) เป็นวัสดุไพโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วอีกชนิดที่มีความเป็นไปได้ในการใช้งาน [19] อย่างไรก็ตาม BNiT ไม่เสถียรเมื่อสังเคราะห์ขึ้นภายใต้บรรยากาศปกติหรือความดันปกติ

[20] Choi และคณะ [21] ได้รายงานว่ BNiT มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์และมันแสดงให้เห้นถึง วัฏภาค pseudo-cubic เมื่อสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศความกดดันสูง Kitada และคณะ [22] ได้ สังเคราะห์วัฏภาคเดี่ยวของ $\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ภายใต้ความดันสูง 6 GPa โดยใช้แรงดันสูง พบว่า ข้อมูล hysteresis P - E ของเซรามิกใน BNiT สังเคราะห์ภายใต้ความดันสูงเป็นเวลา 30 วัน แสดงให้เห็นว่าสารนี้ เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกมีค่า P_r น้อย โดยมี $P_r = 0.30 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $E_c = 9.1 \text{ kV}/\text{cm}$ (วัดภายใต้ สนามไฟฟ้าสูงสุด 30 kV/cm) นอกจากนี้ Kitada และคณะ [22] ยังรายงานว่กลุ่มตัวอย่าง มีโครงสร้าง โดเมนเชิงซ้อน และเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก

เมื่อเร็ว ๆ นี้ Bai และคณะ [23] ได้รายงานว่ระบบ Binary ของ $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{BNiT}$ สามารถแสดงสมบัติโพซิอิเล็กทริกที่เหมาะสมที่บริเวณ MPB ($x = 0.06$ และ $x = 0.14$) นอกจากนี้ Choi และคณะ [21] พบว่ ระบบ BNiT- PbTiO_3 สามารถแสดงสมบัติโพซิอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม โดยที่ สมบัติมี d_{33} ที่ 250 pC/N ที่องค์ประกอบ MPB (0.51BNT - 0.49PbTiO_3) ดังนั้นจึงเป็นที่น่าสนใจว่ BNiT สามารถสร้าง สารละลายของแข็งกับ BKT ซึ่งส่งผลในการปรับปรุงสมบัติโพซิอิเล็กทริกให้ดีขึ้นได้

จากการค้นคว้าเอกสารอ้างอิง พบว่ ยังไม่มีผู้ใดประดิษฐ์เซรามิกระบบ BKT-BNiT ดังนั้นใน งานวิจัยนี้ จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อการผลิตเซรามิกแบบระบบทวิภาค (Binary system) ในสูตร $(1-x)\text{BKT}$ - $x\text{BNiT}$ โดยมุ่งเน้นไปที่การหาขอบเขตวัฏภาคมอร์โฟทรอปิก (MPB) ซึ่งคาดว่าจะได้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีเช่น สมบัติโพซิอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม เมื่อเทียบกับเซรามิก BKT ที่ไม่ได้รับการปรับปรุง โดยจะศึกษาบทบาท ของการเติม BNiT ที่มีต่อความหนาแน่นของวิวัฒนาการเปลี่ยนวัฏภาค สมบัติทางไดอิเล็กทริกและเฟอร์โร อิเล็กทริก และพฤติกรรมการยืดหดภายใต้สนามไฟฟ้า (strain) ของเซรามิก BKT

13.2 ขั้นตอนการทดลอง

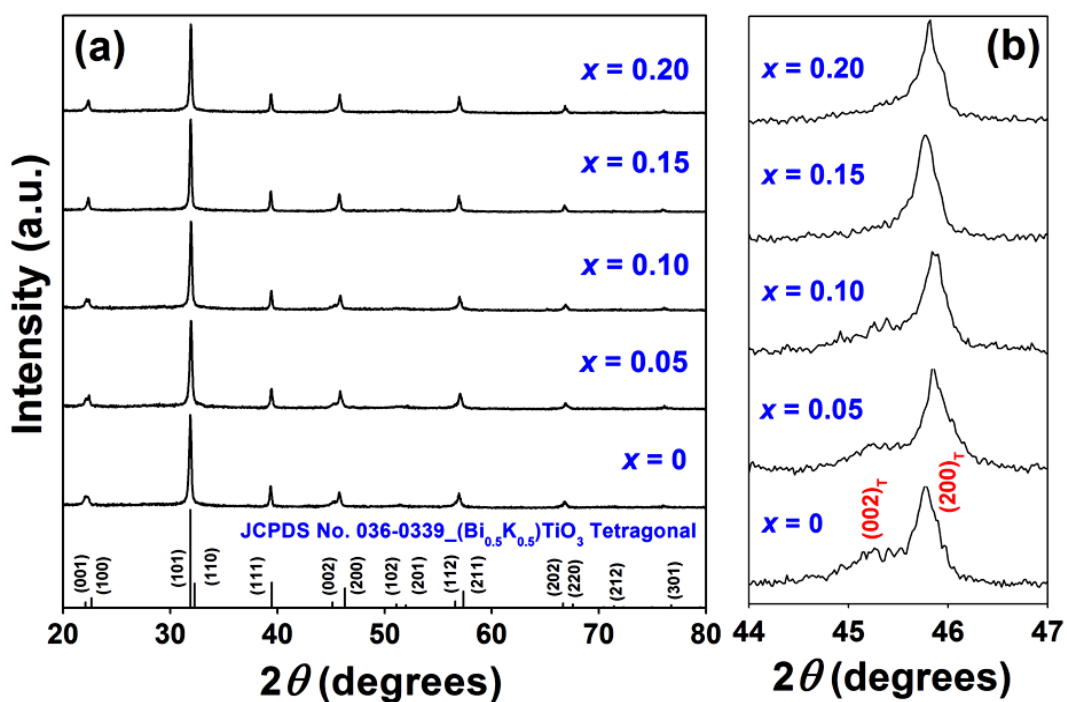
ในส่วนของในระบบ Binary $(1-x)\text{BKT}$ - $x\text{BNiT}$ (ที่ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ และ 0.20) เซรามิกที่ ถูกจัดทำขึ้นโดยวิธีการผสมออกไซด์แบบปกติ สารเคมี Bi_2O_3 , K_2CO_3 , TiO_2 และ NiO ได้ถูกนำมาใช้เป็น เริ่มต้นวัสดุ วัตถุดิบที่ได้รับการชั่งน้ำหนัก ตามสมการของ $(1-x)\text{BKT}$ - $x\text{BNiT}$ จากนั้นทำการบดส่วนผสม กับลูกบดเซอร์โคเนียที่มีความเสถียรเป็นเวลา 6 h ในสารละลายเอทานอล จากนั้นอบแห้งในเตาอบ หลังจากการอบแห้งที่ได้รับการเผาที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 h ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °C/min หลังจากนั้น 3 %โดยน้ำหนักของโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ หรือ PVA ทำการผสมกับผงก่อนที่จะถูก กดแบบแกนเดียวในลักษณะเป็นเหรียญ โดยเมื่เดเหล่านีถูกเผาแล้วที่อุณหภูมิ 1,050 °C เป็นเวลานาน 4 h ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °C /min จากนั้นใช้ X-ray diffractometer (Bruker, D8 discover) ได้ถูกนำมาใช้ในการระบุโครงสร้างของเซรามิก ความหนาแน่นของกลุ่มวัดโดยวิธีการของ Archimedes ตามมาตรฐาน ASTM หมายเลข C 373-88 สำหรับสมบัติทางไฟฟ้าได้ถูกวัดโดยการทากาว เงิน เพื่อใช้ในรูปแบบขั้วไฟฟ้า สมบัติเป็นฉนวนที่ถูกวัดโดยใช้ LCZ meter (Hewlett Packard 4192A) ที่ความถี่ 10 - 1000 kHz สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ถูกตรวจพบด้วยเครื่องทดสอบเฟอร์โรอิเล็กทริก (Radiant Technology) ซึ่งได้ถูกนำมาใช้ในการวัดวงวนฮิสเตอร์ซิส (P - E loop) สำหรับสมบัติโพซิอิเล็กทริกได้ถูกตรวจวัด ซึ่งตัวอย่างทั้งหมดถูก pole ที่ 25 °C ในอ่างน้ำมันซิลิโคนโดยใช้สนามไฟฟ้าขนาด เท่ากับ 5 kV/mm. โดยใช้ระยะเวลา 15 min ค่าสัมประสิทธิ์โพซิอิเล็กทริก (d_{33}) ที่สนามต่ำของแต่ละ ตัวอย่าง ได้รับการวัดโดยใช้ d_{33} มิเตอร์ (KCF Technology S5865) ที่ความถี่ของ 50 Hz จากตัวอย่างที่

มีอายุ 24 h หลังการ pole ที่อุณหภูมิห้อง และข้อมูลความเครียดจากสนามไฟฟ้า ($S-E$) จะใช้ออปติคอล เซนเซอร์ (Fotonic Sensor, MTI-2100) ร่วมกับระบบการทดสอบของ Radiant ferroelectric

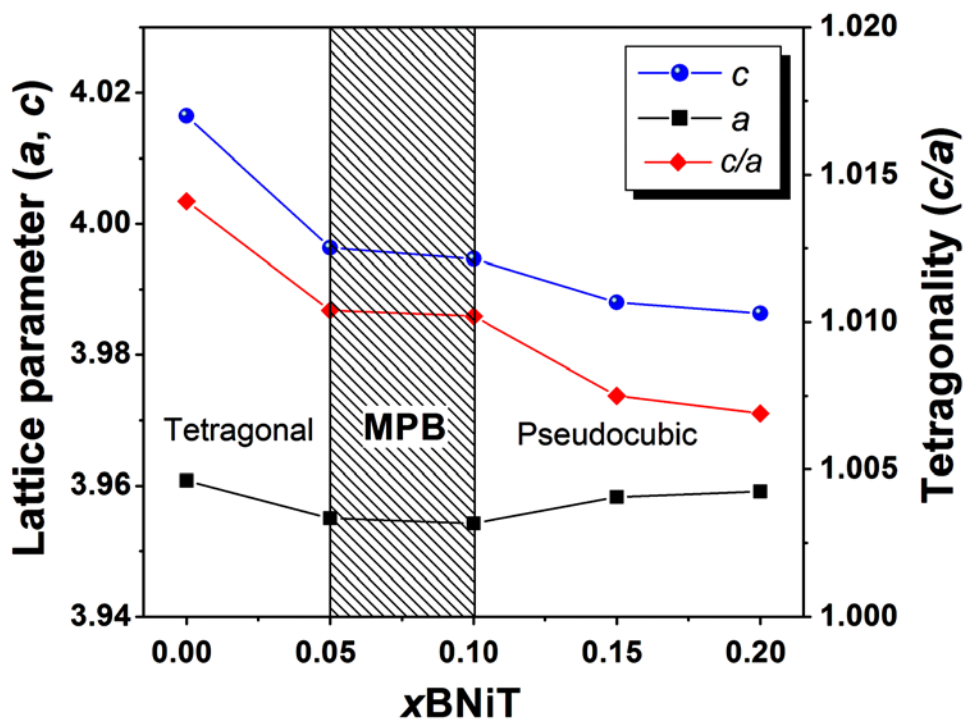
13.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

จากการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่ อุณหภูมิ $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่า เซรามิกที่เตรียมได้มีความหนาแน่นสูงในทุกๆ อัตราส่วนผสมดังแสดงในตาราง ที่ 13.1 ($5.71 - 6.12\text{ g/cm}^3$) และพบว่า การเติม BNiT เข้าไปใน BKT นั้นยังทำให้เซรามิกมีความ หนาแน่นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอีกด้วย

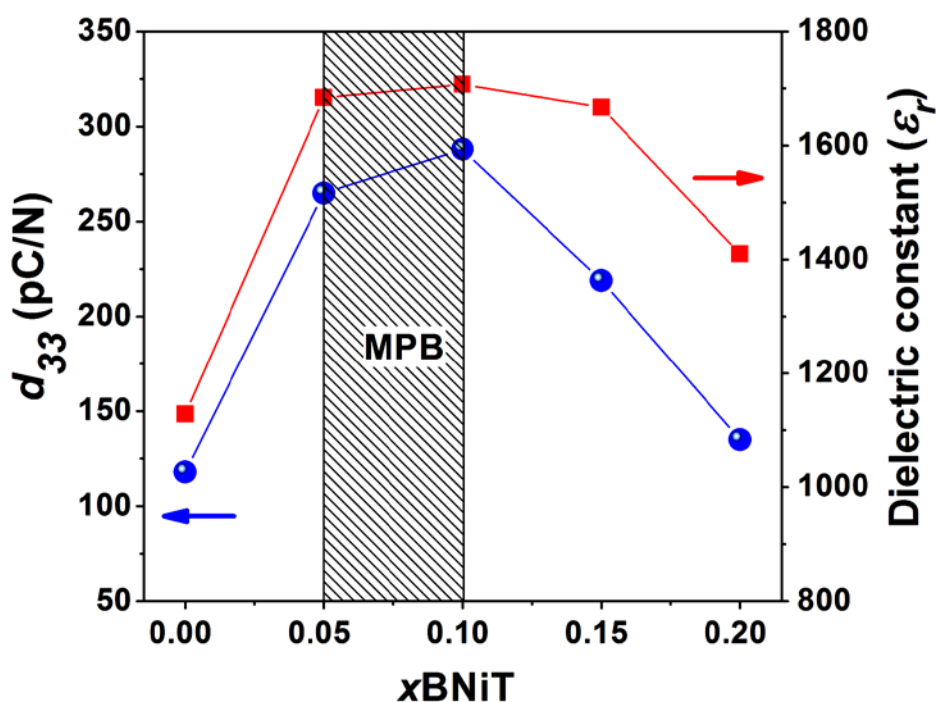
เมื่อนำเซรามิก $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ เผาซินเตอร์ที่ $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ มาตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน ของรังสีเอกซ์ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 13.1 พบว่า เซรามิกมีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ในทุกๆ อัตราส่วน ไม่ พบวัฏภาคแปลกปลอม เช่น $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ เกิดขึ้นเลย [24] (เนื่องจากไม่พบวัฏภาคแปลกปลอมเกิดขึ้นเลยใน รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งแสดงว่าค่าความสามารถในละลายสูงสุด ของการเติมสาร BNiT ลง ใน BKT มีค่ามากกว่า $20\text{ mol\%}$ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ Takenaka และคณะ [25] นอกจากนี้ยังพบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในทุกๆ อัตราส่วนจะเลื่อนไปทางขวามือ ใน ตำแหน่งมุม 2θ ที่มากขึ้น แสดงว่ามีการลดขนาดของหน่วยเซลล์ (unit cell) ซึ่งสาเหตุที่ทำให้เกิดการ เปลี่ยนแปลงเช่นนี้ อาจเป็นเพราะการเจืออะตอมของ Ni^{2+} ($0.69\text{ \AA}$) ซึ่งมีขนาดเล็กกว่า ลงไปใน ตำแหน่งของ B-site ของอะตอม Ti^{4+} ($0.74\text{ \AA}$) [26] ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า ซึ่งจะเห็นว่าขนาดของรัศมี ไอออนต่างกัน จึงส่งผลให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ระหว่างอะตอมเปลี่ยนไปบ้างจึงทำให้มีการเลื่อนของ กราฟเกิดขึ้น และเมื่อทำการพิจารณามุม 2θ ที่แคบลง $2\theta = 44 - 47^{\circ}$ ดังแสดงในรูปที่ 13.1(b) พบว่า เซรามิก BKT มีโครงสร้างแบบเทตระโกนอล [11] ตามไฟล์ข้อมูลหมายเลข 36-0339 ซึ่งสอดคล้องกับ งานวิจัยที่ผ่านมาของ Thongtha และคณะ [27] และอื่นๆ [11,13,17-24] แต่เมื่อเพิ่มปริมาณการเติม สาร BNiT ที่มากขึ้น $5 - 10\text{ mol\%}$ พบว่า โครงสร้าง pseudo-cubic จะมีความโดดเด่นมากขึ้น เนื่องจากมีการรวมกันของพีค $(200)_T-(002)_T$ ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า บริเวณ morphotropic phase boundary หรือ MPB เป็นบริเวณที่ประกอบด้วยวัฏภาคผสมระหว่างโครงสร้างเทตระโกนอลและ pseudo-cubic นั้นอยู่ในเซรามิกอัตราส่วน $0.05 < x < 0.10$ ซึ่งเป็นบริเวณที่คาดว่าเซรามิกใน อัตราส่วนนี้น่าจะมีสมบัติทางไฟฟ้าที่สูง และนอกจากนี้ยัง พบว่า ค่าความเป็นเทตระโกนอล หรือ c/a ก็มีแนวโน้มที่ลดลงด้วยเช่นกัน ดังแสดงในรูปที่ 13.2



รูปที่ 13.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ เผาขึ้นที่ 1050°C เมื่อ (a) $2\theta = 20 - 80^{\circ}$ และ (b) $2\theta = 44 - 47^{\circ}$



รูปที่ 13.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Lattice parameter และค่าความเป็นเทรโกนอลกับ ปริมาณของสาร BNiT ของเซรามิก $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ เผาขึ้นที่ 1050°C



รูปที่ 13.3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า d_{33} และค่า ϵ_r กับปริมาณของสาร BNiT

ตาราง 13.1 สมบัติทางกายภาพและไดอิเล็กทริกของเซรามิก (1-x)BKT-xBNiT เผาซินเตอร์ที่ 1050 °C

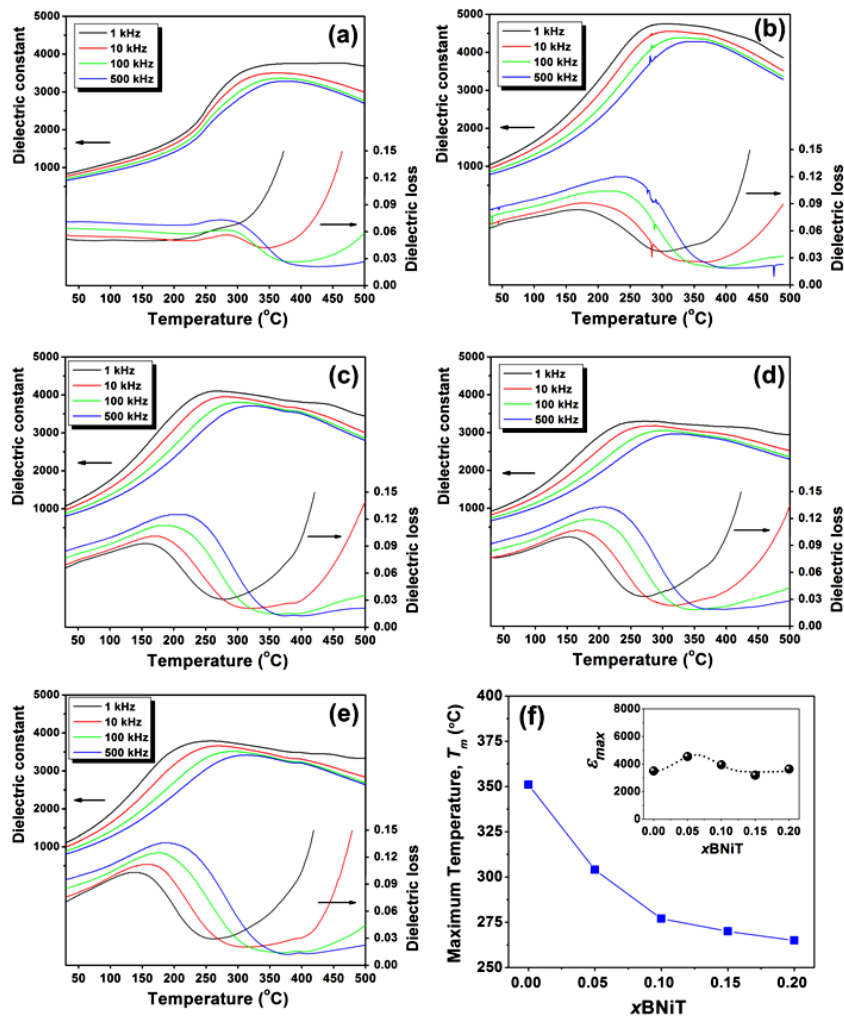
x	Density (g/cm ³)	c/a	ϵ_r^a	$\tan \delta^a$	ϵ_{max}^b	T_m (°C)
0	5.71	1.0141	1130	0.035	3500	351
0.05	5.86	1.0104	1680	0.039	4550	304
0.10	5.93	1.0102	1710	0.036	3950	277
0.15	5.95	1.0075	1670	0.039	3200	270
0.20	6.12	1.0069	1410	0.042	3640	265

^a ข้อมูลไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องและความถี่ 1 kHz.

^b ข้อมูลไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูง (25 – 500 °C) และความถี่ 10 kHz.

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า d_{33} และค่า ϵ_r กับปริมาณของสาร BNiT แสดงในรูปที่ 13.3 จากกราฟจะเห็นว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ของเซรามิก BKT มีค่าเท่ากับ 1130 และ 0.035 ตามลำดับ เมื่อทำการเติม BNiT ลงในเซรามิก BKT ในปริมาณ $x = 0.05$ พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย วัดค่าได้เท่ากับ 1680 และมีค่าสูงสุดเท่ากับ 1710 ที่อัตราส่วน $x = 0.10$ แต่เมื่อทำการเติม BNiT ลงในเซรามิก BKT ในปริมาณที่มากกว่า $x > 0.10$ พบว่า วัสดุภาค pseudo-cubic มีความโดดเด่นมากขึ้น ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มที่ลดลง (ดูตารางที่ 13.1)

กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ วัดที่ความถี่ต่างๆ เมื่อ (a) $x = 0$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.10$, (d) $x = 0.15$ (e) $x = 0.20$ และ (f) กราฟความสัมพันธ์ค่า T_m กับปริมาณของสาร BNiT (ค่า ϵ_{max} กับปริมาณของสาร BNiT) แสดงดังรูปที่ 13.4 จากรูปจะเห็นว่า เซรามิก BKT บริสุทธิ์ มีค่า T_m สูงที่สุด มีค่าเท่ากับ 315°C โดยค่า T_m ที่ได้นี้มีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ Zuo และคณะ [16] และเมื่อเติม BNiT ในปริมาณเพิ่มขึ้น ค่า T_m มีค่าลดลง และยังมีการบวมของพีคที่ตำแหน่ง T_m ด้วย เนื่องจากเป็นปรากฏการณ์ของผ่อนคลาย (relaxor) [28-29] แต่เมื่อเติม BNiT ปริมาณมากไปจนถึง $x = 0.20$ จะมีการ broad ของพีคตรงตำแหน่ง T_m มากขึ้น และค่า T_m มีแนวโน้มที่ลดลงเรื่อยๆ ดังแสดงในรูปที่ 13.4(f)



รูปที่ 13.4 กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ วัดที่ความถี่ต่างๆ เมื่อ (a) $x = 0$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.10$, (d) $x = 0.15$ (e) $x = 0.20$ และ (f) กราฟความสัมพันธ์ค่า T_m กับปริมาณของสาร BNiT (ค่า ϵ_{max} กับปริมาณของสาร BNiT).

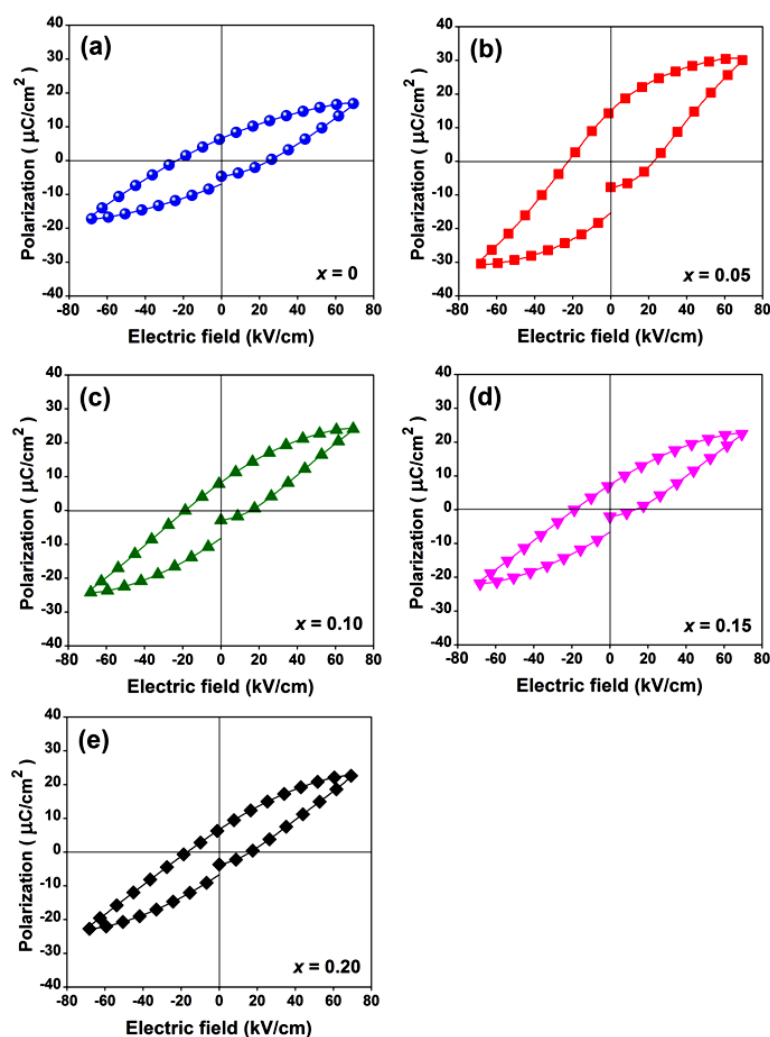
รูปที่ 13.5 แสดงผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BKT-BNiT ณ อุณหภูมิห้อง ภายใต้เงื่อนไขการให้สนามไฟฟ้าตั้งแต่ 70 kV/cm และความถี่ 1 Hz และทำการหาค่า $R_{sq} = (P_r/P_s) + (P_{1.1Ec}/P_r)$ [30] ด้วย ได้ค่าดังแสดงในตารางที่ 13.2 จากผลการตรวจสอบ พบว่า เซรามิก BKT บริสุทธิ์

วัดค่า $P_r = 6.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_s = 18.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 23.9 \text{ kV}/\text{cm}$ และ $R_{sq} = 0.62$ ซึ่งค่าที่วัดได้สอดคล้องกับหลายๆ งานวิจัยที่ผ่านมา [31] ค่า P_r , P_s และ R_{sq} มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติม BNiT และมีค่าสูงที่สุดที่ $x = 0.05$ ซึ่งวัดค่าได้เท่ากับ $P_r = 16.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_s = 31.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $R_{sq} = 0.86$ แต่ค่า E_c มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการเติม BNiT ที่เพิ่มขึ้น สาเหตุที่มีการเพิ่มขึ้นของสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกที่ $x = 0.05 - 0.10$ อาจเนื่องมาจาก จุดนี้มีวิวัฒนาการของทั้งเทอร์โกนอล และ pseudo-cubic ซึ่งจุดเปลี่ยน

วิวัฒนาการนี้จะมีทิศทางของโพลาริเซชันจำนวนมาก ทำให้เซรามิกในอัตราส่วนนี้มีสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกที่สูง [32-34] ซึ่งลักษณะเช่นนี้คล้าย กับเซรามิกระบบ $0.985(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.015\text{LiNbO}_3$ ที่ศึกษาโดย Zuo และคณะ [16] อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่ม BNiT เกินกว่า $x = 0.10$ พบว่าสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย เนื่องจากการเปลี่ยนวิวัฒนาการไปเป็น pseudo-cubic เรียบร้อยแล้ว ซึ่งสมบัติทางไฟฟ้าของวิวัฒนาการ pseudo-cubic จะมีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับวิวัฒนาการผสมระหว่างเทอร์โกนอล และ pseudo-cubic [35-37].

ในส่วนของการวัดค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก หรือ low field d_{33} โดยจะให้สนามไฟฟ้าแก่เม็ดเซรามิกที่ $5 \text{ kV}/\text{mm}$ นาน 15 min หลังจากนั้นทิ้งเม็ดเซรามิกไว้ 24 h แล้วนำไปวัดค่า d_{33} ในทิศทาง direction 3 โดยใช้เครื่อง d_{33} meter ออกมาในหน่วย pC/N จากผลการทดลอง พบว่า เซรามิก BKT บริสุทธิ์ มีค่า d_{33} เท่ากับ $118 \text{ pC}/\text{N}$ โดยค่าที่วัดได้นี้มีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Hiruma และคณะ [11] ซึ่งวัดค่าได้เท่ากับ $69.5 \text{ pC}/\text{N}$ เมื่อเติม BNiT เข้าไปที่ $x = 0.05 - 0.10$ พบว่า ค่า d_{33} มีค่าสูงที่สุดเท่ากับ $265 - 288 \text{ pC}/\text{N}$ โดยค่าที่วัดได้นี้มีค่าสูงกว่างานวิจัยที่ผ่านมาของกลุ่ม Zuo [16] ที่ศึกษาเซรามิกระบบ $0.985(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.015\text{LiNbO}_3$ ซึ่งวัดค่าได้เท่ากับ $75 \text{ pC}/\text{N}$ สาเหตุที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากจุดนี้เป็นจุดเปลี่ยนวิวัฒนาการจากเทอร์โกนอลไปเป็น pseudo-cubic หรือที่เรียกว่าบริเวณ morphotropic phase boundary หรือ MPB จึงมีจำนวนโพลาริเซชันที่สามารถจัดเรียงภายใต้สนามไฟฟ้าให้ได้ปริมาณมาก ทำให้มีค่า d_{33} สูงที่สุด ประกอบกับการลดลงของค่าสนามไฟฟ้าบีบบังคับ (E_c) จาก $24 \text{ kV}/\text{cm}$ เหลือแค่ $20 \text{ kV}/\text{cm}$ จึงส่งผลทำให้การเคลื่อนที่ของโดเมนดีขึ้น ทำให้มีค่าทางไฟฟ้าที่ดีขึ้นด้วย แต่เมื่อทำการเพิ่มปริมาณ BNiT มากขึ้นเกินกว่า $x > 0.10$ พบว่า ค่า d_{33} มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเป็น $135 \text{ pC}/\text{N}$ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ullah และคณะ [38-40]

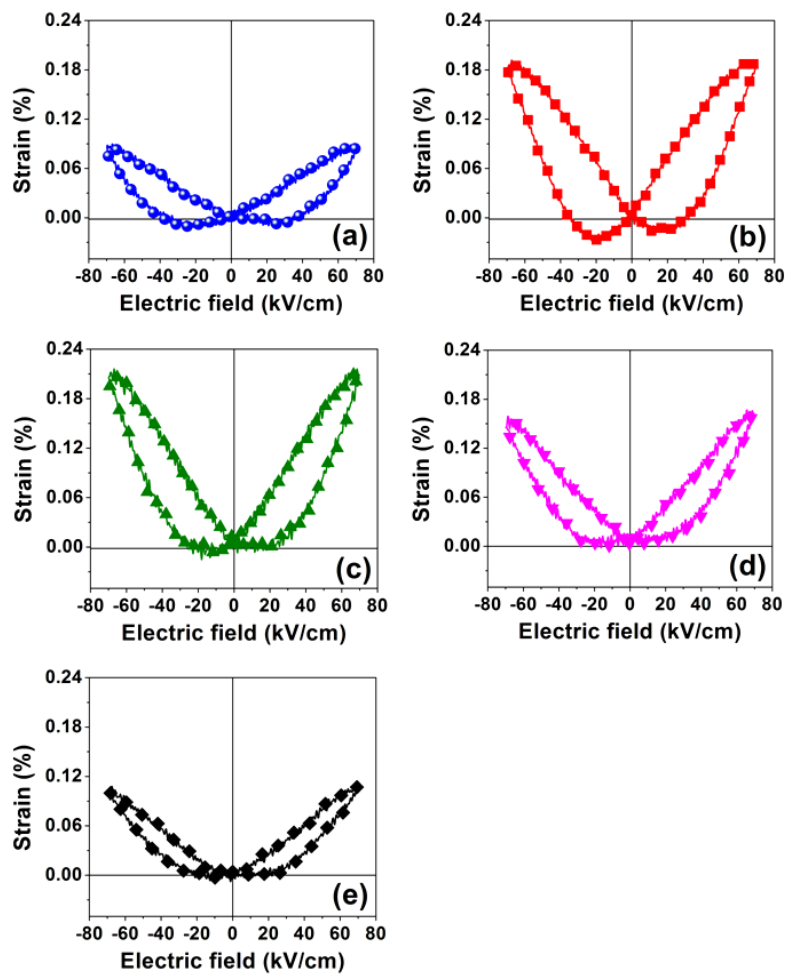
ในส่วนของการวัดผล Strain หรือ Electric field-induced strain ที่สนามไฟฟ้า $70 \text{ kV}/\text{cm}$ และความถี่ 0.1 Hz ดังแสดงในรูป 13.6 และค่า S_{max} และ normalized strain coefficient ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) แสดงดังในตารางที่ 13.2 พบว่า เซรามิก BKT บริสุทธิ์ มีลักษณะของ loop เป็นวงวนผีเสื้อ (typical butterfly-shaped, Strain ปกติ) กล่าวคือ มีการยืดในทิศทางบวก วัดค่าการยืดในทิศทางบวก หรือ S_{max} เท่ากับ 0.10% และมี $d^*_{33} = 137 \text{ pm}/\text{V}$ ซึ่งค่าที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ Hiruma และคณะ [11] ซึ่งวัดค่า $d^*_{33} = 135 \text{ pm}/\text{V}$ ที่อัตราส่วนของ $0.05 < x < 0.10$ วัดค่า d^*_{33} และ S_{max} ได้มากที่สุด โดย $d^*_{33} = 287 - 313 \text{ pm}/\text{V}$ และ $S_{max} = 0.20 - 0.22\%$ ตามลำดับ แต่เมื่อทำการเพิ่มปริมาณ BNiT มากขึ้นเกินกว่า $x > 0.10$ พบว่า ค่า d^*_{33} และ S_{max} มีค่าลดลงดังแสดงในรูปที่ 13.7 เนื่องจากการเปลี่ยนวิวัฒนาการไปเป็น pseudo-cubic เรียบร้อยแล้ว ซึ่งสมบัติทางไฟฟ้าของวิวัฒนาการ pseudo-cubic จะมีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับวิวัฒนาการผสมระหว่างเทอร์โกนอลและ pseudo-cubic ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้สอดคล้องกับงานวิจัยในเซรามิกระบบ $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BiAlO}_3$ [41]



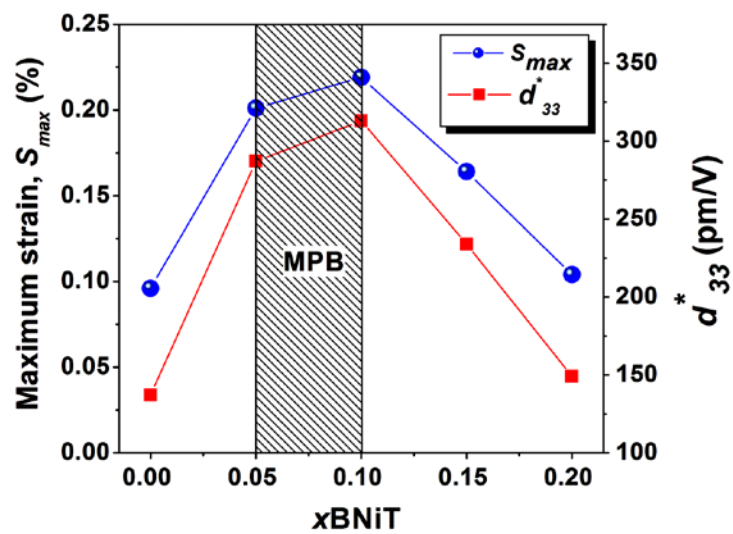
รูปที่ 13.5 วงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ เผาขึ้นเตอร์ที่ $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, วัดค่าที่สนามไฟฟ้า 70 kV/cm เมื่อ (a) $x = 0$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.10$, (d) $x = 0.15$ และ (e) $x = 0.20$.

ตาราง 13.2 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ เผาขึ้นเตอร์ที่ $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$

x	P_r ($\mu\text{C/cm}^2$)	P_s ($\mu\text{C/cm}^2$)	ΔP	E_c (kV/cm)	R_{sq}	d_{33} (pC/N)	S_{max} (%)	d_{33}^* (pm/V)
0	6.9	18.7	11.8	23.9	0.62	118	0.10	137
0.05	16.6	31.7	15.1	22.5	0.86	265	0.20	287
0.10	8.6	25.4	16.8	20.3	0.79	288	0.22	313
0.15	7.3	23.7	16.4	18.4	0.65	219	0.16	234
0.20	7.2	23.6	16.4	15.9	0.55	135	0.10	149



รูปที่ 13.6 วงวนผีเสื้อ (Butterfly curve) ของเซรามิก $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ เผาซินเทอร์ที่ $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, วัดค่าที่สนามไฟฟ้า 70 kV/cm และความถี่ 0.1 Hz เมื่อ (a) $x = 0$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.10$, (d) $x = 0.15$ และ (e) $x = 0.20$.



รูปที่ 13.7 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า strain และค่า d_{33}^* กับปริมาณการเติม BNiT

13.4 สรุป

จากผลการทดลองทั้งหมดที่ผ่านมา สรุปได้ว่า สามารถเตรียมเซรามิก BKT-BNIT ในทุกๆ อัตราส่วน ด้วยวิธีผสมแบบมิกซ์ออกไซด์ได้อุณหภูมิ 1050 °C นาน 4 h เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดที่ใช้ในการเผาซินเตอร์เซรามิกให้มีค่าความหนาแน่นสูง ผลการตรวจสอบ XRD พบว่า ในทุกๆ อัตราส่วนผสมมีโครงสร้างเป็นเพอร์รอฟสไกต์ ไม่พบวัฏภาคแปลกปลอมเกิดขึ้นเลย และในหลายๆ อัตราส่วนผสมที่ทำการศึกษา เมื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก พบว่า การเติมสาร BNIT ลงในเซรามิก BKT ในปริมาณ $0.05 < x < 0.10$ เป็นอัตราส่วนที่ช่วยทำให้เซรามิกมีสมบัติทางไฟฟ้าสูงที่สุด โดยวัดค่าได้เท่ากับ สมบัติไดอิเล็กทริก ($\epsilon_r = 1710$, $\tan\delta = 0.036$) สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก ($P_r = 16.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 22.5 \text{ kV}/\text{cm}$ และ $R_{sq} = 0.86$) และสมบัติไพโซอิเล็กทริก ($d_{33} = 288 \text{ pC}/\text{N}$, $S_{max} = 0.22\%$ และ $d^*_{33} = 313 \text{ pm}/\text{V}$)

13.5 เอกสารอ้างอิง

1. S. Zhang, R. Xia, T.R. Shrout, J. Electroceram. 19 (2007) 251-257.
2. Y. Li, K.S. Moon, C.P. Wong, Science. 308[5727] (2005) 1419-1420.
3. E. Cross, Nature. 432[7013] (2004) 24-25.
4. G.A. Smolensky, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Krainic, Fiz. Tverd. Tela. 2 (1960) 2982-2985.
5. G.A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya, Fiz. Tverd. Tela. 1 (1959) 1562-1572.
6. C.F. Buhrer, J. Chem. Phys. 36 (1962) 798-803.
7. I.P. Pronin, N.N. Parfenova, N.V. Zaitseva, V.A. Isupov, G.A. Smolenskii, Fiz. Tverd. Tela. 24 (1982) 1060-1062.
8. A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, E. Otsuki, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 5564-5567.
9. P. Fu, Z. Xu, R. Chu, W. Li, Q. Xie, G. Zang, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) 822-826.
10. V.V. Ivanova, A.G. Kapishev, Y.N. Venevtsev, G.S. Zhdanov, Izv. Akad. Nauk, Ser. Fiz. 26 (1962) 354-356.
11. Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata, T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 5040 - 5044.
12. N.D. Quan, L.H. Bac, D.V. Thiet, V.N. Hung, D.D. Dung, Adv. Mater. Sci. Eng. 8 (2014), 1-13.
13. T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma, Y. Yoshii, K. Matumoto, J. Electroceram. 19 (2007) 259-265.
14. M. Nemoto, Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 3829-3832.
15. N.B. Do, H.B. Lee, D.T. Le, S.K. Jeong, I.W. Kim, W.P. Tai, J.S. Lee, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) S134-S137.
16. W. Zuo, R. Zuon, W. Zhao, Ceram. Int. 39 (2013) 725-730.
17. H. Matsuo, Y. Noguchi, M. Miyayama, M. Suzuki, A. Watanabe, S. Sasabe, T. Ozaki, S. Mori, S. Torii, T. Kamiyama, J. Appl. Phys. 108 (2010) 104103-6.

18. J.M. Kim, Y.S. Sung, J.H. Cho, T.K. Song, M.H. Kim, H.H. Chong, T.G. Park, D. Do, S.S. Kim, *Ferroelectrics*. 404 (2010) 88-92.
19. Q. Zhou, C. Zhou, H. Yang, G. Chen, W. Li, H. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 3889-3893.
20. P. Jarupoom, E. Patterson, B. Gibbons, G. Rujijanagul, R. Yimnirun, D.P. Cann, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 152901-3.
21. S.M. Choi, C.J. Stringer, T.R. Shrout, C.A. Randall, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 034108-2.
22. K. Kitada, M. Kobune, W. Adachi, T. Yazawa, H. Saitoh, K. Aoki, J.I. Mizuki, K. Ishikawa, Y. Hiranaga, Y. Cho, *Chem. Lett.* 37 (2008) 560 - 561.
23. W. Bai, F. Liu, P. Li, B. hen, J. Zhai, H. Chen, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 3457-3466.
24. W. Zhao, R. Zuo, *Ceram. Inter.* 39 (2013) 9121-9124.
25. T. Takenaka, M. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 4218 - 4222.
26. R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* 32 (1976) 751-767.
27. A. Thongtha, A. Laowanidwatana, T. Bongkarn, *Int. Ferroelectrics*. 149 (2013) 32-38.
28. G. Fan, W. Lu, X. Wang, F. Liang, J. Xiao, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 035403-035406.
29. D. Lin, K.W. Kwok, H.L.W. Chan, *Solid State Ionics*. 178 (2008) 1930-1937.
30. G.H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [4] (1999) 797-818.
31. P. Phetnoi, S. Niemcharoen, R. Muanghlua, M. Sutapun, N. Vittayakorn, *Electrical Engineering/Electronics Computer Telecommunications and Information Technology (ECTI-CON) International Conference*, 19 -21 May 2010, pp. 962 - 965.
32. J. Li, F. Wang, C.M. Leung, S.W. Or, Y. Tang, X. Chen, T. Wang, X. Qin, W. Shi, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 5702-5708.
33. Z.W. Chen, J.Q. Hu, *Adv. Appl. Ceram.* 107 (2008) 222-226.
34. C.A. Randall, N. Kim, J. Kucera, W. Cao, T.R. Shrout, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 677-688.
35. T. Wang, L. Jin, Y. Tian, L. Shu, Q. Hu, X. Wei, *Mater. Lett.* 137 (2014) 79-81.
36. Q. Zhang, L. Wang, J. Luo, Q. Tang, J. Du, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1871-1873.
37. H. Ogihara, C.A. Randal, S.T.M. Kinsty, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1719-1724.
38. A. Ullah, R.A Malik, A. Ullah, D.S. Lee, S.J. Jeong, J.S. Lee, I.W. Kim, C.W. Ahn, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 29-35.
39. A. Ullah, C.W. Ahn, S.Y. Lee, J.S. Kim, I.W. Kim, *Ceram. Int.* 38S (2012) S363-S368.
40. A. Ullah, C.W. Ahn, A. Hussain, I.W. Kim, H.I. Hwang, N.K. Cho, *Solid State Commun.* 150 (2010) 1145-1149.
41. A. Ullah, C.W. Ahn, A. Hussain, S.Y. Lee, H.J. Lee, I.W. Kim, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 1174-1181.

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 13)

14. อิทธิพลของการรวมตัวของอะลูมิเนียมออกไซด์ขนาดนาโน ต่อโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$

14.1 บทนำ

เลดเซอร์โคเนตไททาเนต ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ หรือ PZT) ได้มีการศึกษากันอย่างแพร่หลาย หลังจากการค้นพบตั้งแต่ปี ค.ศ. 1950 [1-4] ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่า PZT สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็น เซนเซอร์และแอคชูเอเตอร์ เนื่องจากมีค่าไดอิเล็กทริกและสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกที่ดี (เช่น มีค่า d_{33} ประมาณ 300 pC/N และ k_{33} ประมาณ 0.5 [5] โดย PZT มีโครงสร้างเป็นแบบเพอร์รอฟสไกต์ ซึ่งมีโครงสร้างพื้นฐานคือ ABO_3 และส่วนประกอบของ PZT จะเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก เมื่อมีอัตราส่วนของ $\text{Zr} : \text{Ti}$ ที่มากกว่า 95 : 5 นั้นเอง อุณหภูมิคูรี (T_c) ของ PZT ที่ได้กล่าวมาข้างต้นมีหน่วยเซลล์เป็นแบบคิวบิก แต่ T_c ของสารประกอบที่มีอัตราส่วน $\text{Zr} : \text{Ti}$ มากกว่า 53 : 47 จะมีการบิดเบี้ยวของโครงสร้างแบบเทระโกนอลหรือออโทรมบิก จากรอยต่อของวัฏภาค (morphotropic phase boundary (MPB)) สองวัฏภาคซึ่งก็คือรอมโบฮีดรอลและเทระโกนอล [6-7] ซึ่งได้มีการรายงานผลการวิจัยของ PZT พบว่ามีสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่สูงเมื่ออัตราส่วนของสารประกอบเข้าใกล้จุด MPB ที่อัตราส่วน Zr/Ti คือ 52 : 48 ที่อุณหภูมิห้อง [7]

PZT และ สาร PZT ที่ผ่านการปรับปรุงแล้ว มีความสำคัญในการประยุกต์ใช้ทางด้านเทคโนโลยี เช่น ทรานสดิวเซอร์ ตัวตรวจวัดสัญญาณและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทางแสง และอุปกรณ์เหนี่ยวนำประจุไฟฟ้า [8] สำหรับเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในเชิงพาณิชย์นั้น ได้มีการออกแบบให้อยู่ในบริเวณใกล้เคียงจุด MBP ที่รูปแบบของสารประกอบต่างๆ ที่มีการเติมสารเจือเพื่อให้ตรงตามจุดประสงค์ของการปรับปรุงที่ดี [1-2] ตัวอย่างเช่น การเติมไอออนของกลุ่มโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท เช่น Sr^{2+} , Ca^{2+} และ Ba^{2+} ซึ่งนิยมใช้ในการแทนที่ Pb^{2+} [8] จากงานวิจัยของ Hu และคณะ [9] ที่ได้ทำการศึกษาลักษณะของ Pb^{2+} และ Ba^{2+} ที่มีผลต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก PZT ซึ่งพบว่าการเติม Sb 0.6 wt% และ Ba 0.2 wt% ได้แสดงสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่ดี คือ d_{33} มีค่าเท่ากับ 438 pC/N, k_p มีค่าเท่ากับ 66.3 % และ ϵ_r มีค่าเท่ากับ 1740 และจากงานวิจัยของ Zheng และคณะ [10] ได้รายงานการแทนที่ของ Sr ในเซรามิก PZT ที่เจือด้วย Nb ซึ่งโดยทั่วไปแล้วจะมีสมบัติไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกที่สูงมากกว่า PZT ยกตัวอย่างเช่น การแทนที่ที่ตำแหน่ง A ในเซรามิก PZT ซึ่งมีแนวโน้มว่าจุด MPB ของวัสดุผสมจะเคลื่อนไปทางวัฏภาคของเทระโกนอล จากงานวิจัยของ Zheng และคณะ [6] พบว่าการเจือร่วมกันของ Sr และ Sb ใน PZT นำไปสู่เซรามิกไพโซอิเล็กทริกแบบอ่อนและองค์ประกอบของ $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ แสดงถึงค่า d_{33} ที่ดีคือ 600 pC/N อีกทั้งยังพบว่าเมื่อปีที่ผ่านมา งานวิจัยต่างๆ ได้มีการพยายามปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PZT ที่มีการเจือด้วยธาตุต่างๆ [11-12] ยกตัวอย่างเช่น Nd^{3+} [13] หรือด้วยรูปแบบวัสดุผสมต่างๆ คือ PZT/BNT [14] และ PZT/BNLT [15] นอกเหนือจากนั้นยังมีการรายงานผลการวิจัยทางสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกหลายๆ ตัวที่มี BaTiO_3 เป็นฐาน เช่น BZT/NiO [16] และ Pb เป็นฐาน เช่น PZT/ Al_2O_3 [17-18], $\text{PbZrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [19] และ PZT/SiC [20] ที่สามารถปรับปรุงโดยการเติมวัฏภาคที่สองที่เป็นอนุภาคนาโน

ในงานวิจัยนี้ เราเลือกที่จะปรับปรุง PZT ที่มีองค์ประกอบเป็น $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ เป็นฐาน ซึ่งมันแสดงสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่น่าสนใจ เพื่อที่จะให้ได้ตรงตามความต้องการตามการประยุกต์ใช้ที่เฉพาะเจาะจง ในการศึกษาเซรามิกที่มี PZT เป็นฐานที่เติมด้วยขนาดอนุภาคนาโนของ

Al_2O_3 ดังนั้นจึงทำการศึกษาผลกระทบของการเติมอนุภาคนาโนของ Al_2O_3 ต่อโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้า อาทิเช่น สมบัติไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ (PSZST) และคาดหวังว่าเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 จะแสดงสมบัติที่ดีกว่า PSZST และ Al_2O_3 เพียงอย่างเดียว

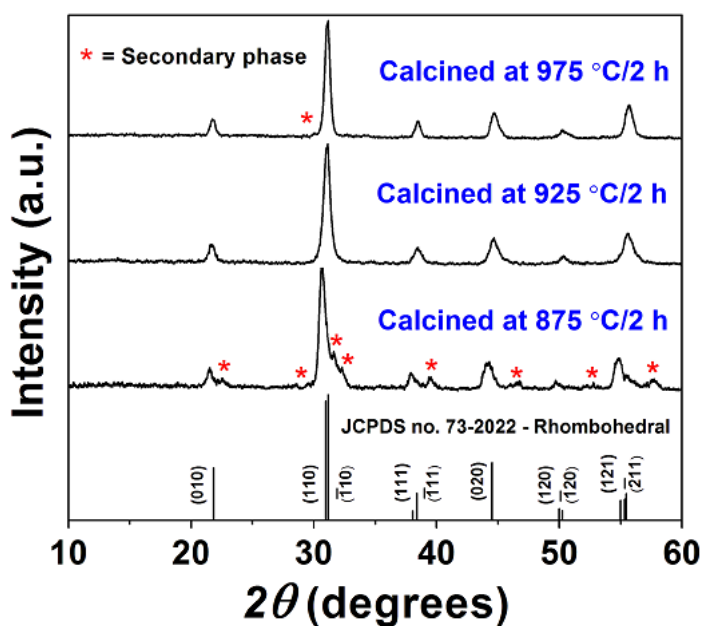
14.2 ขั้นตอนการทดลอง

เซรามิก $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ / Al_2O_3 หรือ PSZST/ Al_2O_3 ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีออกไซด์แบบดั้งเดิม วัสดุตั้งต้นเกรดที่ผ่านการวิเคราะห์ของ PbO , SrCO_3 , ZrO_2 , Sb_2O_3 , TiO_2 และ Al_2O_3 ขนาดอนุภาคนาโนเมตร สารประกอบออกไซด์และคาร์บอนที่มีความบริสุทธิ์สูงที่เป็นวัสดุตั้งต้นที่ผ่านการชั่งตามอัตราส่วนตามทฤษฎีของสารประกอบ $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ และผ่านการบดผสมด้วยวิธีการบดแบบหมุนวนเป็นเวลานาน 24 h ในตัวกลางเอทานอล หลังจากนั้นสารเหลวชั้นถูกนำไปทำให้แห้งในตู้อบเป็นเวลานาน 24 h ผงของ PSZST ที่ได้นำไปเผาด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศที่อุณหภูมิ 875-975 °C เป็นเวลานาน 2 h ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นและลดลงที่ 10 °C/min หลังจากนั้นเติม Al_2O_3 ขนาดอนุภาคนาโนเมตรลงในผง PSZST ที่ผ่านการเผาด้วยความร้อนเรียบร้อยแล้ว โดยเติมที่อัตราส่วนแตกต่างกัน (0, 0.5, 1.0 และ 2.0 vol%) และหลังจากนั้นทำการบดผสมอีกครั้งในตัวกลางเอทานอลเป็นเวลานาน 24 h และเติมตัวเชื่อมประสานโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) 1 wt% ในปริมาณเล็กน้อยก่อนที่จะนำไปขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแบบแกนเดียวในรูปแบบเหรียญที่มีขนาดความกว้าง 10 mm ต่อมาทำการอบชิ้นงานด้วยความร้อนในอากาศที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลานาน 2 h เพื่อกำจัดตัวเชื่อมประสาน หลังจากนั้นทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250 °C เป็นเวลานาน 2 h ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นและลดลงที่ 10 °C/min ภายใต้บรรยากาศที่ปิดสนิทภายใต้บรรยากาศของ PbO จากผงของ PbZrO_3

ความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกวัดโดยวิธีการของอะคริมิตัส การระบุลักษณะเฉพาะของวัฏภาคของผงและชิ้นงานเซรามิกวัดโดยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ด้วยรังสี $\text{CuK}\alpha$ ที่ช่วงของ 2θ ระหว่าง 10-60 ° การตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM, JEOLJSM-6335F) ถูกใช้เพื่อทำให้ทราบถึงลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของพื้นผิวชิ้นงานที่ได้หลังจากการให้ความร้อน ชิ้นงานที่จะทำการตรวจวิเคราะห์ทางจุลภาคนั้นจะเป็นชิ้นงานในรูปทรงแบบเหรียญที่ผ่านการขัดให้เรียบและเป็นเงา หลังจากนั้นทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่ำ ประมาณ 150-200 °C นาน 15 min ด้วยอัตราการเพิ่มและลดของอุณหภูมิ 5 °C/min สำหรับขนาดของเกรนนั้นทำการตรวจสอบด้วยวิธีลากเส้นตัดผ่านบนภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ขนาดเกรนเฉลี่ยนั้นอยู่ที่การประมาณจากการนับจำนวนของเกรนจากหนึ่งเส้นหรืออาจจะมากกว่านั้น สำหรับการวัดค่าทางไฟฟ้า ชิ้นงานนั้นจะผ่านการขัดจนกว่าจะได้ระนาบพื้นผิวที่เรียบและเคลือบทั้งสองด้านด้วยเงิน หลังจากนั้นนำไปให้เผาที่อุณหภูมิ 650 °C นาน 30 min การวัดค่าทางไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิสามารถทำได้โดยใช้เครื่อง LCR มิเตอร์ รุ่น 4284A และความคุมอุณหภูมิด้วยเตาเผาจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 300 °C และเทียบกับความถี่ต่างๆ จาก 1-1000 kHz ระบบการวัดเฟอร์โรอิเล็กทริกประยุกต์ใช้การวัดของสนามไฟฟ้าโดยวัดผลของวงวนฮิสเทอรีซิสลูป (P-E) โดยใช้สนามไฟฟ้ากระแสสลับที่ 20 kV/cm ที่ความถี่ 1 Hz การศึกษาสมบัติไพโซอิเล็กทริกทุกชิ้นงานที่ผ่านการโพลที่อุณหภูมิห้อง (25 °C) ภายในน้ำมันซิลิโคนพร้อมโดยให้กระแสไฟฟ้า 2 kV/mm นาน 30 min สัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของชิ้นงานตัวอย่างทำการวัดผลโดยใช้เครื่อง d_{33} มิเตอร์ (KCF technologies S5865) ที่ความถี่ 50 Hz

14.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ผง $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ หรือ PSZST ที่แคลไซน์นาน 2 h ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นและลดลงที่ $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ภายใต้บรรยากาศปกติที่อุณหภูมิต่างๆ ตั้งแต่ 875 ถึง $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ เพื่อที่จะได้อุณหภูมิแคลไซน์ที่มากที่สุด ลักษณะของผงที่ผ่านการแคลไซน์แสดงในรูปแบบของลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง PSZST แสดงในรูปที่ 14.1 ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิ 875 $^{\circ}\text{C}$ พบวัฏภาคสารเคมีตั้งต้น (PbO , SrCO_3 , ZrO_2 , Sb_2O_3 และ TiO_2) คงเหลือ และเมื่อเผาแคลไซน์อุณหภูมิที่ $925\text{ }^{\circ}\text{C}$ นาน 2 h พบลักษณะโครงสร้างของวัฏภาคแสดงความสมบูรณ์และลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงวัฏภาคบริสุทธิ์ ซึ่งลักษณะของรูปแบบการเลี้ยวเบนระบุถึงรูปแบบของผลึกเดี่ยวเพอร์รอฟสไกต์ที่มีลักษณะของพีคที่สูงและคมชัด ความสมมาตรของชิ้นงานมีลักษณะเฉพาะเป็นแบบรอมโบอีตรอลซึ่งตรงกับไฟล์มาตรฐานหมายเลข 73-2022 ของ PZT อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิแคลไซน์ถึง $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ กลับทำให้พบวัฏภาคเล็กๆ ของวัฏภาคแปลกปลอม ดังนั้นจากผลการศึกษาวัฏภาคของผง PSZST จะมีความสมบูรณ์เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $925\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 h



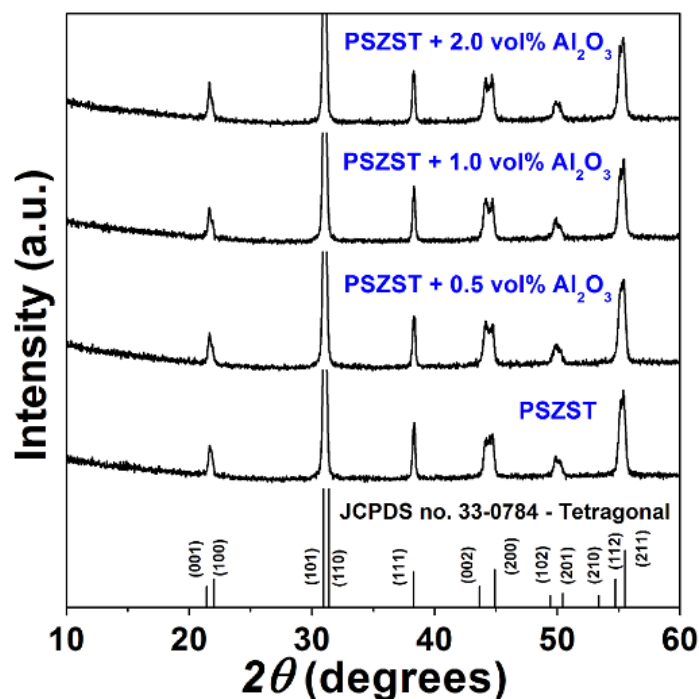
รูปที่ 14.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง PSZST ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 875 - $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 h

รูปแบบการเลี้ยวเบนของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 ($2\theta = 10$ - 60°) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ แสดงในรูปที่ 14.2 ผลึกเดี่ยวโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์พบในชิ้นงานทุกอัตราส่วนผสม และไม่พบวัฏภาคของ Al_2O_3 นั้นอาจเกิดจากปริมาณของ Al_2O_3 ที่เติมมีไม่มากและไม่เพียงพอที่จะตรวจพบด้วยกระบวนการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ความกว้างของ 2θ ตั้งแต่ 43 - 45.5° แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนดังรูปที่ 14.3 โดยทั่วไปแล้ว PZT ที่มีองค์ประกอบเข้าใกล้ MPB ที่อุณหภูมิห้องจะ

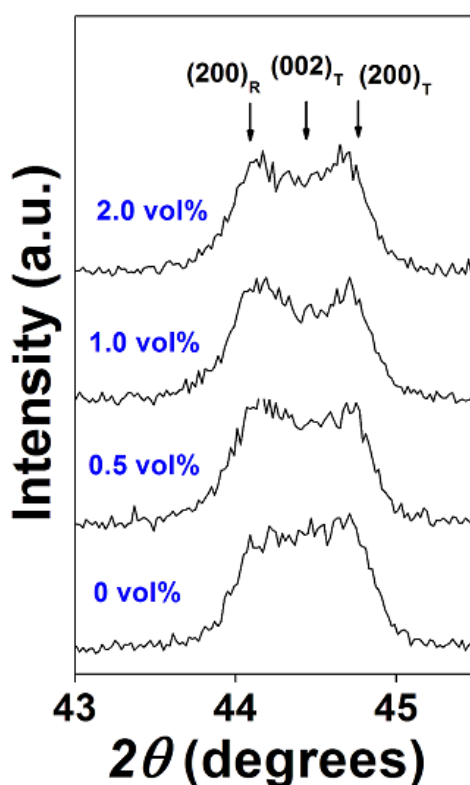
ประกอบด้วยวัฏภาคสองวัฏภาคด้วยกัน ตัวอย่างเช่น วัฏภาคของรอมโบอีตรอลและเทตระโกนอล ที่ตำแหน่งพีคของ $(200)_R$ ในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงให้เห็นถึงวัฏภาคของรอมโบอีตรอลที่สมบูรณ์ แต่ทว่าพีคนั้นแยกออกอีกสองพีคด้วยกัน คือ $(002)_T$ และ $(200)_T$ ที่เป็นลักษณะเฉพาะของวัฏภาคของเทตระโกนอล [8] โดยพื้นฐานของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ความกว้างของ 2θ เท่ากับ $43-45.5^\circ$ พบว่าสารบริสุทธิ์ของ PSZST จัดอยู่ในกลุ่มของรอมโบอีตรอลซึ่งตรงกับไฟล์มาตรฐานหมายเลข 73-2022 ซึ่งเป็นสิ่งที่แสดงได้อย่างชัดเจนจากการแยกออกเป็นสองพีคของ $(002)_T$ และ $(200)_T$ และพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ลักษณะพีคที่กว้างของ $(200)_R$ เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ Al_2O_3 มากกว่า 2 vol% แต่อย่างไรก็ตาม รูปแบบการเลี้ยวเบนยังแสดงการแยกของพีค $(002)_T$ และ $(200)_T$ ซึ่งคือการผสมกันของวัฏภาครอมโบอีตรอลและเทตระโกนอล [21-22]

ตารางที่ 14.1 สมบัติทางกายภาพ ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PSZST ที่เติม Al_2O_3 ในปริมาณต่างๆ

Al_2O_3 mol %	Density (g/cm ³)	Grain size (μm)	ϵ_r	$\tan \delta$	T_c (°C)	ϵ_{max}	P_r ($\mu C/cm^2$)	P_{max} ($\mu C/cm^2$)	E_c (kV/cm)	R_{sq}	d_{33} (pC/N)
0	7.40	9.73	1479	0.030	205	12327	19.82	21.63	11.68	1.15	339
0.5	7.49	9.34	1860	0.029	204	19709	25.21	29.32	9.19	1.35	412
1.0	7.48	8.88	1900	0.031	203	19872	28.97	33.43	9.08	1.30	561
2.0	7.51	3.08	1970	0.038	203	18479	29.53	33.89	8.75	1.29	646

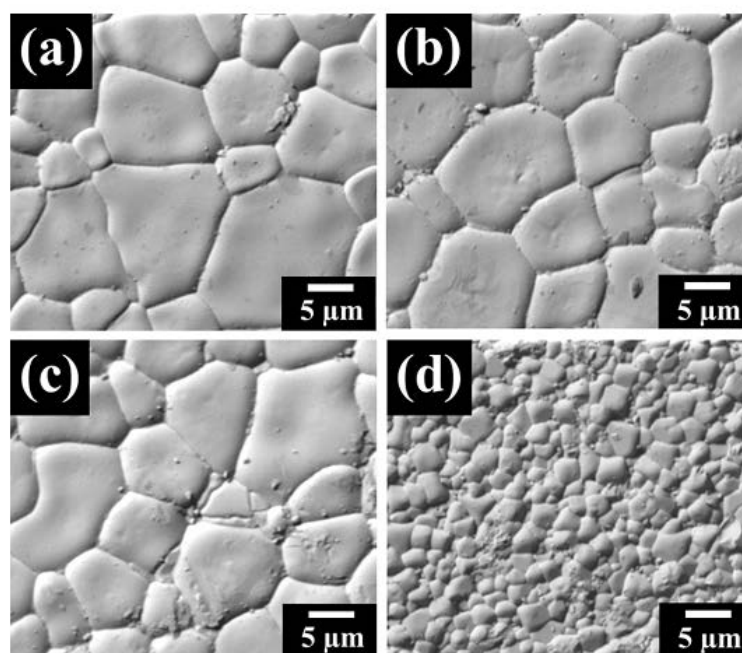


รูปที่ 14.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 ที่เผาผนึกที่ $1250^\circ C$ โดย $2\theta = 10 - 60^\circ$



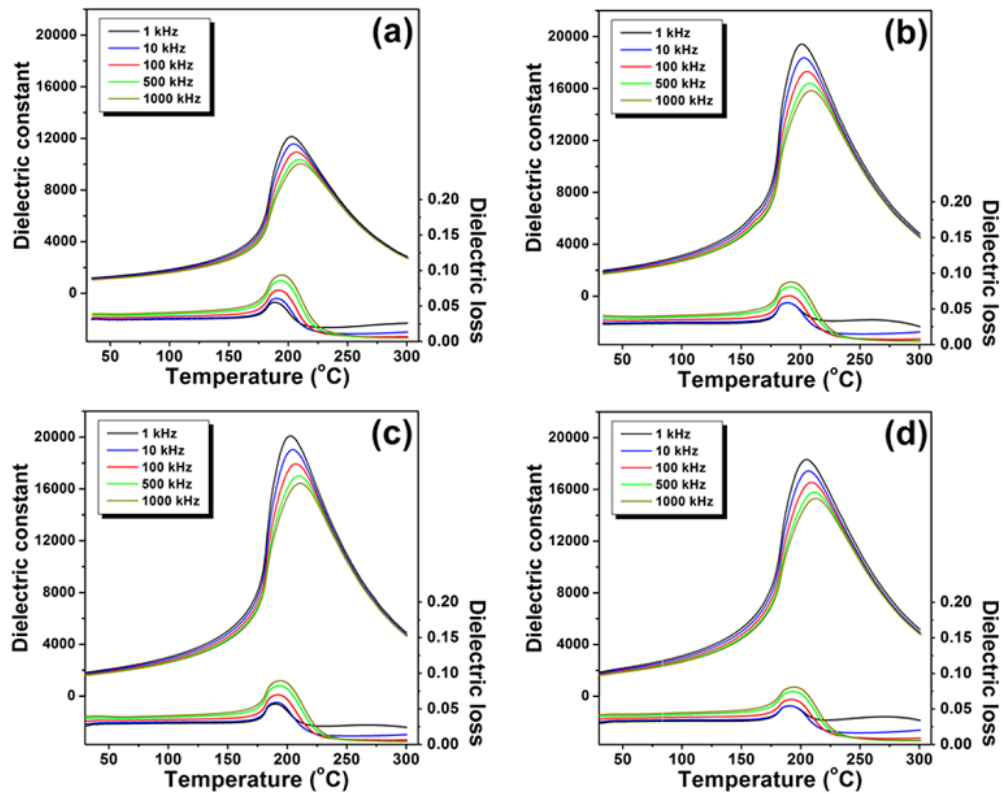
รูปที่ 14.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 ที่เผาผนึกที่ 1250 °C โดย $2\theta = 41 - 45.5^\circ$

การกัดด้วยความร้อนบนผิวหน้าของชิ้นงานเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 ที่ได้จากการดูด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดแสดงในรูปที่ 14.4 และขนาดเกรนที่คำนวณจากวิธีลากเส้นตัดผ่านแสดงในตารางที่ 14.1 จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ของทุกชิ้นงานแสดงถึงชิ้นงานที่มีความหนาแน่นมากเมื่อเผาผนึกที่ 1250 °C โดยมีลักษณะของเกรนที่ขนาดสม่ำเสมอ มีขอบเกรนที่ชัดเจนและไม่ปรากฏรูพรุนซึ่งมีความสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่สูงคือ 7.40-7.51 g/cm^3 สำหรับเซรามิก PSZST มีลักษณะความเป็นผลึกที่ดีมีรูปร่างแบบอิกวียแอ็กซ์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 9.73 μm อย่างไรก็ตามการเติม Al_2O_3 ในปริมาณเล็กน้อยใน PSZST ที่ 0.5-1.0 vol% ทำให้เกิดพฤติกรรมการยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรน ซึ่งสามารถดูได้จากการลดลงของขนาดเกรนจาก 9.73 μm ของเซรามิก PSZST ถึง 8.88 μm ของเซรามิกที่มีการเติม 1.0 vol% Al_2O_3 ขนาดเกรนมีการลดลงอย่างรวดเร็วจนมีค่า 3.08 μm ซึ่งเชื่อได้ว่าลักษณะสัญญาณของเกรนและการลดลงของขนาดเกรนของชิ้นงานอาจเป็นผลมาจากการละลายของ Al_2O_3 เนื่องด้วยการแพร่ของสารละลายของแข็งที่บริเวณใกล้ๆของเกรนซึ่งมักจะเกิดขึ้นช้ากว่าการแพร่อย่างแท้จริงของอะตอมที่เป็นช่องว่าง โดยจะเป็นข้อจำกัดของการขยายของเกรน นี่น่าจะเป็นกลไกหลักของการสังเกตลักษณะสัญญาณวิทยา [23]



รูปที่ 14.4 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 ที่ผ่านการกัดผิวหน้าด้วยความร้อนและเฉพาณิก ที่อุณหภูมิ 1250 °C เมื่อ (a) PSZST (b) PSZST+0.5 vol% Al_2O_3 , (c) PSZST+1.0 vol% Al_2O_3 และ (d) PSZST+2.0 vol% Al_2O_3

รูปที่ 14.5 แสดงค่า ϵ_r และ $\tan\delta$ ตามเงื่อนไขของอุณหภูมิ ของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 ที่ความถี่ตั้งแต่ 1-1000 kHz และสมบัติไดอิเล็กทริกจะแสดงไว้ในตารางที่ 14.1 พบว่าลักษณะเส้นโค้งของไดอิเล็กทริกค่อนข้างคล้ายกัน โดยค่า ϵ_r มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจนถึงค่าสูงสุดที่ T_c และหลังจากนั้นค่อยๆ ลดลงเมื่ออุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นมากกว่าจุด T_c ไปเรื่อยๆ ค่า T_c ของเซรามิก PSZST ที่ยังไม่เจือในงานวิจัยนี้อยู่ที่ 205 °C โดยจากงานวิจัยของ Zheng และคณะได้รายงานผลไว้อยู่ที่ 187 °C [6] การเติม Al_2O_3 (0.5 - 2 vol%) ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องของ T_c ไปสู่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าประมาณ 203-204 °C ยิ่งไปกว่านั้นการเติม Al_2O_3 นำไปสู่การเพิ่มขึ้นของ ϵ_{max} ของพีคไดอิเล็กทริก (T_c) โดยค่าของ ϵ_{max} เพิ่มขึ้นจาก 12300 สำหรับเซรามิกที่ไม่ผ่านการปรับปรุง ไปจนถึง 19900 สำหรับเซรามิกที่เติม 1.0 vol% และลดลงอย่างต่อเนื่องที่ 18500 สำหรับการเติม 2.0 vol% ผลการทดลองค่าไดอิเล็กทริก ($\epsilon_{r,RT}$) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) แสดงในตารางที่ 14.1 พบว่าค่า $\epsilon_{r,RT}$ ของเซรามิก PSZST ที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงมีค่าเท่ากับ 1480 หลังจากที่ทำกรเติมสารเจือลงไป ค่า $\epsilon_{r,RT}$ มีค่าเพิ่มมากที่สุดที่ 1970 ในปริมาณการเติม 2.0 vol% ส่วนค่า $\tan\delta$ ของเซรามิกมีการเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อมีการเติมสารเจือลงไป แต่ค่าของ $\tan\delta$ ของเซรามิกทุกชิ้นงานมีค่าน้อยกว่า 0.038

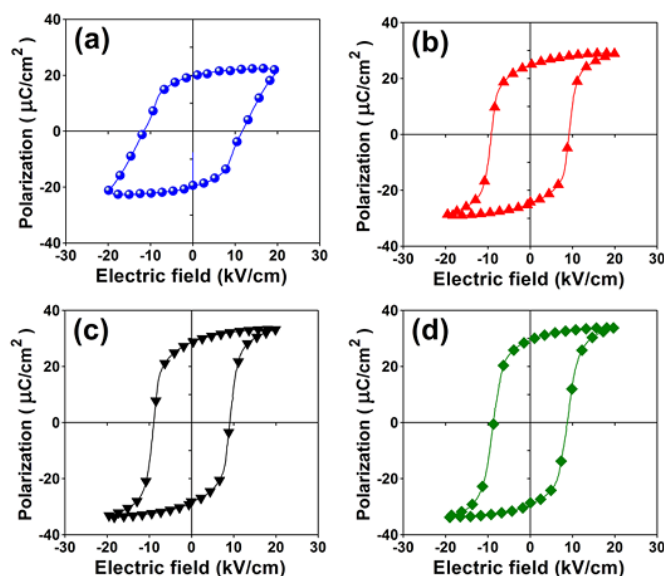


รูปที่ 14.5 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ_r) และ ค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกตามเงื่อนไขของอุณหภูมิของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250 °C ที่ความถี่ต่างๆ เมื่อ (a) PSZST (b) PSZST+0.5 vol% Al_2O_3 , (c) PSZST+1.0 vol% Al_2O_3 และ (d) PSZST+2.0 vol% Al_2O_3

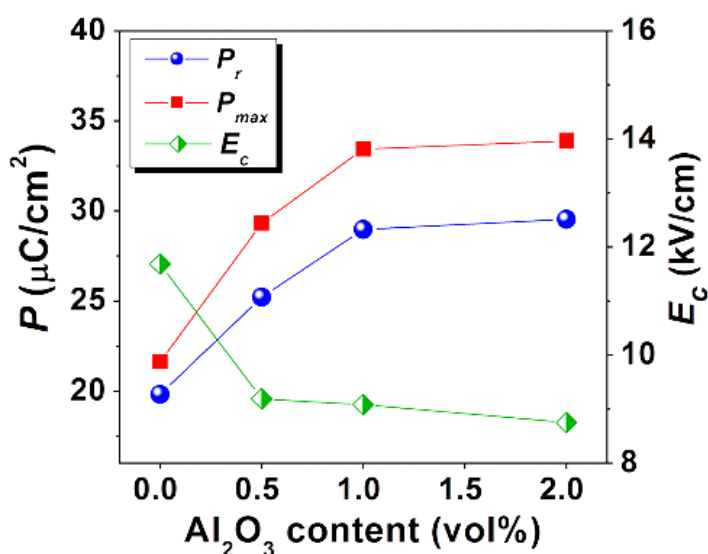
รูปที่ 14.6 แสดงวงวนฮิสเตอร์ิซิสของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 ที่ทำการวัดผลที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้สนามไฟฟ้าสูงสุดที่ 20 kV/cm และความถี่ 1 Hz สังเกตได้ว่าวงวนฮิสเตอร์ิซิสของเซรามิกทุกชิ้นงานมีลักษณะสี่เหลี่ยมของการอ้อมตัวที่ดี สำหรับการให้สนามไฟฟ้าที่สูงมากกว่า 20 kV/cm เซรามิกจะได้รับความเสียหาย และจากค่าโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) โพลาริเซชันสูงสุด (P_{max}) สนามไฟฟ้าบีบบังคับ (E_c) จะสามารถหาค่า squareness (R_{sq}) ของวงวนฮิสเตอร์ิซิส[4] ซึ่งค่า R_{sq} สามารถใช้บอกการเบี่ยงเบนของแกนโพลาริเซชันและนอกจากนี้ยังเห็นว่าแกนของสนามไฟฟ้า ใช้สมการจากการทดลอง คือ $R_{sq} = (P_r / P_s) + (P_{1.1EC/P_r})$ [4] สมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริกที่ได้จะแสดงในตารางที่ 14.1 เซรามิกที่ไม่ผ่านการปรับปรุงมีค่า $P_r \sim 19.82 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c \sim 11.68 \text{ kV}/\text{cm}$ และ $R_{sq} \sim 1.15$ อย่างไรก็ตามการเติม Al_2O_3 เป็นตัวการที่สำคัญในการเกิดพฤติกรรมของลักษณะการวงวนฮิสเตอร์ิซิส ซึ่งกราฟของค่า P_r , P_{max} และ E_c ในฟังก์ชันของการเติม Al_2O_3 แสดงไว้ในรูปที่ 14.7 ซึ่งพบว่า P_r และ P_{max} มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ Al_2O_3 และมีค่าถึง $29.53 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $33.89 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ตามลำดับ สำหรับเซรามิก 2.0 vol% อย่างไรก็ตาม ค่า E_c ลดลงจาก 11.68 kV/cm สำหรับชิ้นงานเซรามิกที่ไม่ผ่านการปรับปรุงไปจนถึงค่า 8.7 kV/cm สำหรับชิ้นงานเซรามิกที่เติม Al_2O_3 2.0 vol% จากผลของการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า โครงสร้างผลึกที่พิจารณา จะมีการอยู่ร่วมกันของวัฏภาคอโรโทอโรลและวัฏภาคเททรากอนอลของระบบ PSZST/ Al_2O_3 โดยวัฏภาคเททรากอนอลมีหลักโพลาริเซชันที่

แตกต่างกันในระนาบ (001) ในขณะที่วัฏภาคเทอร์โกโนลมีแปดโพลาไรเซชันที่แตกต่างกัน ในระนาบ (111) [24-25] ดังนั้นทั้งสองวัฏภาคอาจจะเหนี่ยวนำให้เกิดโพลาไรเซชัน 14 แบบ ซึ่งมันดูเหมือนว่าทิศทางของโพล่า

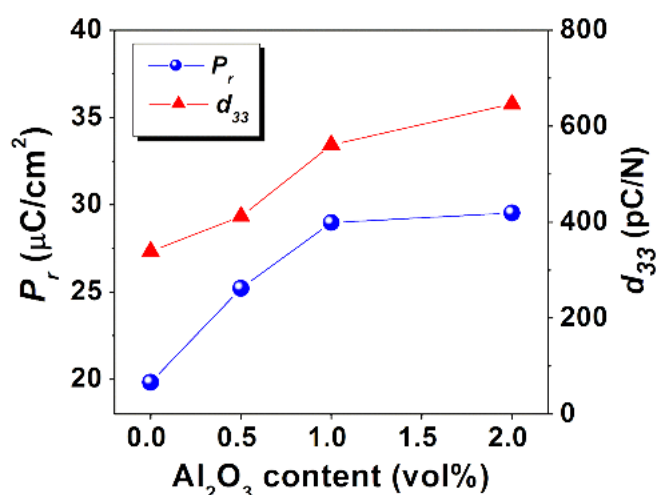
ไรเซชันที่มีจำนวนมากทำให้เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการหมุนของผลึกภายใต้สนามไฟฟ้า ในทางกลับกัน ซึ่งส่งผลต่อค่าสมบัติไดอิเล็กทริกและโพลาไรเซชันที่สูงอีกด้วย จะเห็นได้ว่า สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกมีค่าที่ดีต่อองค์ประกอบ และมีความอิสระภายใต้จุด MPB ปรากฏการณ์เหล่านี้คล้ายกับสิ่งที่ได้จากเซรามิกโพไซโออิเล็กทริกที่มี Pb เป็นฐาน [2] นอกจากนี้ องค์ประกอบที่ใกล้จุด MPB จะส่งผลอย่างมากต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก มีความหนาแน่นที่สูง ในหลายๆ ครั้ง และรวมถึงผลของสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่มี PZT เป็นฐาน ในกรณีของความหนาแน่น ความหนาแน่นสูงจะมีสมบัติที่ดีกว่า เช่น มีค่าเฟอร์โรอิเล็กทริกและโพไซโออิเล็กทริกที่สูง [26-27] ดังนั้นการปรับปรุงความหนาแน่นรวมไปถึงการปรับปรุงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ขนาดเกรนนั้นเป็นที่รู้กันดีอยู่แล้วว่ามีผลต่อสมบัติของเซรามิกที่มี PZT เป็นฐาน ในหลายๆ งานวิจัยได้มีการบอกว่า ขนาดเกรนที่ใหญ่จะส่งผลทำให้สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและโพไซโออิเล็กทริกมีค่าสูง [7,28] อย่างไรก็ตามขนาดเกรนของเซรามิกที่ได้นำเสนอไปมีขนาดลดลงตามปริมาณการเจือ ดังนั้นจึงเชื่อได้ว่าขนาดของเกรนมีผลน้อยต่อการปรับปรุงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเมื่อนำมาเทียบกับปัจจัยอื่นๆ (องค์ประกอบของสารใกล้จุด MPB และความหนาแน่น)



รูปที่ 14.6 วัฏวนฮีสเทอรีซิส (P - E) โพลาไรเซชันเทียบกับสนามไฟฟ้า ของเซรามิก PSZST/Al₂O₃ ที่เผา ณ 1250 °C โดยวัดที่ความถี่ 1 Hz เมื่อ (a) PSZST (b) PSZST+0.5 vol% Al₂O₃, (c) PSZST+1.0 vol% Al₂O₃ และ (d) PSZST+2.0 vol% Al₂O₃



รูปที่ 14.7 แสดงค่า P_r , P_{max} และ E_c เทียบกับฟังก์ชันของปริมาณ Al_2O_3 ของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3



รูปที่ 14.8 แสดงค่าของ P_r และ d_{33} เทียบกับฟังก์ชันของปริมาณ Al_2O_3 ของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3

ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (d_{33}) หลังจากผ่านการโพลีลิ่งแสดงในตารางที่ 14.1 สำหรับเซรามิกที่ไม่ผ่านการปรับปรุงมีค่า d_{33} เท่ากับ 339 pC/N และค่า d_{33} มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ Al_2O_3 มีค่ามากที่สุดเป็น 646 pC/N สำหรับเซรามิก 2.0 vol% ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 2 เท่า เมื่อเทียบกับเซรามิกที่ไม่ผ่านการปรับปรุง การปรับปรุงนี้อาจจะเกิดจากการเติม Al_2O_3 ที่เปลี่ยนแปลงวิฤภาคขององค์ประกอบจากที่มีวิฤภาคของรอมโบอีตรอลจำนวนมากไปเป็นมีวิฤภาคเททรโกนอลจำนวนมาก ที่อาจจะเข้าใกล้บริเวณของจุด MPB ในงานวิจัยนี้อาจกล่าวได้ว่าแนวโน้มสำหรับค่า d_{33} มีความคล้ายคลึงกับค่าของ P_r ดังแสดงในรูปที่ 14.8 ลักษณะการเกิดสามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีของเทอร์โมไดนามิกของเฟอร์โรอิเล็กทริก [29] ดังสมการต่อไปนี้ $d_{33} = 2\varepsilon_{33}\varepsilon_0Q_{11}P_r$ เมื่อ ε_{33} คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุ และ ε_0 คือ ค่าเพมิติวิตี้ที่สุญญากาศ Q_{11} แสดงถึงค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโตรสทริกทิฟ ที่เป็นค่าคงที่ของวัสดุเพอร์รอฟสไกต์ [29] จากทฤษฎีนั้นแสดงให้เห็นว่า ค่า d_{33} เป็นสัดส่วนกับ ค่า

P_r ดังนั้นการเพิ่มประสิทธิภาพของ d_{33} มีส่วนเกี่ยวข้องกับ P_r หลังจากที่ได้มีสารเจือ ยิ่งไปกว่านั้น การปรับปรุงค่า d_{33} มีความเกี่ยวข้องกับการลดลงของ E_c ที่ค่า E_c ต่ำๆ จะสามารถส่งผลได้อย่างง่ายดาย นี่เป็นเพราะการเคลื่อนที่ของไอออนที่ผนังโดเมนที่ค่อทำให้ความง่ายต่อการโพลีและปรับปรุงโพลาริเซชันของระบบ [30] ความหนาแน่นก็มักเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับสมบัติทางไฟฟ้า ในงานวิจัยนี้แนวโน้มของความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่ม Al_2O_3 ดังนั้นการปรับปรุงความหนาแน่นอาจจะเป็นอีกปัจจัยหนึ่งในการปรับปรุงค่าของ d_{33} ดังนั้นดูเหมือนว่าทั้งหมดที่ได้กล่าวมานี้เป็นปัจจัยที่บ่งชี้ในการปรับปรุงโพธิโซอิเล็กทริกซีดีและมีประสิทธิภาพในการเพิ่มค่า d_{33} ของชิ้นงาน PSZST/ Al_2O_3 จากการตรวจสอบ การปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PSZST/ Al_2O_3 มีความประสบความสำเร็จ ได้แสดงผลอย่างชัดเจนว่าชิ้นงานที่มีส่วนประกอบของ Al_2O_3 ในขนาดอนุภาคนาโนมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีกว่าวัสดุของ PSZST หรือ Al_2O_3 เพียงอย่างเดียว

14.4 สรุป

เซรามิกที่มีองค์ประกอบ $Pb_{0.88}Sr_{0.12}Zr_{0.54}Ti_{0.44}Sb_{0.02}O_3$ / Al_2O_3 หรือ PSZST/ Al_2O_3 ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ด้วยวิธีออกไซด์แบบดั้งเดิม หรือการเผาผนึกแบบดั้งเดิม ได้มีการดำเนินการตรวจสอบผลกระทบของอนุภาคนาโนของ Al_2O_3 ที่เติมลงไปต่อลักษณะโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก พบโครงสร้างของผลึกเดี่ยวเพอร์รอฟสไกต์ในทุกองค์ประกอบ การเติมอนุภาคนาโนของ Al_2O_3 เปลี่ยนแปลงวัฏภาคขององค์ประกอบจากวัฏภาครอมโบอีตรอลสำหรับชิ้นงานที่ไม่ผ่านการปรับปรุงไปเป็นวัฏภาคของเททระโกนอลสำหรับชิ้นงานที่ผ่านการปรับปรุงแล้ว สำหรับชิ้นงานที่ 2.0 vol% มีค่าไดอิเล็กทริก ($T_c = 203^\circ C$, $\epsilon_r = 1970$, $\tan \delta = 0.038$) ค่าเฟอร์โรอิเล็กทริก ($P_r = 29.53 \mu C/cm^2$, $E_c = 8.75 kV/cm$, $R_{sq} = 1.29$) และสมบัติโพธิโซอิเล็กทริก ($d_{33} = 646 pC/N$) ที่สูง จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าการเติม Al_2O_3 ส่งผลต่อสมบัติของเซรามิกอย่างมีนัยสำคัญ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติโพธิโซอิเล็กทริก ซึ่งคาดว่าจะได้รับการพิจารณาสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นวัสดุโพธิโซอิเล็กทริก

14.5 เอกสารอ้างอิง

1. Uchino K (1997) Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors. Boston: Kluwer Academic Publishers.
2. Moulson A J, Herbert J M (2003) Electroceramics: Materials, Properties, Applications. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
3. Jaffe B, Cook W R, Jaffe H (1971) Piezoelectric Ceramics. London: Academic Press.
4. Haertling G H (1999) J. Am. Ceram. Soc. 82: 797-818.
5. Cao H, Evans A G (1994) J. Am. Ceram. Soc. 77: 1783-1786.
6. Zheng H, Reaney I M, Lee W E, Jones N, Thomas H, (2002) J. Am. Ceram. Soc. 85: 207-212.
7. Randall A, Kim N, Kucara J P, Cao W W, Shrout T R (1998) J. Am. Ceram. Soc. 81:677-688.
8. Eitssayeam S, Jarupoom P, Rujijanagul G (2013) Ferroelectrics. 451: 48-53.
9. Hu S, Peng G, Zheng D (2015) Appl. Mech. Mater. 700: 121-124.

10. Zheng H, Reaney I M, Lee W E, Jones N, Thomas H (2001) J. Eur. Ceram. Soc. 21: 1371-1375.
11. Tajima K, Hwang H J, Sando M, Niihara K (1999) J. Eur. Ceram. Soc. 19: 1179-1182.
12. Sternitzke M (1997) J. Eur. Ceram. Soc. 17: 1061-1082.
13. Garg A, Goel T C (1999) Mater. Sci. Eng., B. 60: 128-132.
14. Kitagawa K, Toyoda T, Yamamoto T (2003) J. Mater. Sci. 38: 2241-2245.
15. Jaita P, Watcharapasorn A, Jiansirisomboon S (2010) Solid State Sci. 12: 1608-1614.
16. Jarupoom P, Eitssayeam S, Pengpat K, Tunkasiri T, Cann D P, Rujijanagul G (2012) Nano Res. Lett. 7: 59.
17. Tajima K, Hwang H J, Sando M, Niihara K (2000) J. Am. Ceram. Soc. 83: 651-653.
18. Puchmark C, Rujijanagul G, Jiansirisomboon S, Tunkasiri T, Vittayakorn N, Comyn T, Milne S J (2006) Curr. Appl. Phys. 6: 323-326.
19. Puchmark C, Rujijanagul G, Milne S J (2010) Phase Transitions. 83: 868-874
20. Chen H, Yang H, Dong X, Wang Y (2006) Phys. Stat. Sol. (a). 203: R61-R63.
21. Kühnlein T, Stiegelschmitt A, Roosen A, Rauscher M (2014) J. Am. Ceram. Soc. 97: 1638-1644.
22. Bai W, Meng X, Yang J, Lin T, Zhang Q, Ma J, Sun J, Chu J (2009) J. Phys. D Appl. Phys. 42: 145008.
23. Chiang Y M, Birnie III D P, Kingery W D (1997) Physical Ceramics: Principles for Ceramics Science and Engineering. New York: John Wiley & Sons, Inc.
24. Chen Z W, Hu J Q (2008) Adv. Appl. Ceram. 107: 222-226.
25. Wang X X, Choy S H, Tang X G, Chan H L W (2005) J. Appl. Phys. 97: 104101-104104.
26. Zeng T, Dong X L, Mao C L, Zhou Z Y, Yang H (2007) J. Eur. Ceram. Soc. 27: 2025-2029.
27. Zhang H L, Lib J F, Zhang B P (2007) Acta Mater. 55: 171-181.
28. Chen M, Yao X, Zhang L (2002) Ceram. Int. 28: 201-207.
29. Ullah A, Ahn C W, Hussain A, Kim I W, Hwang H I, Cho N K (2010) Solid. State. Commun. 150: 1145-1149.
30. Xu Y (1991) Ferroelectric Materials and Their Application. New York: Elsevier Science Publishing Company, Inc.

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลข 14)

15. สมบัติไดอิเล็กทริกและผลของข้อไฟฟ้าของเซรามิก $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; ($x = 0.0, 0.1$ และ 0.2) ที่เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว

15.1 บทนำ

วัสดุที่ให้ค่าไดอิเล็กทริกที่สูงได้มีความสำคัญต่อการประยุกต์ใช้งานทางด้านไฟฟ้า จำพวกตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น และเซนเซอร์ [1] ซึ่งวัสดุที่ให้ค่าไดอิเล็กทริกที่สูงสามารถสร้างได้หลายรูปแบบ เช่น ผลึกเชิงเดี่ยว [2] เซรามิก [3] และฟิล์มบาง [4] โดยมีความพยายามที่จะทำให้มันมีขนาดเล็กลง ซึ่งจะเหมาะกับอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ พบว่ามีนักวิจัยหลายคนมีความพยายามทุ่มเทให้กับการค้นพบวัสดุ ที่ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ค่าการสูญเสียทางความร้อนที่ต่ำ และค่าสัมประสิทธิ์เชิงอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ[4] ซึ่งพบว่าวัสดุในรูปออกไซด์แบบเพอร์รอฟสไกต์เชิงซ้อน ที่มีสูตรโดยทั่วไปเป็น $AB'B''O_3$ จะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ดี [5, 6] ซึ่งโดยทั่วไปส่วนประกอบของ $AB'B''O_3$ ที่มี Fe ในโครงสร้าง คือ $A(Fe_{0.5}B_{0.5})O_3$ ($A=Ba, Sr, Ca$; $B=Nb, Ta, Sb$) [5,6] โดยพบว่าวัสดุเหล่านี้ยังมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ตอบสนองกับความถี่ได้ดีอีกด้วย ซึ่งคล้ายกับสมบัติของเซรามิก $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) [7-10] ในบรรดาวัสดุเหล่านี้พบว่าเซรามิกสทรอนเนียมไนโอเบต ($SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$; SFN) เป็นอีกวัสดุหนึ่งที่มี Fe ในโครงสร้างและเป็นวัสดุเพอร์รอฟสไกต์เชิงซ้อน ซึ่งสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก SFN ได้ถูกนำเสนอโดย Raevski และคณะ [11] พบว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง 10^3-10^5 ในช่วงความถี่และช่วงอุณหภูมิกว้าง โดยพฤติกรรมไดอิเล็กทริกในวัสดุไดอิเล็กทริกค่าสูงนี้จะเกี่ยวข้องกับกำแพงศักย์แบบชอตสกี (Schottky barriers) ซึ่งในหลายๆ กรณี พบว่า กำแพงศักย์แบบชอตสกีสามารถเกิดในเซรามิกซึ่งมีการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน ซึ่งทำให้เกิดโพลาไรเซชันประเภท Maxwell-Wagner อันเนื่องมาจากความแตกต่างของระดับเฟอร์มิ ระหว่างบริเวณที่มีการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน [12-13] นอกจากนั้นแล้ว ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ตอบสนองกับความถี่ของเซรามิก SFN ยังมีการตีความในทอมของกลไก Maxwell-Wagner อีกด้วย [1, 11] และเนื่องจากเซรามิก SFN มีสมบัติที่น่าสนใจมากมาย ดังนั้นการปรับปรุงสมบัติ SFN โดยการเติมสารเจือ หรือการสังเคราะห์สารนี้โดยใช้วิธีอื่นๆ ยังเป็นที่สนใจ [1, 11]

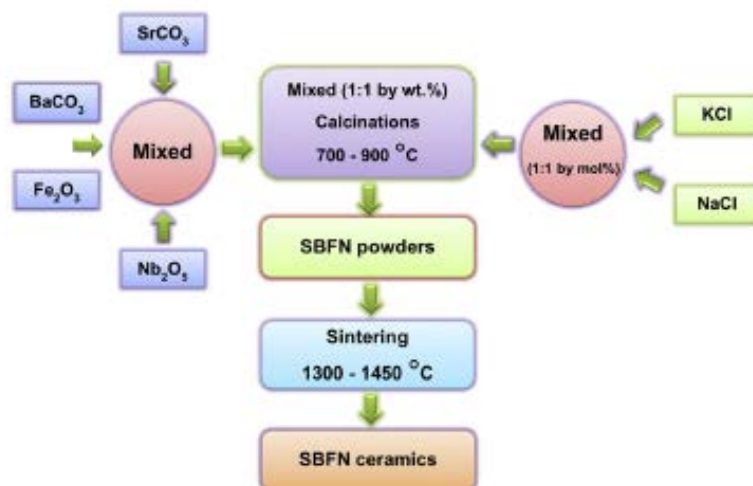
โดยปกติแล้วเซรามิกที่มีค่าไดอิเล็กทริกที่โครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์จะสามารถสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งเป็นวิธีที่ต้องใช้อุณหภูมิสูงในกระบวนการ [14, 15] แต่เทคนิคนี้มักจะให้ผิวนูนภาคที่หยาบและการกระจายขนาดของอนุภาค ตลอดจนไม่สม่ำเสมอ ซึ่งส่งผลให้สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่ไม่ดี นอกจากนี้มีการสิ้นเปลืองด้านพลังงานสำหรับการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งนี้ค่อนข้างสูง ส่งผลให้มีค่าใช้จ่ายระหว่างกำลังดำเนินการผลิตสูง ดังนั้นเพื่อให้ได้เซรามิกที่มีประสิทธิภาพสูง จึงมีการสังเคราะห์ผงที่ผ่านการแคลไซน์มาเป็นเซรามิกด้วยกระบวนการทางเคมี เช่น เทคนิคไมโครเวฟ โซลเจล และไฮโดรเทอร์มอล [16-18] อย่างไรก็ตามแม้ทางวิธีทางเคมีเหล่านี้จะให้ผงที่คุณภาพสูง พบว่าราคาของวัสดุตั้งต้นค่อนข้างสูง นอกจากนี้ บางกรณีวัตถุดิบยังเป็นอันตรายต่อมนุษย์ อย่างไรก็ตามในงานวิจัยที่ผ่านมาได้แสดงให้เห็นว่าผงที่บริสุทธิ์ของ BFN สามารถเตรียมได้ด้วยอุณหภูมิที่ต่ำโดยใช้วิธีเกลือหลอมเหลว [19] ซึ่งได้มีการรายงานว่เซรามิกหลายชนิดที่เตรียมด้วยเทคนิคนี้และแสดงสมบัติที่ดีกว่าการเตรียมด้วยวิธีสถานะของแข็ง [19-20]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ ผง SFN ที่เจือด้วย Ba ได้ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีเกลือหลอมเหลว และเซรามิกได้ถูกเตรียมจากผงที่ผ่านการเตรียมด้วยวิธีนี้และได้ตรวจสอบสมบัติต่างๆ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของข้อไฟฟ้าของเซรามิกต่อสมบัติไดอิเล็กทริกอีกด้วย

15.2 วิธีการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์เซรามิก $Sr_{1-x}Ba_xFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$; ($x = 0.0, 0.1$ และ 0.2) ด้วยเทคนิคเกลือหลอมเหลวตามที่ได้มีการอธิบายในงานวิจัยที่ผ่านมา [19] โดยสารตั้งต้นได้แก่ $SrCO_3$,

Fe_2O_3 , Nb_2O_5 และ BaCO_3 มาผสมกันแล้วเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700-900 °C เป็นเวลา 3 h โดยอัตราการให้ความร้อนที่ 100 °C /h และอัตราการให้ความเย็นที่ 300 °C /h หลังจากนั้นนำผงที่ผ่านการแคลไซน์มาคัดขนาดและบดผสม PVA ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และอัดขึ้นรูป เเผซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300-14500 °C เป็นเวลา 3 h รูปที่ 15.1 แสดงแผนภาพการสังเคราะห์ผงของ SBFN และเซรามิกของ SBFN แล้วตรวจสอบการก่อเกิดวัฏภาคโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคโดยใช้เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และสำหรับการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้านั้นได้ทำขั้วทางไฟฟ้าโดยใช้กาวเงิน ซึ่งได้ทา กาวเงินที่ผิวหน้าทั้งสองด้านของเซรามิก และเผที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 15 min จากนั้นใช้เครื่อง LCR มิเตอร์ในการตรวจสอบ



รูปที่ 15.1 แผนภาพของการสังเคราะห์ผงและเซรามิก SBFN

15.3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

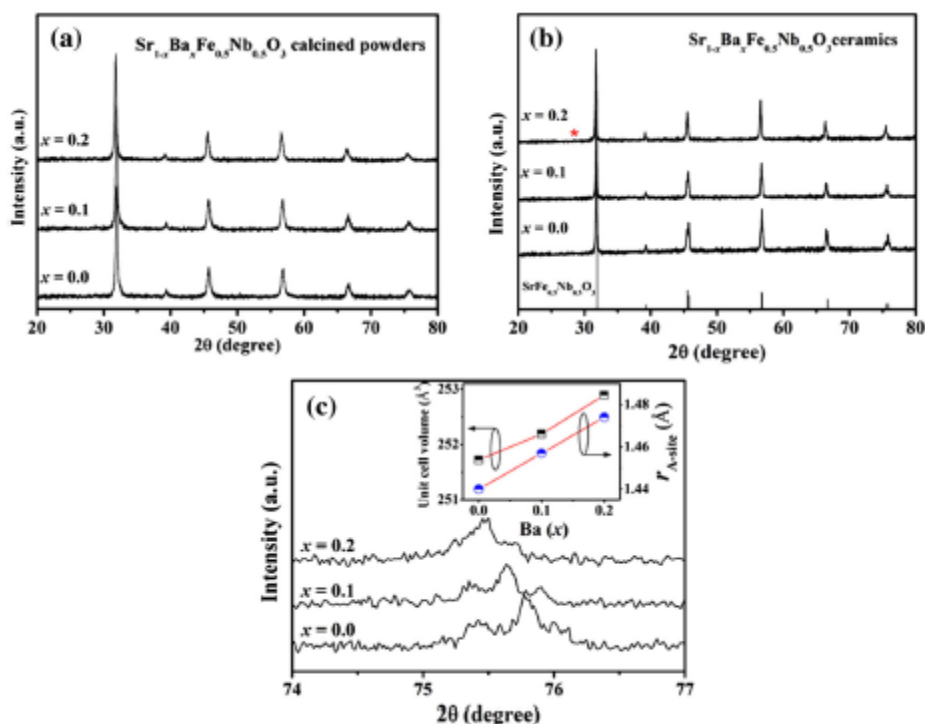
รูปที่ 15.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงแคลไซน์ SBFN ที่ $0.0 \leq x \leq 0.2$ พบว่าผงแคลไซน์ SBFN มีวัฏภาคบริสุทธิ์เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิแคลไซน์ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [14, 21, 22] รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่ถูกเตรียมจากผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C รูปที่ 15.2 (b) พบว่าตัวอย่างที่ $x=0.0$ และ 0.1 มีวัฏภาคบริสุทธิ์โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตรงกับข้อมูลมาตรฐาน หมายเลข 01-070-5965 และพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่ $x=0.2$ มีพีคของวัฏภาคแปลกปลอมอยู่ที่ $2\theta \sim 28.3^\circ$

วัฏภาคแปลกปลอมคือ วัฏภาคของแบเรียมไอรอนออกไซด์ หรือ BaFe_2O_4 ตรงกับข้อมูลมาตรฐาน หมายเลข 00-020-0132 ซึ่งผลที่เกิดขึ้นอาจเป็นเพราะกระบวนการให้ความร้อนทำให้มีผลต่อการก่อวัฏภาคของเซรามิกนี้ นั่นคือเซรามิก SBFN มีวัฏภาคที่เสถียรบางอุณหภูมิ (อุณหภูมิการซินเตอร์ที่ 1350 °C) ดังนั้นจะเห็นได้ว่าวิธีแบบเกลือหลอมเหลวไม่เพียงแต่ลดอุณหภูมิแคลไซน์ แต่ยังลดอุณหภูมิการซินเตอร์ด้วย (โดยทั่วไปอุณหภูมิการซินเตอร์มา ≥ 1400 °C) [14, 22] เมื่อขยายที่มุม $2\theta \sim 74-77^\circ$ ดังในรูป 15.2(c) พบว่ามีสามพีคหลักเห็นได้ชัดที่ $x=0.0$ ซึ่งเป็นสมมาตรของเซรามิกนี้ที่เป็นโครงสร้างออร์โทโรมบิก อย่างไรก็ตาม พีคสามพีคที่มุมนี้มีการเลื่อนและผสมกันเมื่อมีปริมาณความเข้มข้น Ba เพิ่มขึ้น สาเหตุนี้อาจเพราะแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างผลึกของเซรามิกมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเติม Ba ใน

ระบบของเซรามิก SBFN ณ ตำแหน่ง A นั้นคือ Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.44 \text{ \AA}$) สามารถถูกแทนที่ด้วย Ba^{2+} ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 1.61 \text{ \AA}$) ดังนั้น ค่าเฉลี่ยรัศมีไอออนของตำแหน่ง A ในสารประกอบที่ศึกษานี้ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (15.1)

$$r_{\text{A-site}} = (1-x)r_{\text{Sr}^{2+}} + xr_{\text{Ba}^{2+}} \quad (15.1)$$

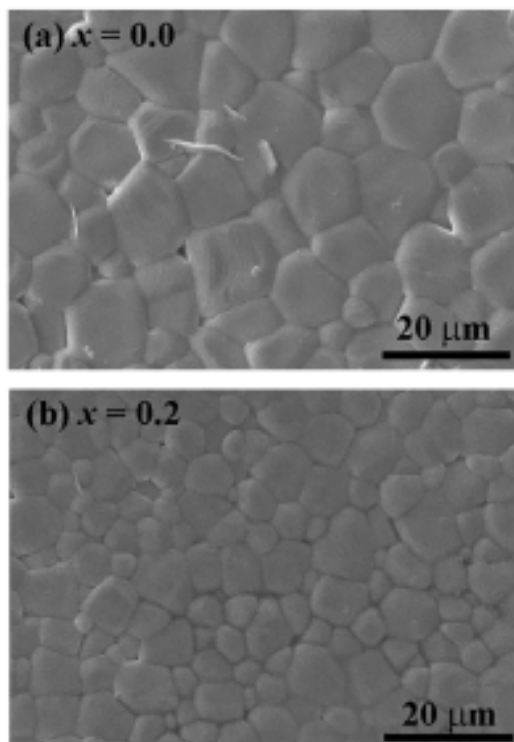
โดยรัศมีไอออนของตำแหน่ง A ของระบบเซรามิก SBFN ที่คำนวณได้จะแสดงในรูปซ้อนในของรูปที่ 15.2(c) พบว่าขนาดของไอออนที่ตำแหน่ง A เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Ba เพิ่มขึ้น เนื่องจากรัศมีไอออนของ Ba มีขนาดมากกว่า และปริมาตรหน่วยเซลล์ของเซรามิกคำนวณโดยใช้โครงสร้างออร์โทโรมบิกพบว่าค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Ba เพิ่มขึ้น ดังนั้น การเปลี่ยนปริมาตรของหน่วยเซลล์จึงสัมพันธ์กับการเปลี่ยนรัศมีไอออนที่ตำแหน่ง A ของผลึก SBFN นั้นเอง



รูปที่ 15.2 (a) รูปแบบ XRD ของผง SBFN, (b) รูปแบบ XRD ของเซรามิก SBFN (" * " แสดง BaFe_2O_4), และ (c) รูปแบบ XRD ที่ $2\theta \sim 74-77^\circ$ (รูปข้างใน: แสดงปริมาตรของหน่วยเซลล์และค่าเฉลี่ยของรัศมีไอออนของตำแหน่ง A เทียบกับปริมาณความเข้มข้น)

รูปที่ 15.3 แสดงภาพถ่ายผิวหน้าของเซรามิก SBFN ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าผิวหน้าของเซรามิกทั้งหมดค่อนข้างที่จะมีลักษณะแน่น และการเติม Ba ลงไปในเซรามิก SBFN ทำให้ไปยับยั้งขนาดเกรน จากการคำนวณค่าเฉลี่ยขนาดของเกรนด้วยวิธีการตัดเชิงเส้น (linear intercept method) พบว่าขนาดเกรนลดลงจาก $\sim 10.12 \text{ \mu m}$ สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.0$ เหลือขนาดเกรน $\sim 5.34 \text{ \mu m}$ สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.2$ การยับยั้งขนาดการโตของเกรนอาจเนื่องมาจากความเครียดที่เกิด หลังจากมีการเติม ตั้งแต่ที่ Sr^{2+} ถูกแทนที่ด้วย Ba^{2+} ซึ่งความเครียดที่เกิดขึ้นนี้สามารถ

ป้องกันการเคลื่อนไหวยของขอบเกรนในช่วงขณะเผาและเป็นผลทำให้ขนาดของเกรนลดลง [23] นอกจากนี้การปรากฏของวัฏภาคแปลกปลอมอาจจะส่งผลเป็นผลของการเคลื่อนที่ของขอบเกรนในขณะเผาซินเตอร์ ซึ่งดูได้จากผลของการลดลงของเกรนที่ $x=0.2$

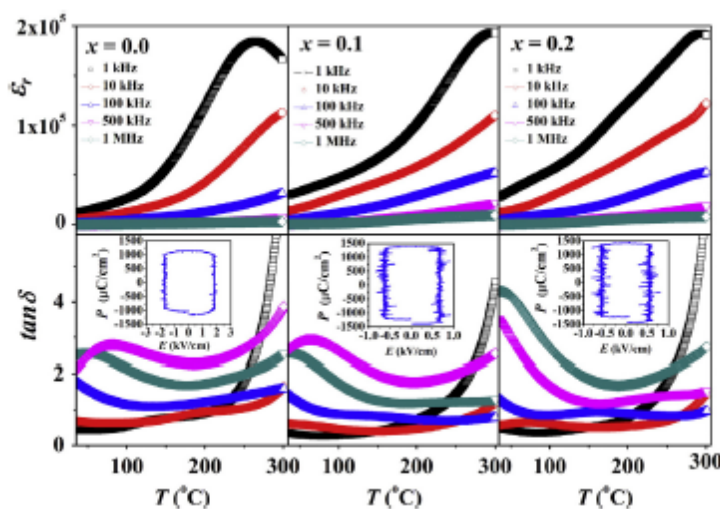


รูปที่ 15.3 ภาพถ่าย SEM ของ เซรามิก SBFN โดยที่ (a) $x=0.0$ และ (b) $x=0.20$.

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางความร้อน ($\tan\delta$) เทียบกับอุณหภูมิและความถี่ แสดงดังรูปที่ 15.4 พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นและถึงพีคสูงสุดที่อุณหภูมิสูง ผลที่ได้นี้คล้ายกับผลจากรายงานของงานวิจัยอื่นๆ ที่ผ่านมา [14, 22, 24, 25] โดยเซรามิกทั้งหมดแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับความถี่อย่างชัดเจน ซึ่งความสูงของพีคของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะลดลงและเลื่อนไปเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นที่ความถี่เพิ่มขึ้น อีกทั้งเซรามิกยังแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงแบบคงที่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ที่ความถี่สูง ในงานนี้พบว่าเซรามิกที่ $x=0.1$ พบว่ามีค่าไดอิเล็กทริกที่ประมาณ $\epsilon_r \sim 1.98 \times 10^5$ ที่อุณหภูมิ 298 °C และความถี่ 1 kHz ซึ่งค่าที่ได้นี้พิจารณาว่าเป็นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงสำหรับเซรามิกโพลีเมอร์ที่ไดอิเล็กทริกเมื่อเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา อย่างไรก็ตามค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนี้เป็นค่าที่สูงมากด้วยเมื่อเทียบกับเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ($\epsilon_r \sim 10^4$ ของงานวิจัยอื่นๆ) [11,14] สำหรับเซรามิกที่ $x=0.2$ พีคของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าต่ำกว่าที่ $x=0.1$ ($\epsilon_r \sim 1.90 \times 10^5$ ที่อุณหภูมิ 293 °C และที่ความถี่ 1 kHz) ซึ่งอาจจะเนื่องมาจากผลของวัฏภาคที่ไม่บริสุทธิ์ที่พบในเซรามิก จากผลที่ได้จะเห็นว่าลักษณะของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกคล้ายกับลักษณะของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบผ่อนคลาย [26] เพื่อที่จะตรวจสอบความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบผ่อนคลาย จึงได้ทำการวัดวงวนเฟอร์โรอิเล็กทริกฮิสเทอรีซิส P-E โดยวัดวงวนฮิสเทอรีซิสที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในรูปที่ 15.4 พบว่าเซรามิกไม่แสดงพฤติกรรมเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก (non-ferroelectric) ดังนั้นพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ศึกษาไม่ได้มีพฤติกรรมแบบผ่อนคลาย แต่ต้องอธิบายด้วยกลไกอื่น รูปที่ 15.4 ได้

แสดงค่าการสูญเสียทางความร้อนไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) เทียบกับอุณหภูมิและความถี่ของเซรามิก SBFN พบว่าโค้งของค่า $\tan\delta$ แสดงให้เห็นว่ามีลักษณะที่กระจายตามความถี่ หลังจากมีการเติมค่า $\tan\delta$ มีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญสำหรับเซรามิกที่ $x = 0.1$ ซึ่งมีค่าอยู่ประมาณ 0.27 ที่อุณหภูมิห้องและ 3.80 ที่อุณหภูมิที่พิกสูงสุด (T_m) ความถี่ 1 kHz ดังตารางที่ 15.1 [11, 14, 27-33] ซึ่งค่า $\tan\delta$ ที่ได้นี้มีค่าต่ำกว่างานวิจัยที่สังเคราะห์เซรามิก SFN ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง ซึ่งมีค่าประมาณ 0.1-1.0 และ $\sim 10^{-1}$ - 10^2 ที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิที่พิกสูงสุด ตามลำดับ [11, 14, 27, 28] ค่าที่ต่ำของ $\tan\delta$ นั้นเป็นเพราะเซรามิกมีการเผาแคลไซน์และการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำเมื่อเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ เพราะกระบวนการความร้อนที่ใช้มีอุณหภูมิต่ำจึงทำให้ความเข้มข้นของไอออนบวก หรือช่องว่างออกซิเจนในเซรามิกมีค่าต่ำ และสิ่งนี้สามารถสัมพันธ์กับพฤติกรรมการขนย้ายซึ่งทำให้เกิดพฤติกรรมที่ลดลงของค่า $\tan\delta$

โดยทั่วไปพฤติกรรมของเซรามิกนี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงสามารถอธิบายได้ด้วยกลไกของ Maxwell-Wagner เนื่องจากเซรามิกมีบริเวณที่มีการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน ซึ่งการตรวจสอบความเป็นไปได้สามารถใช้เทคนิคการประยุกต์ใช้สเปกตรัมคอมเพล็กซ์อิมพีแดนซ์ ซึ่งเทคนิคนี้ได้ถูกนำมาใช้เพื่อตรวจสอบลักษณะที่เกิดจากผลของเกรน ขอบเกรน และขั้วไฟฟ้าสำหรับเซรามิกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ซึ่งในหลายกรณีนั้นพฤติกรรมทางไฟฟ้าของเซรามิกที่มีสาเหตุมาจากเกรน ขอบเกรน และขั้วไฟฟ้าสามารถตรวจสอบได้โดยใช้วงจรอย่างง่ายซึ่งประกอบด้วยสามวงจรขนานกันของความต้านทานและค่าความเก็บประจุ โดยใช้วงจรในการตีความข้อมูล ซึ่งประกอบด้วยสามโค้งสามารถอธิบายได้โดยการ



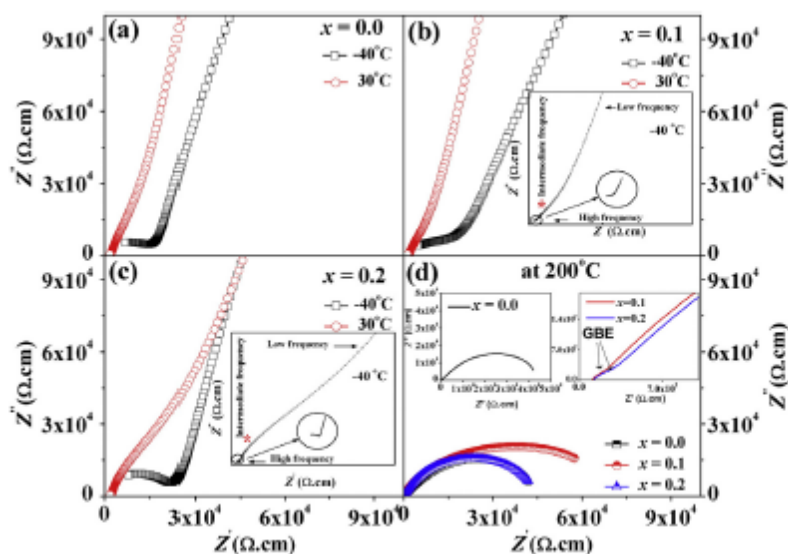
พลอตกราฟค่า Z^*

รูปที่ 15.4 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับฟังก์ชันของอุณหภูมิและความถี่สำหรับเซรามิก SBFN (รูปข้างในแสดง P-E วงวนฮิสเทอรีซิส ของเซรามิก SBFN)

ตารางที่ 15.1 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก SBFN และการเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นที่มี Fe เป็นหลัก

Materials	ϵ_r (1 kHz)		$\tan \delta$ (1 kHz)		Ref.
	RT	T_m	RT	T_m	
$\text{Sr}_{1.0}\text{Ba}_{0.0}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$	1.40×10^4	1.80×10^5	0.40	1.92	[*]
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$	3.20×10^4	1.98×10^5	0.27	3.80	[*]
$\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$	2.49×10^4	1.90×10^5	0.55	5.28	[*]
$\text{Sr}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ -based	$\sim 10^2$ - 10^4	$\sim 10^3$ - 10^5	~ 0.1 -1.0	$\sim 10^{-1}$ - 10^2	[11,14,27,28]
$\text{Ba}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$	$\sim 10^2$ - 10^3	$\sim 10^4$ - 10^5	~ 1.0 -6.0	~ 1.0 -4.0	[29-30]
$\text{Ca}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ -based	$\sim 10^4$	$>10^4$	-0.3	-	[11]
$\text{Ba}(\text{FeTa})_{0.5}\text{O}_3$	$\sim 8 \times 10^4$	$>8 \times 10^4$	$<10^{-1}$	$>10^{-1}$	[11]
$\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$	$\sim 10^4$	$\sim 10^5$	-0.50	-5.00	[31]
$\text{BaTi}_{0.9}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}\text{O}_3$	$\sim 1.75 \times 10^4$	$\sim 1.80 \times 10^4$	-0.25	-0.30	[32]
$\text{BaTi}_{0.4}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.6}\text{O}_3$	$\sim 8 \times 10^4$	$\sim 3 \times 10^4$	-4.0	>8.00	[33]

*Data for this work, T_m : temperature at peak of dielectric constant vs. temperature curve.

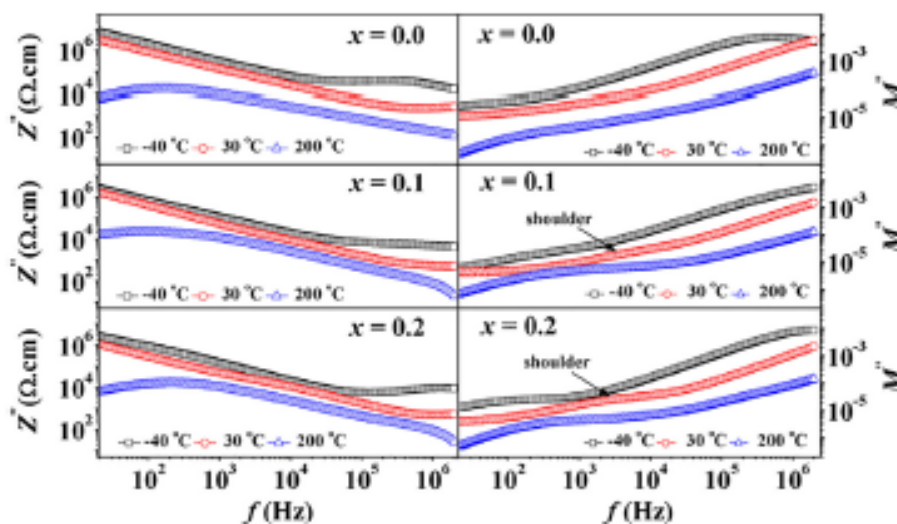


รูปที่ 15.5. (a-c) แสดงคอมเพล็กซ์อิมพีแดนซ์สเปกตรัมของเซรามิก SBFN ที่อุณหภูมิ -40°C และ 30°C และ (d) คอมเพล็กซ์อิมพีแดนซ์สเปกตรัมที่ 200°C

รูปที่ 15.5 คือกราฟที่พลอตค่า Z^* สำหรับเซรามิก SBFN วัดที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน สำหรับเซรามิกที่ $x=0.0$ ที่อุณหภูมิต่ำ -40°C และอุณหภูมิกลางๆ (30°C) จะเห็นว่าลักษณะกราฟแสดงโค้ง 2 โค้งที่ความถี่ต่ำและความถี่สูง และที่ $x=0.1, 0.2$ ก็พบส่วนโค้งที่ความถี่สูงและต่ำด้วยเช่นกัน แต่พบส่วนโค้งอีกบริเวณช่วงความถี่กลางๆ (โดยชี้ให้เห็นได้ชัดด้วย “*” ในรูปที่ซ้อนในรูปที่ 15.5 (b)) ในช่วงความถี่กลางๆ มีการซ้อนทับกับส่วนโค้งความถี่ต่ำ (ดังเช่นส่วนโค้งที่อุณหภูมิ 30°C) ส่วนโค้งที่ความถี่สูง กลาง และต่ำสามารถสัมพันธ์กับเกรน ขอบเกรน และขั้วไฟฟ้า [13] ดังนั้นเซรามิกที่ปรับปรุงได้แสดงให้เห็นว่ามีผลของทั้งสามเกิดขึ้นนั่นคือผลของเกรน ขอบเกรน และขั้วไฟฟ้า ส่วนที่อุณหภูมิสูง (ดังเช่น 200°C) ที่ $x=0.0$ พบส่วนโค้งเดียวดังรูปที่ 15.5(d) ในขณะที่เซรามิกที่มีการเติม Ba จะพบส่วนโค้งสองโค้ง และเพื่อเป็นการยืนยันสิ่งที่เกิดขึ้นนี้ควรจะมีการตรวจสอบค่าความจุกับผลอื่นๆ ด้วย [34-36] แต่มันเป็นเรื่องยากที่จะได้รับเนื่องจากโค้งที่ทับซ้อนกันและ/หรือขีดจำกัดของเครื่องมือที่วัด

ในการตรวจสอบเพื่อยืนยันค่า Z^* ที่เกิดขึ้นนั้นได้ทำการพลอต Z'' กับ M'' เทียบกับความถี่ดังแสดงในรูปที่ 15.6 สำหรับเซรามิกที่ $x=0.0$ พบว่าที่ความถี่ต่ำและความถี่สูงพีคถูกตั้งข้อสังเกตได้อย่างชัดเจนที่อุณหภูมิต่ำและสูง ตามลำดับ สำหรับพีคทั้งหมดเลื่อนไปเมื่อความถี่สูงขึ้นและอุณหภูมิเพิ่มขึ้น เซรามิกที่ $x=0.1$ และ 0.2 โดยกราฟที่ Z'' กับ M'' จะปรากฏพีคที่ความถี่สูงและต่ำ อย่างไรก็ตาม พบว่ามี

ไหล่เกิดขึ้นในช่วงความถี่กลางๆ ที่พลอตกราฟของ M'' ดังนั้นข้อมูลจาก M'' สนับสนุนข้อมูลจาก Z^* ได้ และค่าเก็บประจุสำหรับเกรน ขอบเกรนและขั้วไฟฟ้าเป็น $\sim \text{pF}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\sim 0.1\text{--}10 \text{ nF cm}^{-1}$, และ $\sim 1\text{--}100 \text{ nF}\cdot\text{cm}^{-1}$ ตามลำดับ [12, 36] การหาค่าตัวเก็บประจุจาก M'' หาได้จากสมการ $M'' = \epsilon_0/(2C)$, เมื่อ ϵ_0 คือ สภาพยอมสัมพัทธ์ และมีค่าเท่ากับ $8.854 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$ และ C คือ ตัวเก็บประจุเซรามิกที่ $x=0.0$ มีค่าประมาณ 5.6 pF cm^{-1} วัดที่อุณหภูมิ -40°C วัดที่ความถี่ 5 MHz ซึ่งพีกที่เกิดขึ้นสัมพันธ์กับผลของเกรน และมีค่า $C=17.6 \text{ F cm}^{-1}$ (ที่อุณหภูมิ 200°C วัดที่ความถี่ 200 Hz) สัมพันธ์กับผลของขั้วไฟฟ้าสำหรับเซรามิกที่ $x = 0.1$ ค่า C ที่ 5.7 kHz และ 30°C (ตรงไหล่) มีค่าเท่ากับ 1.9 nF cm^{-1} ซึ่งเป็นผลของขอบเกรน และวัดที่ 420 Hz และ 200°C พบว่าได้ค่า C เท่ากับ 11 nF cm^{-1} เป็นผลของขั้วไฟฟ้า ส่วนเซรามิกที่ $x=0.2$ ค่า C มีค่าเท่ากับ 5.0 pF cm^{-1} วัดที่ 1.5 MHz ที่อุณหภูมิ -40°C ซึ่งเป็นมาจากเกรน และที่ 30°C ความถี่ที่ 4 kHz นั้นค่า C ที่ในช่วงไหล่มิค่าเท่ากับ 1.6 nF cm^{-1} เนื่องจากผลของขอบเกรน อย่างไรก็ตามเซรามิกที่ $x=0.2$ มีค่า $C \sim 13 \text{ nF cm}^{-1}$ ที่ 436 Hz และอุณหภูมิ 200°C ซึ่งควรจะสัมพันธ์กับผลของขั้วไฟฟ้า ดังนั้นขั้วไฟฟ้ามีผลต่อเซรามิกทั้งหมด



รูปที่ 15.6 กราฟระหว่าง Z'' และ M'' เทียบกับความถี่ของเซรามิก SBFN

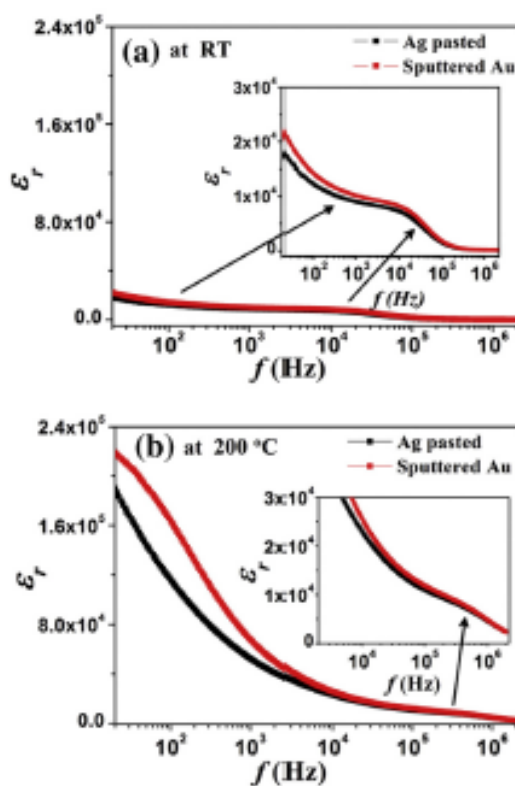
ตารางที่ 15.2 แสดงพลังงานกระตุ้นของเกรน ขอบเกรน และขั้วไฟฟ้าสำหรับบางเซรามิก (รวมเซรามิก SBFN)

Materials	Activation energy (eV)			Note	Ref.
	Bulk	Grain boundary	Electrode		
$\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$	0.21	-	0.70	Ceramics	This work
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$	0.19	-	0.81	Ceramics	This work
$\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$	0.20	-	0.80	Ceramics	This work
$(\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$	~0.20	0.22	-	Ceramics	[36]
CeAlO_3	0.22	0.52	-	Ceramics	[37]
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	~0.1	0.6-0.7	-	Ceramics	[38]
SrTiO_3	0.83	-	1.32	Single crystal	[39]
$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ($x = 0.0\text{--}0.4$)	0.16-0.19	0.66-0.73	0.91	Ceramics	[40]
$(1-x)\text{SBN-xBT}$ ($x = 0.0\text{--}0.5$)	0.18-0.22	0.64-0.7	0.85	Ceramics	[41]
$\text{BaTi}_{0.2}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.8}\text{O}_3$	0.25	0.33	-	Ceramics	[42]

เมื่อทำการคำนวณพลังงานกระตุ้นของการนำไฟฟ้าแบบต่างๆ โดยหาจากการพล็อตระหว่าง $\ln(1/R)$ กับ $1/T$ ซึ่งพลังงานกระตุ้นของตัวนำสามารถหาจากความชันของกราฟที่พล็อตได้ ค่าพลังงานกระตุ้นของเกรน ขอบเกรนและข้อไฟฟ้าแสดงไว้ในตารางที่ 15.2 และทำการเปรียบเทียบค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้กับงานวิจัยอื่น [36-42] พลังงานกระตุ้นของเกรนสำหรับเซรามิกที่ $x=0.0$, 0.1 และ 0.2 มีค่าเท่ากับ 0.21 , 0.19 , 0.20 eV ตามลำดับ ค่าที่ได้นี้ตรงกับพลังงานกระตุ้นของตัวนำของเกรนที่มีการรายงานจากงานวิจัยเซรามิก SFN ที่ผ่านมา ซึ่งอธิบายในเทอมของตัวนำเนื่องจาก Fe^{2+}/Fe^{3+} ในแลตทิซ [1, 43] พลังงานกระตุ้นของตัวนำที่เกิดจากข้อไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ 0.81 และ 0.80 eV สำหรับเซรามิกที่ $x=0.1$ และ 0.2 ตามลำดับ ค่าที่ได้นี้ใกล้เคียงกับการค้นพบจากงานที่ผ่านมา และได้มีความพยายามในการอธิบายพลังงานกระตุ้นที่เป็นผลจากการนำของขอบเกรน แต่อย่างไรก็ตามเป็นการยากที่จะพบพิกในช่วงความถี่กลางๆ เพราะลักษณะโค้งกว้างของกราฟสำหรับเซรามิกที่ $x=0.0$ ดังนั้นพลังงานกระตุ้นคำนวณได้จากพิกที่ความถี่ต่ำมีค่าเท่ากับ 0.70 eV ค่านี้ควรจะเป็นผลที่เกิดจากข้อไฟฟ้า

ในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาประเภทของข้อไฟฟ้าที่มีผลต่อค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกของเซรามิก โดยนำข้อไฟฟ้าที่เป็นทอง (Au) นำมาเคลือบที่ผิวหน้าของเซรามิกที่ $x=0.1$ ด้วยเทคนิคการสปัตเตอร์ริง (sputtering technique) ซึ่งรูปที่ 15.7 จะแสดงค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกเทียบกับความถี่โดยเปรียบเทียบประเภทของข้อไฟฟ้าระหว่างทองกับเงิน พบว่าที่อุณหภูมิห้องปรากฏเส้นกราฟเป็นที่ราบสามระดับ ที่ราบของกราฟที่ความถี่สูง กลางและต่ำ คือผลของเกรน ขอบเกรน และข้อไฟฟ้า ตามลำดับ [12] ที่อุณหภูมิสูง ($200^{\circ}C$) เซรามิกที่ $x=0.1$ แสดงผลของทั้งสาม แต่ผลของข้อไฟฟ้าอันเนื่องมาจากการถูกกระตุ้นความร้อน ซึ่งค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ที่พบมีค่าสูงมากในช่วงความถี่ต่ำ (ดังรูปที่ 15.7(b)) สิ่งนี้ทำให้เห็นว่าข้อไฟฟ้าที่เป็นทอง จะให้ค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกที่สูงกว่าข้อไฟฟ้าที่เป็นเงิน โดยเฉพาะที่ความถี่ต่ำ ผลนี้ชี้ให้เห็นว่าประเภทของข้อไฟฟ้ามีผลกระทบบต่อค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกของเซรามิกที่ศึกษา ซึ่งได้มีการเสนอว่าฟังก์ชันการทำงานของข้อโลหะ (ข้อไฟฟ้า) สามารถเชื่อมโยงกับ Schottky barrier [35, 44] นอกจากนี้ผลของข้อไฟฟ้ายังได้รับการเสนอว่าขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่างเช่น ลักษณะรอยต่อของวัสดุ ข้อบกพร่องพื้นผิว การดูดซับออกซิเจน การปนเปื้อนและการเตรียมตัวอย่าง [40, 45, 46] ซึ่งวิธีการเตรียมสารและพารามิเตอร์ในกระบวนการเตรียมสาร เช่น อุณหภูมิการเผาแคลไซน์และการเผาซินเตอร์ อาจจะเป็นอีกอันหนึ่ง ทำให้เป็นผลต่อข้อไฟฟ้ากับกระบวนการที่แตกต่างกันซึ่งพบว่าพารามิเตอร์ในกระบวนการผลิตจะให้สารปนเปื้อนและข้อบกพร่องที่พื้นผิวของสารที่แตกต่างกัน นอกจากนั้นแล้วสมบัติของเกรน ขอบเกรน ยังสัมพันธ์กับกลไกการนำของ Maxwell-Wagner ซึ่งมีผลมาจากขั้นตอนการเตรียมอันเนื่องจากกระบวนการสังเคราะห์ที่ต่างจึงสามารถทำให้ได้ผลึกและโครงสร้างทางจุลภาคต่างกัน (ดังเช่น รูป รุน ขนาดเกรน และความหนาของขอบเกรน [1]) ลักษณะนี้สัมพันธ์กับความต้านทานและตัวเก็บประจุของเกรน ขอบเกรนและผลของการวัดค่าคงที่ไดโอิเล็กทริก ดังนั้น ค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกที่สูงสำหรับเซรามิกที่ศึกษา (เทียบกับงานที่ผ่านมา) อาจจะเป็นผลของกระบวนการเตรียม ซึ่งงานนี้ใช้เทคนิคเคลือบหลอมเหลว สำหรับกรณีผลของข้อไฟฟ้า Li และคณะ [35] ได้รายงานผลที่ว่าผลของข้อไฟฟ้าสามารถพบในเซรามิก CCTO ซึ่งเคลือบด้วยทอง แต่ไม่พบในเซรามิกที่เคลือบด้วย In-Ga ทั้งนี้เนื่องมาจาก In-Ga มีฟังก์ชันการทำงานที่ต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับทอง [35] สำหรับในงานวิจัยนี้ ค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกที่แตกต่างสำหรับข้อไฟฟ้าที่เป็น ทอง และ เงิน อาจจะเป็นเนื่องมาจากฟังก์ชันการทำงานที่แตกต่างกันเช่นกัน [35, 47] อย่างไรก็ตาม เทคนิคสำหรับการเคลือบข้อไฟฟ้านั้นคือ การทาด้วยกาวเงินและเผาที่ความร้อน

600 °C เป็นเวลา 15 min สำหรับขั้วไฟฟ้าเงินและการทำขั้วไฟฟ้าที่เป็นทอง อาจะยังมีส่วนทำให้เกิดความแตกต่างในการวัดค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกได้ด้วย [35]



รูปที่ 15.7 กราฟแสดงค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ เมื่อ (a) อุณหภูมิห้อง และ (b) 200 °C สำหรับเซรามิกที่มีขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกัน

15. สรุปผล

งานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ผงสทรอนเซียมไอรอนไนโอเบต $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; ($x = 0.0, 0.1$ และ 0.2) ด้วยเทคนิคเกลือหลอมเหลว พบว่าภาคบริสุทธ์ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ที่ 800 °C ซึ่งต่ำกว่าวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งอยู่ถึง 400 °C นำผงที่ได้มาทำการอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์เป็นเซรามิก SBFN โครงสร้างวัฏภาคของเซรามิกเป็นออร์โทโรมบิก เซรามิกทั้งหมดแสดงค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกที่สูง มีค่าประมาณ $\sim 1.98 \times 10^5$ ที่อุณหภูมิ 298 °C ความถี่ 1 kHz สำหรับขั้วไฟฟ้าที่เป็นเงิน โดยเฉพาะ $x = 0.1$ แสดงค่าที่สูงมาก เมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิก SFN ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พฤติกรรมของเซรามิกที่ได้สามารถอธิบายในเทอมของกลไก Maxwell-Wagner อันเนื่องมาจากในเซรามิกมีบริเวณการนำที่แตกต่างกัน พบว่าการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าจะตอบสนองดีในความถี่ต่ำและที่ช่วงอุณหภูมิสูง นอกจากนั้นประเภทของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ทำขั้วนั้นก็เป็นผลต่อค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกของเซรามิกด้วย

15.5 เอกสารอ้างอิง

1. Z. Wang, H.J. Li, L.L. Zhang, Y.F. Wen, Y.P. Pu, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 26 (2015) 134–138.
2. S. Krohns, P. Lunkenheimer, S.G. Ebbinghaus, A. Loidl, J. Appl. Phys. 103 (2008) 084107.

3. G. Rujijanagul, C. Kruea-In, *Electron. Mater. Lett.* 9 (2013) 455–457.
4. R.L. Nigro, R.G. Toro, G.Malandrino, I.L. Fragalà, P. Fiorenza, V. Raineri, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 9243–9247.
5. I.M. Reaney, J. Petzelt, V.V. Voitsekhovskii, F. Chu, N. Setter, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2086–2092.
6. T. Phatungthane, G. Rujijanagul, *Ferroelectrics* 454 (2013) 23–28.
7. B.S. Prakash, K.B.R. Varma, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 5762–5769.
8. C. Masingboon, S.Maensiri, T. Yamwong, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 8670–8676.
9. L. Singh, U.S. Rai, A.K. Rai, K.D. Mandal, *Electron. Mater. Lett.* 9 (2013) 107–113.
10. H.E. Kim, S.M. Choi, S.Y. Lee, Y.W. Hong, S.I. Yoo, *Electron. Mater. Lett.* 9 (2013) 325–330.
11. I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A.S. Bogatin, M.A. Malitskaya, L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 4130–4136.
12. M. Li, D.C. Sinclair, A.R. West, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 084106.
13. M. Li, D.C. Sinclair, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 054106.
14. Y.Y. Liu, X.M. Chen, X.Q. Liu, L. Li, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 192905.
15. W.H. Jung, J.H. Lee, J.H. Sohn, H.D. Nam, S.H. Cho, *Mater. Lett.* 56 (2002) 334–338.
16. X. Yan, W. Ren, X.Wu, P. Shi, X. Yao, *J. Alloys Compd.* 508 (2010) 129–132.
17. Y. Zhou, M. Guo, C. Zhang, M. Zhang, *Ceram. Int.* 35 (2009) 3253–3258.
18. S.K. Kar, P. Kumar, *J. Phys. Chem. Solids.* 74 (2013) 1408–1413.
19. N. Tawichai, W. Sittiyot, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri, G. Rujijanagul, *Ceram. Int.* 38S (2012) S121–S124.
20. Y. Li, J. Wang, R. Liao, D. Huang, X. Jiang, *J. Alloys Compd.* 496 (2010) 282–286.
21. N. Rama, J.B. Philipp, M. Opel, K. Chandrasekaran, V. Sankaranarayanan, R. Gross, M.S. Ramachandra Rao, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 7528–7530.
22. S. Ke, H. Fan, H. Huang, *J. Electroceram.* 22 (2009) 252–256.
23. J.C. Shaw, K.S. Liu, I.N. Lin, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 5534–5539.
24. Z.Wang, X.M. Chen, L. Ni, Y.Y. Liu, X.Q. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 102905.
25. Z.Wang, X.M. Chen, L. Ni, Y.Y. Liu, X.Q. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 022904.
26. Z. Wang, X.M. Chen, *Solid State Commun.* 151 (2011) 708–711.
27. K. Sanjoom, T. Tunkasiri, K. Pengpat, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, *Ceram. Int.* 39 (2013) S227–S231.
28. B. Fang, Z. Cheng, R. Sun, C. Ding, *J. Alloys Compd.* 471 (2009) 539–543.
29. N. Charoenthai, R. Traiphol, G. Rujijanagul, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4446–4448.
30. D. Bochenek, Z. Surowiak, J. Poltiero-Vejpravova, *J. Alloy Compd.* 487 (2009) 572–576.

31. Z.Wang, X.M. Chen, X.Q. Liu, J. Appl. Phys. 105 (2009) 034114.
32. F. Zhao, Z. Yue, J. Pei, D. Yang, Z. Gui, L. Li, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 052903.
33. Z. Abdelkafi, N. Abdelmoulaa, O. Bidault, H. Khemakhem, M. Maglione, Physica B 406 (2011) 3470–3474.
33. F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 531–538.
35. M. Li, Z. Shen, M. Nygren, A. Feteira, D.C. Sinclair, A.R. West, J. Appl. Phys. 106 (2009) 104106.
36. M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, J. Appl. Phys. 98 (2005) 084101.
37. A. Feteira, D.C. Sinclair, M.T. Lanagan J. Appl. Phys. 101 (2007) 064110.
38. M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, A.R. West, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 232903.
39. S.H. Kim, J.H. Moon, J.H. Park, J.G. Park, Y. Kim, J. Mater. Res. 16 (2001) 192–196.
40. K. Sanjoom, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, G. Rujijanagul, Phys. Status Solidi A 211 (2014) 1720–1725.
41. T. Phatungthane, G. Rujijanagul, Ceram. Int. 41 (2015) 2968–2975.
42. P.K. Patel, K.L. Yadav, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 1435–1438.
43. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, T. Tunkasiri, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 21–25.
44. L.J. Brillson, J. Vac. Sci. Technol. A 25 (2007) 943–949.
45. M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, J. Appl. Phys. 105 (2009) 114109.
46. W. Li, R.W. Schwartz, Phys. Rev. B 75 (2007) 012104.
47. L. Solymar, D. Walsh, Electrical Properties of Materials, seventh ed. Oxford University Press, Oxford, 2004.

(โปรดดูรายละเอียดในเอกสารแนบหมายเลขที่ 15)

ผลลัพธ์ของโครงการ (โปรดดูภาคผนวก 1)

1. P. Jarupoom and **G. Rujijanagul***, Improvement in piezoelectric strain of annealed $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ based ceramics, Journal of Applied Physics, 114, (2013), 027018. (เอกสารแนบหมายเลข 1)
2. T. Phatungthane and **G. Rujijanagul***, Dielectric Properties of $(1-x)\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ Ceramics, Electronic Materials Letters, 9(4), (2013), pp. 485-488. (เอกสารแนบหมายเลข 2)
3. C. Kruea-In, T. Glansuvarn, S. Eitssayeam, K. Pengpat and **G. Rujijanagul***, Effects of NiO Nanoparticles on Electrical and Magnetoelectric Properties of BNT Based Ceramics, Electron. Mater. Lett., 9(6), (2013), 833-836. (เอกสารแนบหมายเลข 3)
4. **G. Rujijanagul*** and C. Kruea-In, Electrical Behaviors of $(1-x)\text{BZT}07$ - $x\text{BNWT}$ Lead Free Solid Solution Binary System, Electronic Materials Letters, 9(4), (2013), 455-457. (เอกสารแนบหมายเลข 4)

5. T. Phatungthane and **G. Rujijanagul***, Dielectric Properties of Modified $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Ceramics Prepared by a Solid-State Reaction Technique, *Ferroelectrics*, 2013, 454:23–28. (เอกสารแนบหมายเลข 5)
6. K. Sanjoom and **G. Rujijanagul***, Effects of process parameter and excess Bi_2O_3 on phase formation and electrical properties of BiFeO_3 ceramics, *Ferroelectrics*, 454:s51-56. (เอกสารแนบหมายเลข 6)
7. S. Eitssayeam, P. Jarupoom and **G. Rujijanagul***, High Dielectric and Piezoelectric Properties Observed in Annealed $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ Ceramics, *Ferroelectrics*, 451:48–53, 2013. (เอกสารแนบหมายเลข 7)
8. K. Sanjoom, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri and **G. Rujijanagul***, Dielectric properties of Ga_2O_3 -doped barium iron niobate ceramics, *Phys. Status Solidi A*, 1–6 (2014) / DOI 10.1002/pssa.201431289. (เอกสารแนบหมายเลข 8)
9. T. Phatungthane, **G. Rujijanagul***, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, L. F. Cotica, R. Guo, A. S. Bhalla, Dielectric and impedance measurements on $(1-x)\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics, *Current Applied Physics* 14 (2014) 1819e1824. (เอกสารแนบหมายเลข 9)
10. T. Phatungthane, **G. Rujijanagul***, Microstructure and dielectric properties of $(1-x)\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ ceramics, *Ceramics International*, 41(2015)2968–2975. (เอกสารแนบหมายเลข 10)
11. T. Phatungthane, **G. Rujijanagul***, Observation of very high dielectric constant in $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics prepared by molten salt technique, *Ceramics International*, 41(1), 2015, S841-S84 (เอกสารแนบหมายเลข 11)
12. N. Lertcumfu, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, **G. Rujijanagul***, Electrical properties of BZT/mullite ceramic composites, *Ceramics International*, 41(1), 2015, S447-S452 (เอกสารแนบหมายเลข 12)
13. P. Jarupoom, P. Jaita, R. Yimnirun, **G. Rujijanagul***, David P. Cann, Enhanced piezoelectric properties near the morphotropic phase boundary in lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics, *Current Applied Physics*, 15 (2015) 1521-1528. (เอกสารแนบหมายเลข 13)
14. P. Jaita, C. Kruea-In, and **G. Rujijanagul***, Influence of Al_2O_3 Nanoparticles' Incorporation on the Structure and Electrical Properties of $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ Ceramics, *Nanomater Nanotechnol*, 2016, 6:27 (เอกสารแนบหมายเลข 14)
15. T. Phatungthane, P. Jaita, R. Sanjoom, T. Tunkasiri, **G. Rujijanagul***, Dielectric properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; ($x = 0.0, 0.1$ and 0.2) ceramics prepared by the molten salt technique and their electrode effects, in press *Surface & Coatings Technology* xxx (2016) xxx-xxx (เอกสารแนบหมายเลข 15)

ผลงานวิจัยอื่นๆ (โปรดดูภาคผนวก 2)

1. K. Sanjoom, T. Tunkasiri, K. Pengpat, S. Eitssayeam and **G. Rujijanagul**, Dielectric properties of strontium iron holmium niobate ceramics, *Ceramics International*, 2013, 39:S227–S231.
2. T. Phatungthane and **G. Rujijanagul**, Preparation and dielectric properties of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; ($x=0.0, 0.1, 0.2$) ceramics, *Ceramics International*, 2013, 39:S41–S45.
3. W. Kantana, P. Jarupoom, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri and **G. Rujijanagul**, Properties of hydroxyapatite/zirconium oxide nanocomposites, *Ceramics International*, 2013, 39:S379–S382.
4. N. Lertcumfu, P. Jarupoom and **G. Rujijanagul**, Fabrication and properties of tricalcium phosphate/barium hexaferrite composites, *Ceramics International*, 2013, 39:S373–S377.
5. N. Tawichai, K. Sutjarittangtham, T. Tunkasiri, K. Pengpat, **G. Rujijanagul**, and J. Wang, Dielectric dispersion and impedance spectroscopy of B^{3+} -doped $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$ ceramics, *Ceramics International*, 2013, 39:S145–S148.
6. N. Pisitpipathsin, P. Kantha, K. Pengpat, and **G. Rujijanagul**, Influence of Ca substitution on microstructure and electrical properties of $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics, *Ceramics International*, 2013, 39:S35–S39.
7. S. Thonglem, **G. Rujijanagul**, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, and K. Pengpat, Fabrication of $\text{P}_2\text{O}_5\text{--CaO--Na}_2\text{O}$ glasses doped with magnesium oxide for artificial bone applications, *Ceramics International*, 2013, 39:S537–S540.
8. S. Inthong, T. Tunkasiri, S. Eitssayeam, K. Pengpat, and **G. Rujijanagul**, Physical properties and bioactivity of nanocrystalline hydroxyapatite synthesized by a co-precipitation route, *Ceramics International*, 2013, 39:S533–S536.
9. C. Kruea-In, W. Udsah, S. Eitssayeam, K. Pengpat, and **G. Rujijanagul**, Influence of Processing Temperature on Properties of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ High Dielectric Ceramics, *Ferroelectrics*, 2013, 456:128–133.
10. C. Kruea-In, S. Bakethaisong and **G. Rujijanagul**, Dielectric and Ferroelectric Properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.82}\text{Sn}_{0.18})\text{O}_3$ Ceramics Prepared by Two-Steps Sintering, *Ferroelectrics*, 2013, 457:131–136.
11. C. Kruea-In, T. Monmakhan and **G. Rujijanagul**, Electrical and Physical Properties of Modified Potassium Sodium Niobate Ceramics Prepared by Molten Salt Synthesis, *Ferroelectrics*, 2013, 452:69–75.
12. N. Lertcumfu, C. Kruea-In, N. Tawichai, and **G. Rujijanagul**, Fabrication of Sodium Potassium Niobate Ceramics by Two Step Sintering Assisted Molten Salts Synthesis, *Ferroelectrics*, 2013, 456:14–20.

13. S. Panyata, S. Eitssayeam, **G. Rujijanagul**, T. Tunkasiri, S. Sirisoonthorn, and K. Pengpat, Preparation of Titanium-doped Indium Oxide Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method, *Ferroelectrics*, 2013, 454:63–69.
14. W. Leenakul P. Kantha, N. Pisitpipathsin, **G. Rujijanagul**, S. Eitssayeam, K. Pengpat, Structural and magnetic properties of $\text{SiO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$ containing $\text{BaO--Fe}_2\text{O}_3$ glass–ceramics, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, 325:102–106.
15. S. Thonglem, U. Intatha, K. Pengpat, **G. Rujijanagul**, T. Tunkasiri, and S. Eitssayeam, Electrical and Optical Properties of ITO/Au/ITO Multilayer Films for High Performance TCO Films, *Ferroelectrics*, 2013, 457:117–123.
16. K. Sanjoom, K. Pengpat, S. Eitssayeam and **G. Rujijanagul***, Dielectric Properties of Modified BiFeO_3 Ceramics, 2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium, 201–204.
17. S. Tigunta, N. Pisitpipathsin, P. Kantha, S. Eitssayeam, **G. Rujijanagul**, T. Tunkasiri, K. Pengpat, Electrical properties of calcium phosphate/BZT bioglass-ceramics prepared by incorporation method, *Ferroelectrics*, 2014, 459: 188–194
18. S. Manotham, C. Kruea-In, **G. Rujijanagul**, Document Properties of $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--}0.06\text{BiAlO}_3$ ceramics prepared by two steps sintering technique, *Ferroelectrics*, 458, 2014, 152–157.
19. P. Parjansri, K. Pengpat, **G. Rujijanagul**, T. Tunkasiri, U. Intatha, S. Eitssayeam, Effect of Zn^{2+} and Nb^{5+} Co-doping on electrical properties of BCZT ceramics by the seed-induced method, *Ferroelectrics*, 2014, 458: 91–97.
20. P. Kantha, N. Pisitpipathsin, K. Pengpat, S. Eitssayeam, **G. Rujijanagul**, R. Guo and Amar S. Bhalla, Dielectric Relaxation and Electrical Properties of Lead-Free Perovskite $\text{BaGe}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{1-x}\text{O}_3$ Ceramic, *Ferroelectrics*, 47:1–12, 2014.
21. C. Kruea-In, **G. Rujijanagul**, Electrical properties and phase transition of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_3$ ceramics, *Materials Research Bulletin* 69 (2015) 36–40 (เอกสารแนบหมายเลข 6)
22. S. Inthong, T. Tunkasiri, **G. Rujijanagul**, K. Pengpat, C. Kruea-In, U. Intatha, S. Eitssayeam, Dielectric, mechanical, and microstructural characterization of HA–BST composites, *Ceramics International*, 41 (2015) S481–S486
23. C. Randorn, A. Kanta, K. Yaemsunthorn, **G. Rujijanagul**, Fabrication of dense biocompatible hydroxyapatite ceramics with high hardness using a peroxide-based route: a potential process for scaling up. *Ceramics International*, 41: 5594–5599 (2015)
24. S. Manotham, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri*, D. Sweatman and **G. Rujijanagul**, Preparation and Properties of $0.9\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3\text{--}0.1\text{BiFeO}_3$ Ceramics, *Ferroelectrics*, 487: 149–155, 2015.

25. N. Lertcumfu, P. Jaita, S. Manotham, P. Jarupoom, S. Eitssayeam, K. Pengpat, **G. Rujijanagul**, Properties of calcium phosphates ceramic composites derived from natural materials, *Ceramics International*, 42, 2016, 10638-10644.
26. P. Kaewdee, N. Chandet, **G. Rujijanagul**, C. Randorn, Multicatalytic properties of nanoparticle CaO_2 synthesized by a novel, simple and economical method for wastewater treatment, *Catalysis Communications* 84 (2016) 151–154
27. K. Kulpetchada, A. Limpichaipanit, **G. Rujijanagul**, C. Randorn, K. Chokethawai, Influence of the nano hydroxyapatite powder on thermally sprayed HA coatings onto stainless steel, *Surface & Coatings Technology* xxx (2016) xxx–xxx

นักศึกษาที่ผลิตได้ในโครงการ

ระดับปริญญาเอก

1. นายฉัตรชัย เครืออินทร์
2. นางสาวรตบงกช แสนจุ่ม
3. นายธนเทพ ปะตังถาเน
4. นายภาคภูมิ จารุภูมิ

ระดับปริญญาโท

1. นางสาวศุภลักษณ์ มะโนธรรม
2. นายณเดช บุตรระวงศ์
3. นางสาวสุจิตตรา อินทอง

การสร้างความสัมพันธ์

1. Prof. Dr. Tawee Tunkasiri
Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
2. Assist. Prof. Dr. Sukum Eitssayeam
Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
3. Assist. Prof. Dr. Kamonpan Pengpat
Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.
4. Assoc. Prof. Dr. Rattikorn Yimnirun
School of Physics, Institute of Science, and NANOTEC-SUT Center of Excellence on Functional Nanomaterials, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand
5. Dr. Parkpoom Jarupoom¹

Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala
University of Technology Lanna (RMUTL), Chiang Mai 50300, Thailand

6. Dr. Chatchai Kruea-In
Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University,
Chiang Mai 50300, Thailand
7. Dr. Thanatep Phatungthane
Division of Science, Faculty of Education, Nakhon Phanom University,
Nakhon Phanom 48000, Thailand
8. Dr. Ratabongkot Sanjoom
Department of Applied Science and Biotechnology, Faculty of Agro-
Industrial Technology, Rajamangala University of Technology Tawan-ok
Chantaburi Campus, Chantaburi 22210, Thailand
9. Prof. Dr. David P cann
Materials Science, School of Mechanical, Industrial and Manufacturing
Engineering, Oregon State University, Corvallis, OR 97331, USA
10. Prof. Dr. Luiz F. Cotica
Department of Physics, State University of Maringa, Maringa, 87020-900,
Brazil
11. Prof. Dr. Ruyan Guo
Department of Electrical and Computer Engineering, University of Texas at
San Antonio, TX 78249, USA
11. Prof. Dr. Amar S. Bhalla
Department of Electrical and Computer Engineering, University of Texas at
San Antonio, TX 78249, USA
12. Prof. Dr. Pulickel M. Ajayan
Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Rice
University, Houston, Texas, USA

ภาคผนวก

Improvement in piezoelectric strain of annealed Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O₃ based ceramics

Parkpoom Jarupoom and Gobwute Rujijanagul

Citation: [Journal of Applied Physics](#) **114**, 027018 (2013); doi: 10.1063/1.4812227

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4812227>

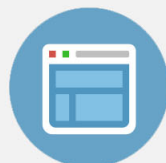
View Table of Contents: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/114/2?ver=pdfcov>

Published by the [AIP Publishing](#)



Re-register for Table of Content Alerts

Create a profile.



Sign up today!



Improvement in piezoelectric strain of annealed Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O₃ based ceramics

Parkpoom Jarupoom¹ and Gobwute Rujijanagul^{2,a)}

¹Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Lanna (RMUTL), Chiang Mai 50300, Thailand

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

(Received 31 December 2012; accepted 7 June 2013; published online 10 July 2013)

In the present work, effects of annealing time on strain behavior, densification, and microstructure of 2 wt. % B₂O₃ doped Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O₃ ceramics were investigated. The ceramics were initially sintered at 1150 to 1275 °C for 2 h. After sintering, the densest ceramics (1250 °C ceramics) were selected for annealing at 1000 °C for 4–16 h. An increase in strain level and piezoelectric coefficient was observed after some annealing. High bipolar strain level of 0.48% and high piezoelectric coefficients (d_{33}^*) of 603 pm/V were obtained for the 8 h samples. Longer annealing times (>8 h) resulted in reduction of the strain level and piezoelectric value. The change in piezoelectric properties was correlated with the densification and microstructure of the studied samples. © 2013 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4812227>]

INTRODUCTION

Recently, much attention has been given to lead free piezoceramics due to environmental concerns about the toxicity of Pb in normal lead-based piezoelectric materials.^{1–4} Barium zirconate titanate (Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃, BZTs) is one such ferroelectric material which has received considerable attention due to its interesting electrical properties and the lack of lead pollution during processing.^{5–7} This material can be produced by the substitution of Zr ions at the Ti site (B site) of BaTiO₃ lattices. High dielectric tunability has been reported for some compositions of these BZTs.⁸ In addition, high strain and good piezoelectric properties have also been reported.⁵

However, it is difficult to obtain BZTs ceramics with electrical properties comparable to those found in lead-based ceramics. Thus, various approaches have been applied to improve the electrical properties of BZTs ceramics.^{6,7,9} Some research has demonstrated that the piezoelectric properties of BZT ceramics could be improved by adding B₂O₃.¹⁰ Recently, it has also been reported that the electrical properties of many complex ferroelectric materials were improved by the method of post-sintered annealing.^{11,12} It is expected that this method should also result in positive effects on the electrical performance of BZT based ceramics. Therefore in the present work, we applied this method to improve the piezoelectric properties of B₂O₃ doped Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O₃ (abbreviated as BZT07) ceramics.

EXPERIMENTAL

The BZT07 based ceramics were prepared using the conventional mixed-oxide method. Metal oxide powders of BaCO₃ (purity ≥ 99.0%, Sigma Aldrich company Ltd., Germany), ZrO₂ (purity ≥ 99.0%, Riedel-de Haën, United

Kingdom), and TiO₂ (purity ≥ 99.0%, Riedel-de Haën, United Kingdom) were used as starting materials. The metal oxide powders were weighed based on the stoichiometric formula of Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O₃ and then ball-milled in alcohol and zirconia milling media for 24 h. The obtained powder was calcined at 1200 °C for 2 h. To reduce the sintering temperature and help improve some of the electrical properties, 2 wt. % of B₂O₃ (≥99.0%, Sigma Aldrich company Ltd., Germany) was added and mixed with a 3 wt. % polyvinyl alcohol binder (MW 31 000, Sigma Aldrich company Ltd., Germany) by the ball milling method for 24 h in ethanol. The resulting powder was then pressed into disc-shape pellets with 10 mm in diameter. The green pellets were sintered at temperatures ranging from 1150 to 1275 °C for 2 h. Bulk density of the sintered samples was determined using the Archimedes method. It was found that the 1250 °C samples showed the maximum value of density. Therefore, the 1250 °C samples were selected for annealing at 1000 °C with annealing times of 4–16 h. Phase formation of the sintered ceramics was investigated by the x-ray diffraction (XRD) technique. The bulk density of the annealed samples was also determined. Microstructure of the samples was determined under a scanning electron microscope (SEM). For the electrical investigation, silver paste was painted on both sides of the samples. The samples with silver paste were then fired at 650 °C for 15 min. The strain versus applied electric field (0–80 kV/cm) was determined using an optical displacement sensor.

RESULT AND DISCUSSION

Fig. 1 illustrates the unipolar strain (S) versus electric field (E) of the samples for various annealing times. All of the samples showed a non-linear behavior in the S-E curve and annealing time had a significant effect on the S-E curve characteristics. For the as-sintered ceramics, the unipolar value S was determined to be 0.21%. This value is close to

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: rujijanagul@yahoo.com

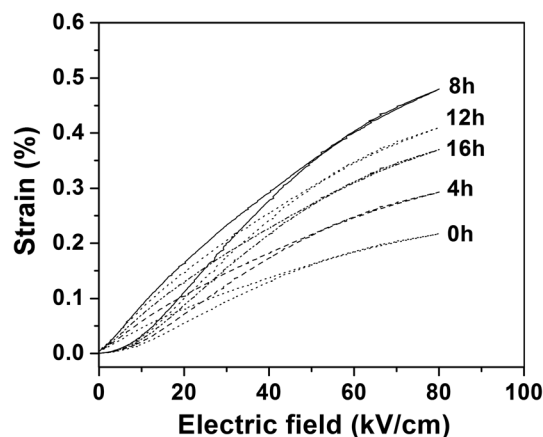


FIG. 1. Unipolar strain curves of the B_2O_3 doped BZT07 ceramics annealed for various annealing times.

the value reported for $Ba(Zr_{0.08}Ti_{0.92})O_3$.³ After annealing, the value of the unipolar S increased to 0.47% for the 8 h annealed samples and then decreased to 0.34% for the 16 h annealed samples. It should be noted that the maximum unipolar strain value in this work (for the 8 h samples) is much higher than those of hard PZT samples ($S \sim 0.1\%$ at 40 kV/cm).¹³ In addition, no induced phase transition was detected in the samples under the applied electric fields.

The bipolar strain behavior of the B_2O_3 doped $Ba(Zr_{0.08}Ti_{0.92})O_3$ ceramics annealed for various times is displayed in Fig. 2. All bipolar strain curves exhibited a butterfly-shaped loop which indicates an electrostrictive behavior. The field-induced strain in Fig. 2 had similar values as found for the unipolar electric field in Fig. 1. The value of the bipolar strain at 80 kV/cm increased with increasing annealing time up to 8 h then decreased with longer annealing times (Fig. 3). The maximum bipolar strain of 0.48% was observed for the 8 h samples. The maximum strain values obtained from the unipolar and bipolar strain curves in this work are considered to be high values for lead-free piezoceramics.^{14,15}

The piezoelectric coefficient (d_{33}^*) versus annealing time is also shown in Fig. 3. The value of d_{33}^* was calculated from the bipolar strain curve at the maximum applied

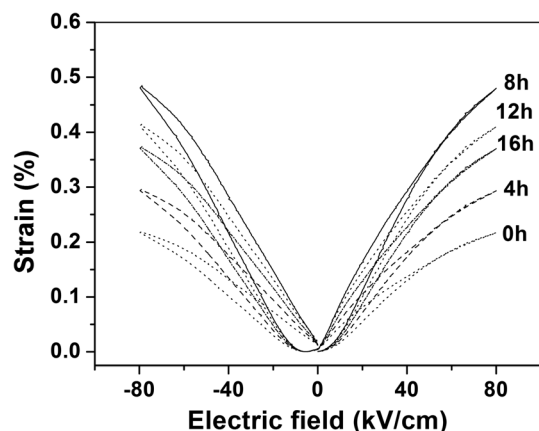


FIG. 2. Bipolar strain curves of the B_2O_3 doped BZT07 ceramics annealed for various durations.

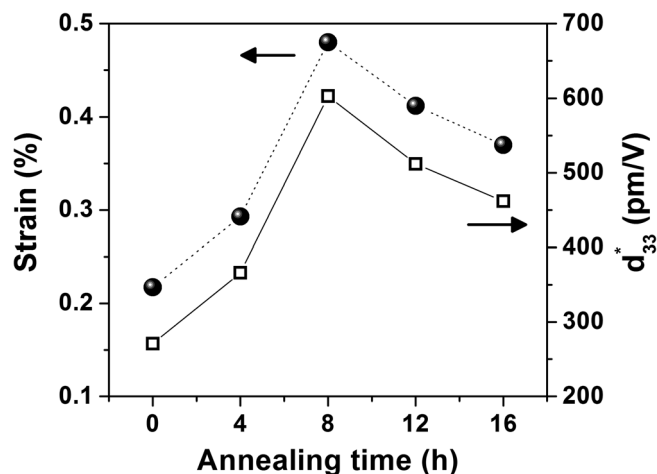


FIG. 3. The bipolar strain value and piezoelectric coefficient (d_{33}^*) versus annealing time of the B_2O_3 doped BZT07 ceramics.

electric field (80 kV/cm). The values of d_{33}^* increased from 271 pm/V for the as sintered samples to 603 pm/V for the 8 h samples then decreased to 462 pm/V for the 16 h samples. This result suggests that there was a significant improvement in the piezoelectric coefficient of the ceramics after annealing. Although the maximum value of d_{33}^* in the present work is slightly lower than that reported by Hussain *et al.*¹⁵ for the $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}Ti_{0.97}Zr_{0.03}O_3$ ceramics (614 pm/V), the value is quite high for lead-free ceramics.

Improvements in the piezoelectric properties of modified ceramics have been correlated with many factors, including densification, chemical composition, secondary phases, and microstructure of the ceramics. In this work, the density as a function of annealing time for the B_2O_3 doped BZT07 ceramics was determined and is shown in Fig. 4. The density was found to improve after annealing. The density increased from 5.720 g/cm³ for the as-sintered samples to 5.760 g/cm³ for the 8 h samples then decreased to 5.751 g/cm³ for the 16 h samples. These results suggest that sintering was nearly complete when samples were sintered at 1250 °C for 2 h and the annealing at 1000 °C for 8 h allowed the sintering process to

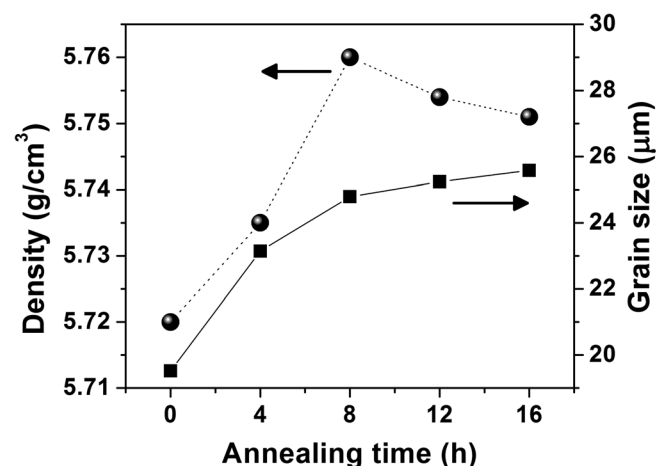


FIG. 4. Variation of density and grain size as a function of annealing time of the B_2O_3 doped BZT07 ceramics.

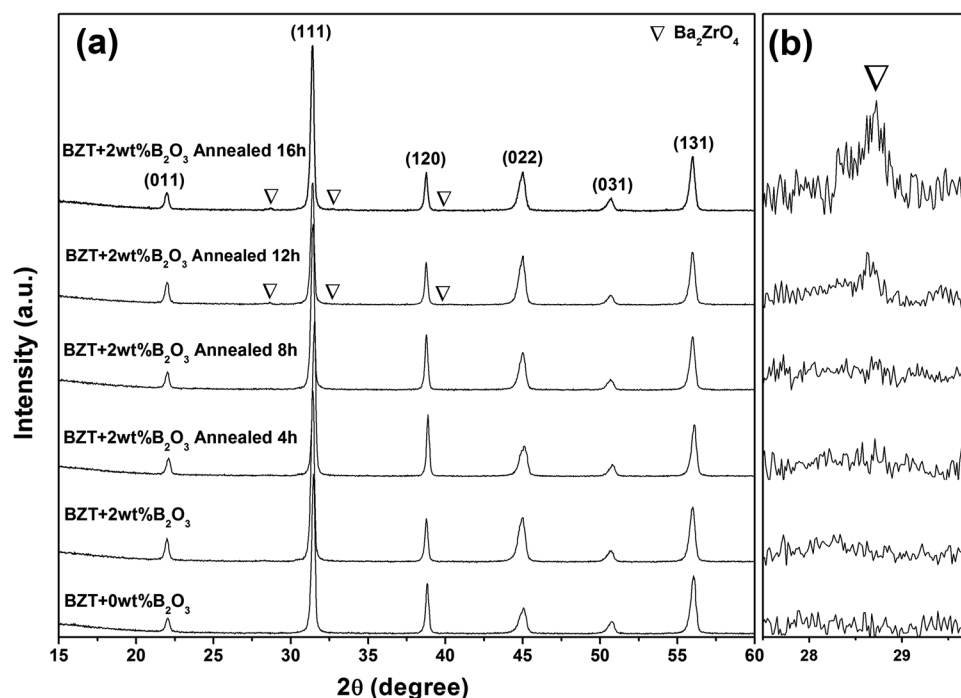


FIG. 5. (a) X-ray diffraction patterns of the B₂O₃ doped BZT07 ceramics annealed for various durations. (b) X-ray diffraction patterns of the samples at $2\theta \sim 27.50\text{--}29.75^\circ$.

continue until the process was completely finished.¹⁶ Therefore, the optimum properties observed for the 8 h samples are due to the improvement in densification.

The phase evolution of the as-sintered and annealed samples was investigated using XRD technique. The results are illustrated in Fig. 5(a). No XRD peak of B₂O₃ or any other raw material was observed in the XRD results. All patterns were similar and showed perovskite diffraction peaks. Although there are conflicting reports for the crystal data of the BZTs ceramics,^{17–19} our XRD data (collected by Rigaku MiNi Flex II with Cu-K α radiation) match with The International Centre for Diffraction Data (ICDD) file no. 01-081-2198 and the symmetry of the samples was identified as orthorhombic. Therefore, the main XRD peaks were indexed and lattice parameters were calculated based on these data. The lattice parameters slightly increased from $a=4.0032$, $b=4.0257$, and $c=4.0285$ Å for the as sintered samples to $a=4.0063$, $b=4.0281$, and $c=4.0312$ Å for the 16 h annealed samples. The slight increase in lattice parameters suggests that the unit cell of the samples slightly increased with annealing time. This may be due to some boron ions have entered into the interstitial site of the lattices since boron ion has a very small ions size (0.23 Å).²⁰ However, further work is required to confirm the reasons for this. In the case of the 12 h and 16 h annealed samples, peaks of a second phase were observed (such as at $2\theta \sim 28.63^\circ$, see Fig. 5(b)). This second phase was identified as Ba₂ZrO₄, according to ICDD file no. 01-077-0944. The formation of this second phase suggests that annealing caused a decomposition of the BZT at longer annealing times.

The microstructures of the samples were also investigated. SEM micrographs of selected samples (8 and 16 h samples) are displayed in Figs. 6(a) and 6(c). The average grain size values of the samples, as calculated using the intercept method, increased from 19 μm for the as sintered

samples to 26 μm for the 16 h annealed samples (Fig. 4). The grain size range in this work is consistent with a previous study.²¹ The increase in grain size with annealing time suggested that grain size may be a factor that affects the change in piezoelectric properties.^{22,23} It should be noted that an anomaly microstructure was observed for the longer annealed samples (12–16 h samples, see Fig. 6(c)) which the as-sintered samples did not have. This result is consistent with the XRD data.

To characterize the microstructure in more detail, a chemical analysis by energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis (EDS) was conducted on selected grains. The corresponding EDS results for the 8 h and 16 h annealed samples are shown in Figs. 6(b) and 6(d). In the case of the 8 h samples, the EDS analysis indicated that the grain boundary contained slightly higher Zr and Ba concentrations (compared with the bulk grain region), while slightly lower Ti concentrations were observed. This behavior was also found for the as sintered samples (not shown here). For the 16 h samples, an increase in Zr and Ba concentrations at the grain boundary was clearly observed. Furthermore, in the bulk grain region, the Ti concentration clearly changed as compared with the 8 h samples (see also Fig. 6(b)). The change in the concentrations may be due to a diffusion process which occurred during annealing. This may have caused the formation of the second phase and a chemical heterogeneity within the samples after annealing.

Based on the experimental data, the change in piezoelectric properties in the present work could be explained in terms of the densification and the change in microstructure. Higher densities should result in higher strain levels and piezoelectric coefficients. Furthermore, the grain size may also affect the strain behavior of the samples. However, the formation of secondary phases can cause deterioration of these properties.

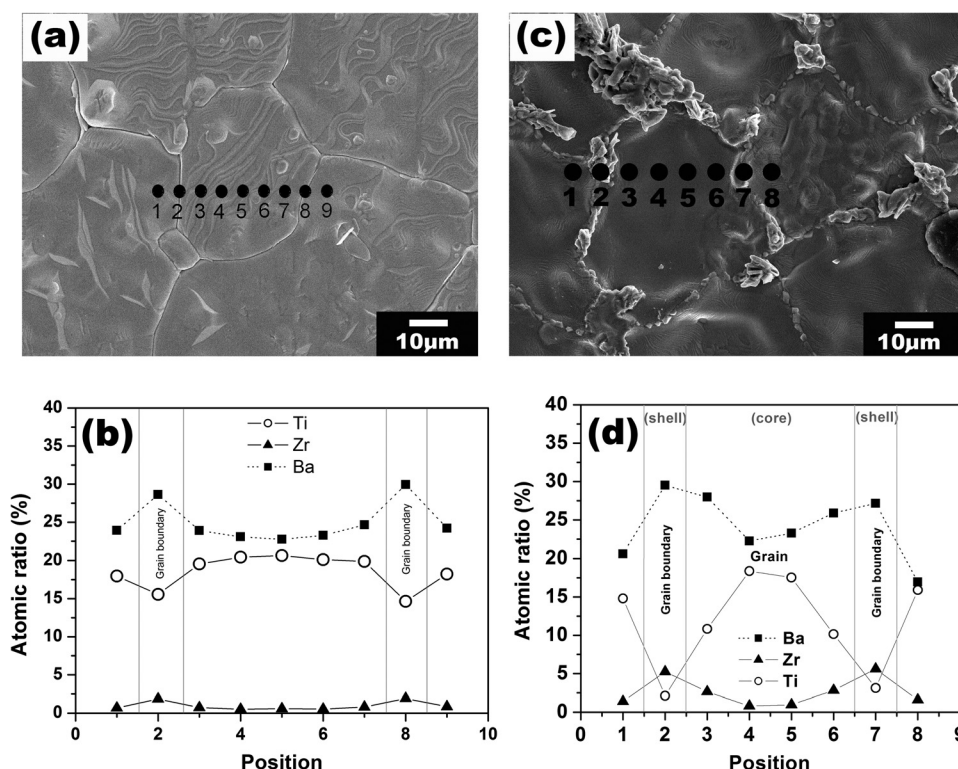


FIG. 6. (a) and (c) SEM micrographs of the surface of the B₂O₃ doped BZT07 ceramics annealed at 8 and 16 h, respectively. (b) and (d) Corresponding EDS analysis results for 8 and 16 h samples, respectively.

CONCLUSIONS

In this work, we demonstrated that annealing time has a significant effect on the properties of B₂O₃ doped BZT07 ceramics where some annealing resulted in an improvement of piezoelectric properties. The optimum annealing time for the observed improvement was 8 h. A secondary phase structure was clearly observed for longer annealing times. The changes in the piezoelectric properties were considerable due to the changes in density and the microstructure after the annealing process.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF), Faculty of Science Chiang Mai University, Hands-on Research and Development Project; Rajamangala University of Technology Lanna.

- ¹T. Takenaka and H. Nagata, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2693–2700 (2005).
- ²D. Lin, K. W. Kwok, and H. W. L. Chan, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 143513 (2007).
- ³P. Jarupoom, K. Pengpat, N. Pisitpipathsin, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, and T. Tunkasiri, *Curr. Appl. Phys.* **8**, 253 (2008).
- ⁴K. Pengpat, S. Hanphimol, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, and T. Tunkasiri, *J. Electroceram.* **16**, 301 (2006).

- ⁵Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A. S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* **92**, 1489 (2002).
- ⁶Y. Wang, L. Li, J. Qi, and Z. Gui, *Ceram. Int.* **28**, 657–661 (2002).
- ⁷W. Cao, J. Xiong, and J. Sun, *Mater. Chem. Phys.* **106**, 338–342 (2007).
- ⁸R. Liang, X. Dong, Y. Chen, F. Cao, and Y. Wang, *Ceram. Int.* **33**, 957–961 (2007).
- ⁹S. K. Rout, T. Badapanda, E. Sinha, S. Panigrahi, P. K. Barhai, and T. P. Sinha, *Appl. Phys. A* **91**, 101–106 (2008).
- ¹⁰P. Jarupoom, K. Pengpat, and G. Rujijanagul, *Curr. Appl. Phys.* **10**, 557–560 (2010).
- ¹¹G. Rujijanagul, N. Vittayakorn, and S. Nabunmee, *Ferroelectrics* **384**, 68–72 (2009).
- ¹²E. R. Leite, A. M. Scotch, A. Khan, T. Li, H. M. Chan, M. P. Harmer, S.-F. Liu, and S.-E. Park, *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 3018–3024 (2002).
- ¹³S. E. Park and T. R. Shrout, *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- ¹⁴S. T. Zhang, A. B. Kouna, W. Jo, C. Jamin, K. Seifert, T. Granzow, J. Rödel, and D. Damjanovic, *Adv. Mater.* **21**, 4716–4720 (2009).
- ¹⁵A. Hussain, C. W. Ahn, J. S. Lee, A. Ullah, and I. W. Kim, *Sens. Actuators A* **158**, 84–89 (2010).
- ¹⁶S. Rhim, H. Bak, S. Hong, and O. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 3009–3013 (2000).
- ¹⁷P. S. Dobal, A. Dixit, R. S. Katiyara, Z. Yu, R. Guo, and A. S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* **89**, 8085 (2001).
- ¹⁸P. Julphunthonga, S. Chootina, and T. Bongkarn, *Ceram. Int.* **39**, S415 (2013).
- ¹⁹S. Sen and R. N. P. Choudhary, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **15**, 671 (2004).
- ²⁰J. Q. Qi, W. P. Chen, Y. Wang, H. L. W. Chan, and L. T. Li, *J. Appl. Phys.* **96**, 6937 (2004).
- ²¹N. Nanakorn, P. Jalupoom, N. Vaneesorn, and A. Thanaboonsombut, *Ceram. Int.* **34**, 779–782 (2008).
- ²²M. Chen, X. Yao, and L. Zhang, *Ceram. Int.* **28**, 201–207 (2002).
- ²³L. Dong, D. S. Stone, and R. S. Lakes, *J. Appl. Phys.* **111**, 084107 (2012).

Dielectric Properties of $(1-x)\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ Ceramics

Thanatep Phatungthane and Gobwute Rujjanagul*

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

(received date: 11 October 2012 / accepted date: 9 January 2013 / published date: 10 July 2013)

In this work, $(1-x)\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ((1- x)SFN- x BZT) ceramics with $0.02 \leq x \leq 0.11$ were synthesized via a solid state reaction method. A phase formation analysis using the x-ray diffraction technique (XRD) showed that the ceramic samples exhibited a pure phase perovskite for $x \leq 0.10$ compositions, indicating that the solubility limit of BZT in SFN is very low. Adding BZT enhanced the dielectric constant and reduced the dielectric loss. Very high dielectric constants ($>40,000$) were observed for the $x = 0.10$ samples. The dielectric property investigation also revealed that all samples exhibited dielectric relaxor behavior.

Keywords: $\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, giant dielectric, dielectric relaxation, ceramics

1. INTRODUCTION

The high dielectric constants found in the $\text{A}(\text{Fe}_{0.5}\text{B}_{0.5})\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$ and $\text{B} = \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$) system have been extensively investigated and reported on.^[1,2] $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (SFN) is one such material that exhibits a high dielectric constant ($\epsilon_r \approx 1,000 - 10,000$) over a wide temperature range.^[3] This material has a perovskite structure and shows a relaxor-like behavior.^[4] Further, SFN also presents a diffused-phase transition behavior characterized by dielectric-temperature measurement. The magnetic characteristics of these SFNs were investigated by Tezuka *et al.*^[5] Although SFN shows a high dielectric constant, its dielectric loss is also high, compared to that of many other dielectric materials such as barium zirconium titanate.^[6] This makes these ceramics unsuitable for wide use in electronic applications. Therefore, research to improve the dielectric loss performance for SFN ceramics is still important. Many authors have studied the dielectric loss behaviors of modified SFNs. The solid solution between SFN and other materials has been fabricated and its properties have been reported on.^[7,8] Recently, a family of complex perovskite structures in the $\text{A}(\text{B}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3$ system has been investigated by several authors.^[9,10] Among these materials, $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BZT) ceramics are interesting materials due to the fact that they exhibit low dielectric loss.^[11,12] To our knowledge, no solid solution of SFN-BZT has yet been fabricated. In the present work, we therefore report for the first time on the results of our investigation into the properties of SFN-BZT ceramics. It is expected that the dielectric behavior of the SFN-BZT system may be better than that of pure SFNs.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The starting metal oxide powders were weighed based on the basic formula of $(1-x)\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$; ((1- x) SFN- x BZT), where x varies from 0.02 to 0.11. The starting powders were mixed in ethanol for 24 h using zirconium balls as a grinding media. After drying, the mixed powder was then calcined at 1100°C for 3 h. The calcined powder was then mixed with a polyvinyl alcohol binder and ball milled for 24 h. The obtained powders were pressed into a disc-shape and then the resulting green pellets were sintered at various temperatures ranging from 1350°C to 1500°C for 3 h. The densities of the obtained ceramics were measured using the Archimedes' method. Phase formation was investigated using the x-ray diffraction (XRD) technique. For the electrical test, the resulting ceramics were coated with silver paste electrodes on both sides of the pellets. The dielectric properties were measured using an impedance analyzer.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The x-ray diffraction (XRD) patterns of the (1- x)SFN - x BZT calcined powders for $0.02 \leq x \leq 0.11$, are shown in Fig. 1(a). All calcined powders exhibited a pure perovskite phase with an orthorhombic symmetry that corresponds to results in previous work (for pure SFN).^[4] After sintering, there was an impurity phase observed in the $x = 0.11$ ceramic samples (as indicated by "*" in Fig. 1(b)). The impurity peaks were identified as BZT, corresponding to JCPDS file no. 00-018-0201. The appearance of the BZT phase indicates that the solubility limit of BZT in SFN is very small. The formation of the impurity phase (occurred after sintering)

*Corresponding author: rujjanagul@yahoo.com
©KIM and Springer

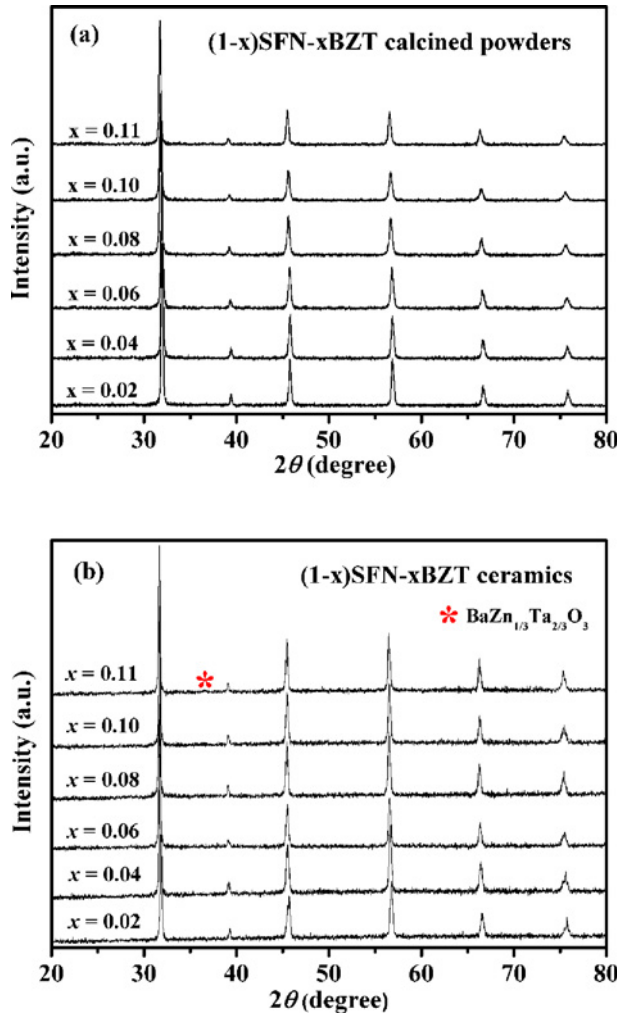


Fig. 1. XRD patterns of (1-x)SFN-xBZT: (a) calcined powders and (b) ceramic samples.

which it could not be observed for the calcined powders, indicates that the processing temperature (sintering temperature) has an effect on the phase formation of this solid solution. The formation of a segregated phase may produce a compositional fluctuation in the solid solution.

The dielectric constant versus frequency at room temperature for the studied ceramics is illustrated in Fig. 2(a). The dielectric constants of all samples exhibited frequency dependence. The samples also showed higher dielectric constants at lower frequencies. This can be attributed to the presence of all different types of polarizations, i.e. interfacial, dipolar, atomic, ionic, and electronic contributions in the material. However, the dielectric constant of the samples decreased with increasing frequency since some of the polarizations mentioned above may have made less of a contribution.^[13-16] The dielectric constant increased with BZT content up to $x = 0.10$, but then decreased with further BZT addition (as can be seen in the Fig. 2(c)). Figure 2(b)

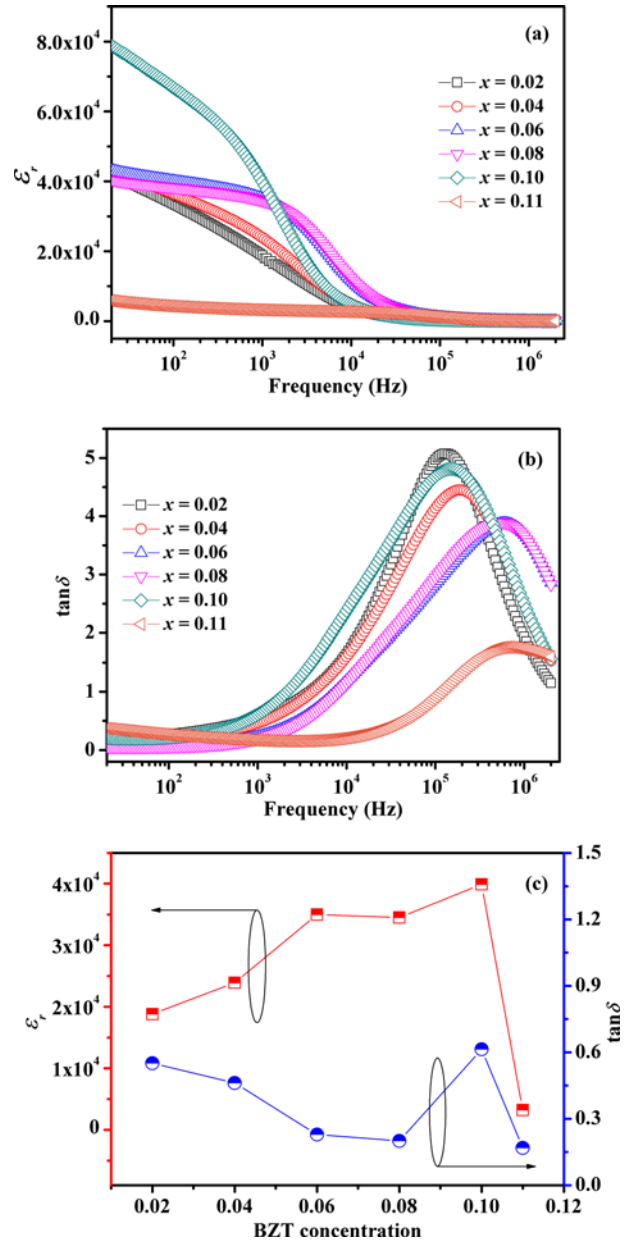


Fig. 2. (a) Dielectric constant, (b) dielectric loss ($\tan \delta$) as a function of frequency for (1-x)SFN-xBZT ceramics and (c) dielectric constant and dielectric loss as a function of BZT concentration at room temperature and at 1 kHz.

also illustrates the dielectric loss versus frequency at room temperature. The dielectric loss decreased with increasing BZT concentrations, except for the $x > 0.08$ samples. The $x = 0.08$ ceramic samples had a dielectric loss value of 0.20, while the SFN ceramics in previous work had a value of ~ 1.0 (near room temperature).^[4] Furthermore, each sample showed a peak at high frequencies, suggesting that the samples exhibited dielectric relaxation behavior.

The temperature dependence of the dielectric properties for the SFN-BZT ceramics at 1 kHz is shown in Fig. 3(a).

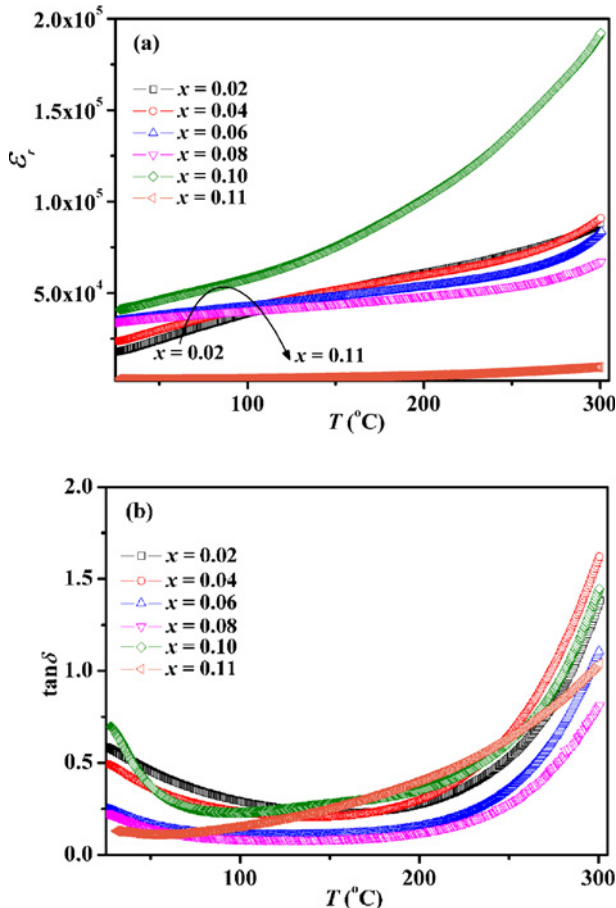


Fig. 3. (a) Dielectric constant and (b) Dielectric loss as a function of temperature for the (1-*x*)SFN-*x*BZT ceramics.

Each sample presented an increase in dielectric constant with temperature. This characteristic is similar to that found in many reports for giant dielectric materials such as SFN and BFN ceramics.^[4,17] The dielectric constants in the temperature range ~ 27 - 120°C increased with increasing BZT concentration (for all samples). However, the dielectric constants for the $0.04 \leq x \leq 0.08$ samples (at temperatures $> 120^\circ\text{C}$) were relatively low compared to that of the $x = 1.0$ sample. This result indicates that BZT produced a higher degree of temperature dielectric stability. It should be noted that the $x = 1.0$ sample had higher dielectric constants than did the other samples ($\epsilon_r > 41,000$). These dielectric constants are high for giant dielectric materials. However, the $x = 0.11$ samples showed relatively low dielectric constants ($\epsilon_r < 2,900$). Normally, BZT ceramics have low dielectric constants. Therefore, the decrease in dielectric constant for the $x = 0.11$ ceramics may be due to the presence of a BZT segregated phase, which may be detrimental to the dielectric constant. Figure 3(b) presents plots of the dielectric loss value versus temperature at 1 kHz. For the $0.02 \leq x \leq 0.08$ samples, the dielectric loss values decreased with increasing BZT con-

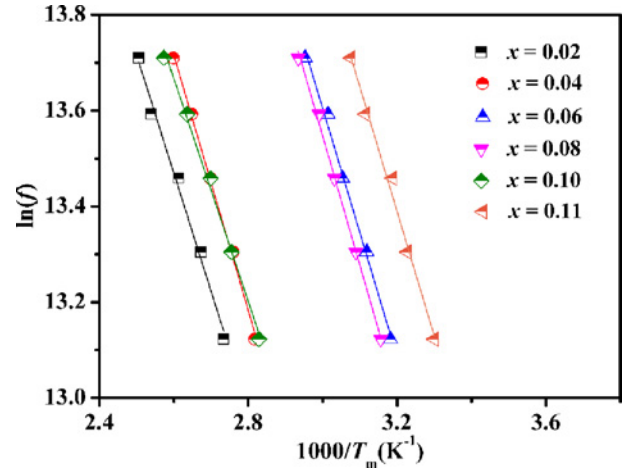


Fig. 4. Arrhenius plots of the frequency dependence of $\tan \delta$ maximum temperature for the (1-*x*)SFN-*x*BZT ceramics.

Table 1. Activation energy (E_a) of (1-*x*)SFN-*x*BZT ceramics.

<i>x</i>	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.11
E_a (eV)	0.212	0.230	0.224	0.233	0.201	0.226

centration. However, there is no trend for the dielectric loss values for the $x > 0.08$ samples. It should be noted that in the temperature range of ~ 77 - 180°C , the dielectric loss values of the $x = 0.08$ samples were less than 0.1, which is lower than that of the SFN ceramics. In addition, the dielectric loss-temperature curves at various frequencies for each ceramic exhibited dielectric relaxation behavior (not shown here).

The activation energy for the relaxation was calculated by using an Arrhenius relation:

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1)$$

where f_0 is the pre-exponential term, E_a is the activation energy, and k_B is Boltzmann's constant. The Arrhenius plots are shown in Fig. 4. Values of E_a as calculated using Eq. (1) were in the range of 0.201 - 0.230 eV, as summarized in Table 1. The slight change of the E_a value suggests that BZT had a small effect on the E_a value. However, the obtained values were close to the value reported by Ke *et al.* for SFN ($E_a = 0.23$).^[18]

4. CONCLUSIONS

The properties of the (1-*x*)SFN-*x*BZT ceramics synthesized via solid state reaction method were investigated for the first time. The solubility limit of BZT in SFN was found to be very low. However, addition of BZT for some concentrations ($0.02 \leq x \leq 0.08$) was found to enhance the dielectric constant as well as reduce the dielectric loss value. The ceramics also exhibited a dielectric relaxor behavior. Based on these

results, it would be interesting to form other solid solutions between BZT and other giant dielectric materials to develop other high performance dielectric materials.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

REFERENCES

1. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.* **93**, 4130 (2003).
2. I. M. Reaney, J. Petzelt, V. V. Voitsekhovskii, F. Chu, and N. Setter, *J. Appl. Phys.* **76**, 2086 (1994).
3. S. Saha and T. P. Sinha, *J. Appl. Phys.* **99**, 014109 (2006).
4. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, and L. Li, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 192905 (2007).
5. K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, and N. M. Masaki, *J. Solid. State. Chem.* **154**, 591 (2000).
6. F. Moura, A. Z. Simoes, B. D. Stojanovic, M. A. Zaghet, E. Longo, and J. A. Varela, *J. Alloy. Compd.* **462**, 129 (2008).
7. B. Fang, Z. Cheng, R. Sun, and C. Ding, *J. Alloy. Compd.* **471**, 539 (2009).
8. I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, A. N. Chobot, O. S. Mantyskaya, N. V. Pushkarev, and R. Szymczak, *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* **107**, 245 (2008).
9. F. Roulland, R. Terras, G. Allainmat, M. Pollet, and S. Marinel, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1019 (2004).
10. R. L. Moreira and A. Dias, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2843 (2005).
11. H. Wu and P. K. Daviesw, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 2250 (2006).
12. I. M. Reaney, I. Qazi, and W. E. Lee, *J. Appl. Phys.* **88**, 6708 (2000).
13. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, *Curr. App. Phys.* **10**, 21 (2010).
14. S. Y. Lee, Y. W. Hong, and S. I. Yoo, *Electron. Mater. Lett.* **7**, 287 (2011).
15. O. H. Kwon, B. K. Kim, Y. H. Jo, P. G. Sankar, Y. G. Jung, T. S. Jung, J. W. Lee, and Y. S. Cho, *Electron. Mater. Lett.* **7**, 337 (2011).
16. T. Prakash, B. S. Murty, A. R. Kaskhedikar, and P. D. Peshwe, *Electron. Mater. Lett.* **9**, 59 (2013).
17. S. Ke and H. Huang, *J. Appl. Phys.* **108**, 064104 (2011).
18. S. Ke, S. Fan, and H. Haung, *J. Electroceram.* **22**, 252 (2009).

Effects of NiO Nanoparticles on Electrical and Magnetoelectric Properties of BNT Based Ceramics

Chatchai Kruea-In,¹ Thitima Glansuvarn,² Sukum Eitssayeam,² Kamonpan Pengpat,²
and Gobwute Rujijanagul^{2,*}

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

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

(received date: 15 October 2012 / accepted date: 9 January 2013 / published date: 10 November 2013)

The properties of 0.94BNT-0.06BT/xNiO lead-free nanocomposites were investigated. The NiO additive influenced dielectric properties as well as the phase transition behavior of the samples. Dielectric properties under applied magnetic fields were also measured. After addition of the additive, the loss tangent could be controlled by an applied magnetic field. Furthermore, the *P-E* hysteresis loop changed from a normal hysteresis loop for the unmodified sample to a constricted loop for the $x = 0.5$ and 1.0 vol. % samples, and then became a lossy capacitor hysteresis loop for the $x = 2.0$ vol. % sample. These results suggest that NiO nanoparticles have a strong influence on the properties of the composites.

Keywords: magnetocapacitance, ferroelectric, nanocomposites

1. INTRODUCTION

Due to environmental concerns, many lead free electroceramics have been investigated, such as bismuth sodium titanate ((Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃, BNT), barium titanate (BaTiO₃, BT), and potassium bismuth titanate ((K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃, KBT) based materials.^[1-7] Among them, BNT is an interesting lead free piezoelectric material with a perovskite structure. It has Bi³⁺ and Na⁺ on the A-site of the ABO₃ perovskite structure with a rhombohedral symmetry.^[3] BNT has recently been considered to be a promising lead-free piezoelectric material to replace the widely used lead based materials, due to its high remnant polarization at room temperature. However, the large coercive field of BNT ceramics makes them hard to pole as a result of their weak piezoelectric properties. To overcome this problem, many BNT-based solid solutions have been fabricated to improve the properties. Among these solid solutions, (1-*y*)BNT-*y*BaTiO₃ (BNT-BT) ceramics have been intensively investigated by many authors after Xu *et al.* proposed that their BNT-BT ceramics had a morphotropic phase boundary (MPB) for $0.06 < y < 0.10$, and the $y = 0.06$ sample exhibited high piezoelectric properties.^[8]

Recently, magnetoelectric (ME) ceramics have attracted considerable attention for their impact on basic science and electronic applications. The properties of these MEs are thought to be induced by the interaction between electrical

and magnetic dipoles. Unfortunately, single phase materials which exhibit a large ME at room temperature are very rare. Therefore, researching large ME materials has been an interesting topic of research in recent years. Recently, significant ME values have been found in some multiphase materials, such as composites of BT/CoFe₂O₄ and lead zirconate titanate (PZT)/nickel ferrite.^[9,10] However, the nanocomposites which show the ME effect have not been widely investigated. Furthermore, many authors have reported that nanocomposites show other interesting properties compared to ordinary composites, such as the enhanced mechanical properties of PZT/Al₂O₃ nanocomposites.^[11] In the present work, we report on our investigation of a new nanocomposite of BNT-BT/xNiO. BNT-BT (at a composition of $y = 0.06$) ceramics and NiO nanoparticles were used as the matrix and dispersed phases of the nanocomposites, respectively.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.06BaTiO₃ powders were prepared using the conventional solid-state mixed oxide method. The mixed raw metal oxide powders were calcined at temperatures ranging from 800°C to 900°C for 2 h. The high purity perovskite phase obtained using powders at the optimum calcination temperatures were then combined with NiO ($x = 0.5, 1.0$ and 2.0 vol. %) nanoparticles (average particles size less than 100 nm) and sintered at 1100°C for 2 h. Phase formation was determined using the x-ray diffraction

*Corresponding author: rujijanagul@yahoo.com
©KIM and Springer

technique (XRD). The dielectric properties were determined at various temperatures and magnetic fields by using an LCR meter (Model 4276A, Hewlett Packard). The P - E hysteresis loop was measured at room temperature using a ferroelectric tester (Radiant Technologies Inc.).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The phase formation of the studied samples was determined using the XRD technique at room temperature. The XRD patterns in Fig. 1 indicate that all samples exhibited a pure phase with rhombohedral symmetry. Peaks of secondary phases, such as $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, were not observed in the XRD patterns. This result is consistent with that reported in previous works.^[12] Furthermore, no peak was observed for the NiO phase in any of the XRD patterns. This may be due to the low level of NiO additive which was too little to be detected at the sensitivity level of the XRD instrument. In addition, intensities of the XRD peaks decreased, and their XRD peak widths decreased, with increasing NiO concentrations. These results indicate that the NiO additive produced a lower degree of crystallinity. Furthermore, structural and chemical composition heterogeneity may have occurred in higher NiO content samples due to the unintentional reaction between the matrix phase and the

nanoparticles and/or the partial interdiffusion between BNT-BT and NiO.^[13,14]

Figure 2 displays plots of the dielectric constant and loss tangent versus temperature for various NiO concentrations. All samples showed a weak frequency dispersion of the dielectric constant. However, the additive produced a higher dielectric constant-temperature stability, especially for the 0.5 and 1.0 vol. % samples. Two phase transition peaks in the dielectric curve were observed for the BNT-BT ceramic. These peaks correspond to the rhombohedral to tetragonal ($T_d \sim 100^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$) and tetragonal to cubic ($T_m \sim 300^\circ\text{C} - 340^\circ\text{C}$) phase transitions. The characteristics of the permittivity curves for the BNT-BT ceramics agreed well with the work done by Xu *et al.*^[8] After addition of the additive, however, a variation in T_d and T_m was observed, i.e. there was no trend observed for these temperatures. Furthermore, the two phase transition peaks merged into a single diffuse phase transition at higher NiO contents ($x = 2.0$ vol. % sample). These behaviors may be due to heterogeneity of the structures of the composites. Figure 2 also shows the loss tangent as a function of temperature for various frequencies. The loss tangent tended to decrease with NiO content for the $x \leq 1.0$ samples, but it increased with further NiO content ($x = 2.0$ vol. % sample). The increase in loss tangent for the $x = 2.0$ vol. % sample implies that the $x = 2.0$ vol. % sample had higher electrical conductivities.

To determine the degree of the diffuse phase transition after adding the additive, the diffuseness parameter (δ_f) was determined, using the following expression:^[15]

$$\epsilon_{r,\max}/\epsilon_r = \exp((T - T_m)^2/2\delta_f^2) \quad (1)$$

where $\epsilon_{r,\max}$ is a dielectric constant at T_m . The value of δ_f was calculated from a plot of $\ln(\epsilon_{r,\max}/\epsilon_r)$ versus the $(T - T_m)^2$. Figure 3 illustrates the values of δ_f as a function of NiO content. The parameter δ_f increased from 141 K for the unmodi-

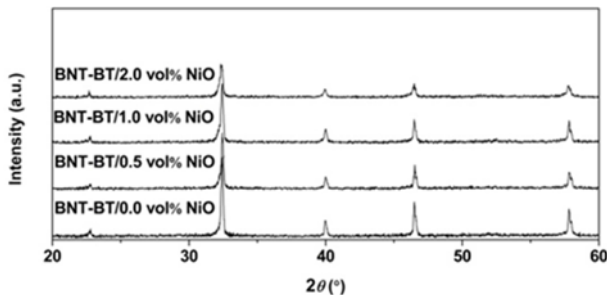


Fig. 1. XRD patterns of BNT-BT/ x NiO nanocomposites.

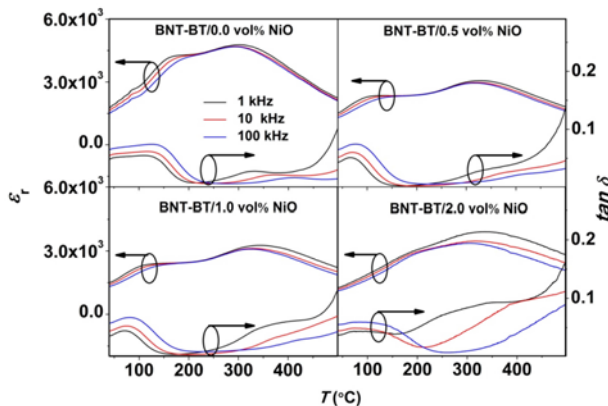


Fig. 2. Dielectric constant (ϵ_r) and loss tangent ($\tan \delta$) as a function of temperature for the nanocomposites.

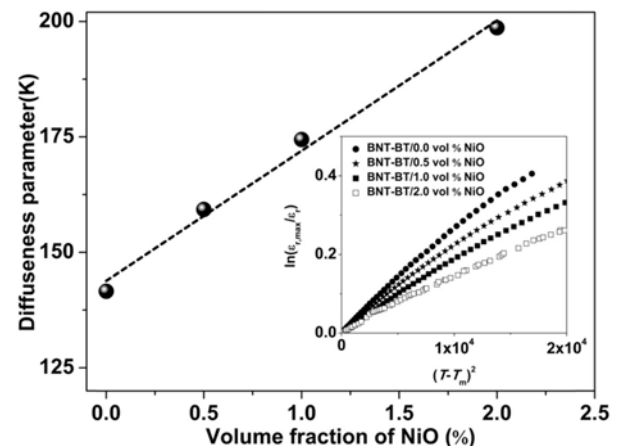


Fig. 3. Diffuseness parameter as a function of NiO content. Inset shows $\ln(\epsilon_{r,\max}/\epsilon_r)$ versus $(T - T_m)^2$ of the samples.

fied sample to 198 K for the $x = 2.0$ vol. % sample, confirming that the addition of NiO promoted the diffuse phase transition in the composites.

Figure 4(a) illustrates the variation of magnetocapacitance as a function of applied magnetic field at a 1 kHz frequency. The magnetocapacitance decreased with increasing magnetic field for all samples. The rate of change in the magnetocapacitance increased with increasing NiO content, i.e. the 2.0 vol. % sample showed a larger change in dielectric constant than the 1.0 and 0.5 vol. % samples, respectively. Figure 4(b) displays the magnetoloss as a function of the applied magnetic field at 1 kHz. The samples showed a large change in magnetoloss. The magnetoloss increased with the applied magnetic field, where a higher NiO content sample showed a higher rate of change of the magnetoloss value. This result suggests that the loss tangent can be controlled or tuned by the applied magnetic fields.

Figure 5 presents the ferroelectric hysteresis loops of the studied samples. The pure BNT-BT ceramics exhibited a

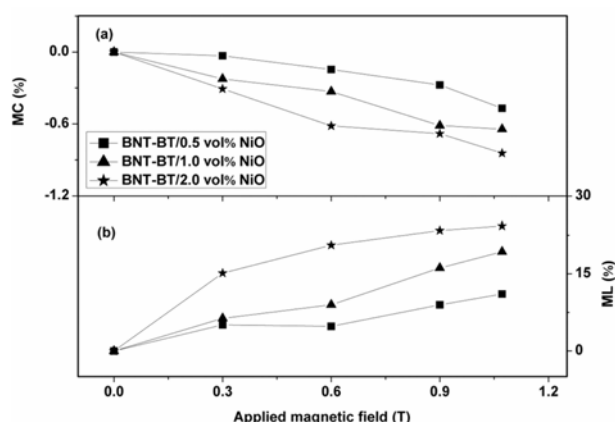


Fig. 4. (a) Magnetocapacitance (MC) and (b) magnetoloss (ML) as a function of applied magnetic field of the samples.

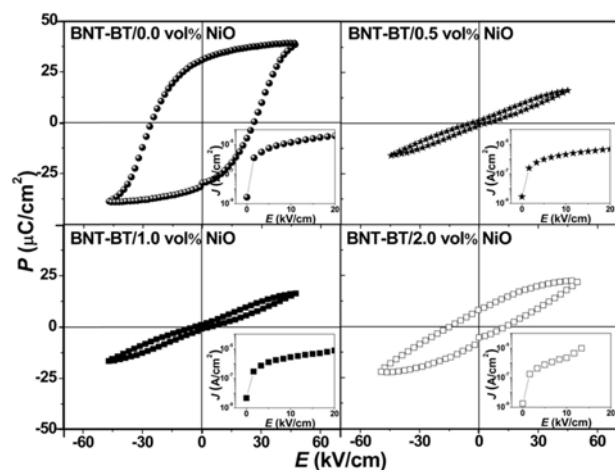


Fig. 5. Polarization (P) versus electric field (E) of the samples. Insets show current density (J) versus E .

normal ferroelectric behavior, characterized by a square shaped hysteresis loop. The ferroelectric behavior in this work is similar to the work done by Xu *et al.*^[8] For samples with higher NiO contents, the hysteresis loop became a slim and constricted loop. The reason for the presence of the constricted loop in this work may be due to charged defects and/or defect complexes which occurred in the samples due to partial interdiffusion at the interfaces of the BNT-BT and NiO phases.^[14] These defects may act as pinning points for the domain rotation which resulted in low polarization values.^[14,16,17] Furthermore, it has been suggested that the formation of complex defects can reduce the coercive field, compared with the defect-free case.^[14,18] In the case of the $x = 2.0$ vol. % sample, a lossy capacitor hysteresis loop was observed, indicating that this sample had a high conductivity. Plots of current density versus electric field of the samples at room temperature are illustrated in the insets of Fig. 5. The current densities at 13.3 kV/cm were 20.1, 2.8, 3.9 and 9.8 mA/cm² for the 0.0, 0.5, 1.0, and 2.0 vol. % samples, respectively. The reduction in current density for the 0.5 and 1.0 vol. % samples is consistent with the decrease in loss tangent at room temperature. However, the 2.0 vol. % sample exhibited a breakdown at an applied electric field of 13.3 kV/cm. The electric breakdown confirms that the 2.0 vol. % sample had high conductivity.

4. CONCLUSIONS

In the present work, lead-free BNT-BT/ x NiO nanocomposites were fabricated for the first time. The additive did have an influence on dielectric behavior. Obvious changes in ferroelectric properties were observed after adding small amounts of the additive. The additive also produced a large change in loss tangent value under an applied magnetic field suggesting that the loss tangent of this material can be tuned by the magnetic field. Based on these data, the nanocomposites of BNT-BT/ x NiO showed many interesting behaviors as compared with pure BNT-BT ceramics.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

REFERENCES

1. H. E. Kim, S. M. Choi, S. Y. Lee, Y. W. Hong, and S. I. Yoo, *Electron. Mater. Lett.* **9**, 325 (2013).
2. O. H. Kwon, B. K. Kim, Y. H. Jo, P. G. Sankar, Y. G. Jung, T. S. Jung, J. W. Lee, and Y. S. Cho, *Electron. Mater. Lett.* **7**, 337 (2011).

3. G. A. Smolenski and A. I. Aganovskaya, *J. Sov. Phys. Solid Stat.* **2**, 2651 (1961).
4. J. Kim, D. Kim, J. Kim, Y. N. Kim, K. N. Hui, and H. Lee, *Electron. Mater. Lett.* **7**, 155 (2011).
5. J. B. Lim, S. Zhang, and T. R. Shrout, *Electron. Mater. Lett.* **7**, 71 (2011).
6. C. C. Diao, C. F. Yang, and J. J. Lin, *J. Nanosci. Nanotechno.* **11**, 10562 (2011).
7. G. Rujijanagul and C. Kruea-In, *Electron. Mater. Lett.* **9**, 455 (2013).
8. C. Xu, D. Lin, and K. W. Kwok, *Solid State Sci.* **10**, 934 (2008).
9. G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, B. J. Levin, and R. Hayes, *Phys. Rev. B* **65**, 134402 (2002).
10. C. W. Nan, *Phys. Rev. B* **50**, 6082 (1994).
11. C. Puchmark, G. Rujijanagul, S. Jiansirisomboon, T. Tunkasiri, N. Vittayakorn, T. Comyn, and S. J. Milne, *Curr. Appl. Phys.* **6**, 323 (2006).
12. B. H. Kim, S. J. Han, J. H. Kim, J. H. Lee, B. K. Ahn, and Q. Xu, *Ceram. Int.* **33**, 447 (2007).
13. C. Puchmark, G. Rujijanagul, and S. J. Milne, *Phase Transit.* **83**, 868 (2010).
14. W. Bai, X. Meng, J. Yang, T. Lin, Q. Zhang, J. Ma, J. Sun, and J. Chu, *J. Phys. D Appl. Phys.* **42**, 145008 (2009).
15. S. M. Pilgrim, A. E. Sutherland, and S. R. Winzer, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 3122 (1990).
16. M. H. Lente and J. A. Eiras, *J. Phys.:Condens. Matter.* **12**, 5939 (2000).
17. S. Takahashi, *Ferroelectrics* **41**, 143 (1982).
18. R. Ahluwalia and W. Cao, *Phys. Rev. B* **63**, 012103 (2001).

Electrical Behaviors of (1-x)BZT07-xBNWT Lead Free Solid Solution Binary System

Gobwute Rujijanagul^{1,*} and Chatchai Kruea-In²

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

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

(received date: 15 October 2012 / accepted date: 9 January 2013 / published date: 10 July 2013)

Solid solutions of the $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ system with $0.05 \leq x \leq 0.2$, were fabricated via a solid-state reaction technique. All samples exhibited a pure phase perovskite structure. The $x = 0.05$ samples exhibited very high dielectric constants ($>60,000$) for temperatures over 400°C , while the $x = 0.2$ samples had a higher degree of dielectric constant stability over a wide temperature range. The ceramics also showed a dielectric relaxor behavior. The frequency dependence of the loss tangent peak was observed to follow an Arrhenius law where the activation energies increased with increasing $\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ content. The result suggests that the addition of $\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ has strong effects on the properties of this ceramic system.

Keywords: solid solution, high dielectric, activation energy, lead free ceramics

1. INTRODUCTION

The ABO_3 based perovskite oxide compounds are an important class of materials which show a wide variety of properties including ferroelectric, relaxor, and piezoelectric features. It should be noted that many modified ABO_3 materials also exhibit high dielectric constants, making them suitable for capacitor devices. For dielectric applications, giant dielectric constant ceramics with perovskite structure have been extensively investigated in recent years.^[1-3] The complex perovskite system with $A(B'_{0.5}B''_{0.5})\text{O}_3$ (where $A = \text{Ba}, \text{Sr}$ and Ca ; $B', B'' = \text{Fe}, \text{Nb}, \text{Ta}$ and Sb) show an abnormally high dielectric response similar to the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) system.^[4,5] The materials of this system also exhibit high dielectric values (1,000 - 100,000) over a wide temperature range with a frequency dependence. Recently, Zhao *et al.*^[6] reported that $\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BNWT) ceramics also presented with a giant dielectric behavior. The dielectric constant of the BNWT ceramics exhibited a large dielectric constant ($\sim 10,000$) over temperatures in the range of 200°C - 450°C . Furthermore, many recent studies have focused on $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ based (BZTs) materials due to its high dielectric constant and piezoelectric properties.^[7] The properties of BZTs are dependent on Zr content which can replace the Ti^{4+} at the B-site in the ABO_3 perovskite structure. The phase transition temperatures of BZTs ferroelectrics occur for

rhombohedral to orthorhombic (T_1), orthorhombic to tetragonal (T_2), and tetragonal to cubic (T_c) phase transitions and are strongly dependent on Zr concentrations.^[8] The high dielectric constant ($\sim 14,000$) of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ (BZT07) ceramics can be observed at its T_c of $\sim 105^\circ\text{C}$. The BZT07 ceramics also show low loss tangent values over a wide range of temperatures where the low loss tangent values are good for capacitor applications. Since the $\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ system shows giant dielectric constant behavior and the BZT07 exhibits low loss tangent, the solid solution between them may generate improved dielectric behavior. Furthermore, these materials have no lead content. Therefore, forming this solid solution may help to reduce the volatile lead used in the ceramic processing step of many lead-based giant dielectric materials, and is an interesting issue for electronic material research. To our knowledge, a solid solution of BZTs-BNWT has not yet been fabricated and their properties have not been reported. These properties have prompted us to synthesize BZTs-BNWT ceramics and investigate their properties.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The stoichiometric $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$, (1-x)BZT07-xBNWT with $x = 0.05, 0.1$, and 0.2 , were prepared via a conventional solid state method. High purity oxide powders of BaCO_3 , ZrO_2 , TiO_2 , NiO , and WO_3 were milled and mixed in ethanol with Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 balls as a grinding media for 24 h. After drying, each batch was calcined at 1200°C for 2 h to form the (1-x)BZT07-

*Corresponding author: rujijanagul@yahoo.com
©KIM and Springer

xBNWT powders. The calcined powders were then mixed with polyvinyl alcohol (PVA) for 3 wt. % and formed into discs by cold uniaxial pressing. The resulting discs were sintered at 1450°C for 4 h. Phase formation of the ceramics was investigated using the x-ray diffraction technique (XRD). The microstructures of the sintered discs were studied using scanning electron microscopy (SEM) with a Jeol scanning electron microscope. The dielectric constant and the loss tangent were measured using an Agilent 4284A LCR meter.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The x-ray diffraction (XRD) patterns of the (1-x)BZT07-xBNWT ceramics for $x = 0.05, 0.10, 0.20$ are shown in Fig. 1. These results indicate that all of the ceramics exhibited a pure perovskite structure, i.e. no secondary phase was observed for any of the samples. The tolerance factor (t) of the (1-x)BZT07-xBNWT solid solutions was calculated based on the basic equation: $t = (r_A + r_o) / \sqrt{2} (r_B + r_o)$ where r_A , r_B and r_o represent the ionic radii of cation A , cation B , and of the oxygen anion (1.40 Å) of the ABO_3 structure, respectively. The calculation result of the t value as a function of BNWT content is illustrated in the inset of Fig. 1. It was found that the t value slightly increased with increasing BNWT content and occurred in the range of 1.057 - 1.058. Generally, the tolerance factor is a necessary parameter for checking the stability of perovskite phase formation. This parameter can also help to determine the degree of lattice distortion in the perovskite structure. Normally, the distorted perovskite structure is stable when the tolerance factor is close to 1. Our calculation values suggested that the unit cell of the (1-x)BZT07-xBNWT system was slightly distorted after adding BNWT. Furthermore, pure BZT07 ($t = 1.057$) phases can easily be synthesized by normal processing, therefore the studied solid solution system can easily be formed using a conventional solid state reaction.

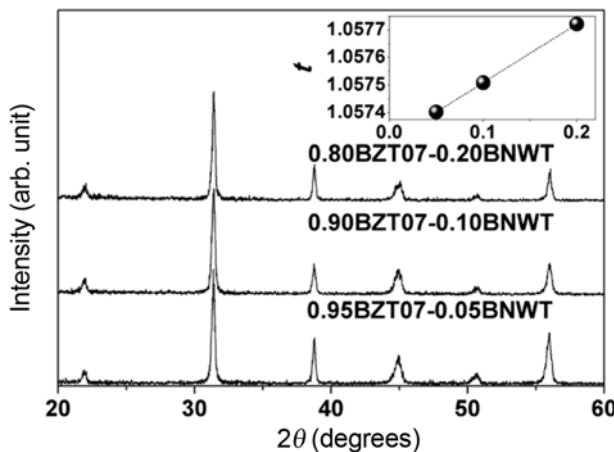


Fig. 1. XRD patterns of the (1-x)BZT07-xBNWT ceramics. The inset shows the value of the tolerance factor as a function of BNWT.

The sintered surfaces of the BZT07-BNWT ceramics are shown in Fig. 2. The average grain sizes of the samples were determined using the linear intercept method, as shown in Fig. 2(d). The average grain sizes of the samples decreased from 42.8 μm for the $x = 0.05$ sample to 20.9 μm for the $x = 0.2$ sample. This result indicates that the addition of BNWT inhibited grain growth of the ceramics. Furthermore, a higher BNWT content sample exhibited a higher degree of non-uniform grain size. This result indicates a higher degree of heterogeneity in the microstructure for the higher BNWT content samples.

The dielectric constant and loss tangent values versus temperature of the (1-x)BZT07-xBNWT ceramics are displayed in Fig. 3. At room temperature, there is no clear trend for dielectric constant ($\epsilon_{r,room}$) with BNWT content, where values of $\epsilon_{r,room}$ were in the range 7,400 - 5,400. However, the loss tangent values at room temperature were 0.14, 0.09 and 0.07 for the $x = 0.05, 0.10$, and 0.20 samples, respectively. The reason for the reduction in the loss tangent value of the studied ceramics is uncertain but could be

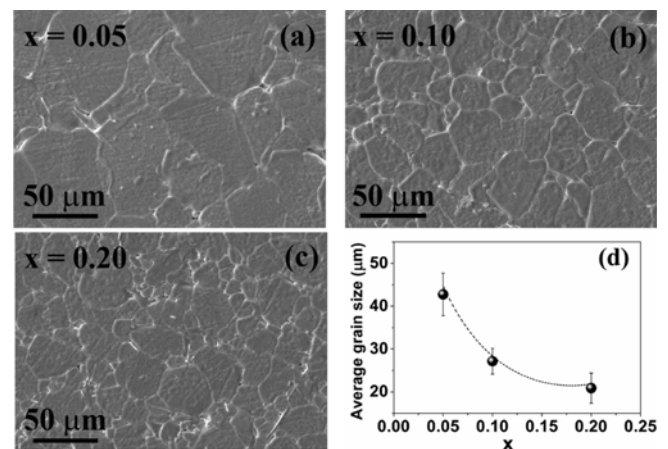


Fig. 2. (a-c) Microstructure of the (1-x)BZT07-xBNWT ceramics and (d) the average grain size as a function of BNWT.

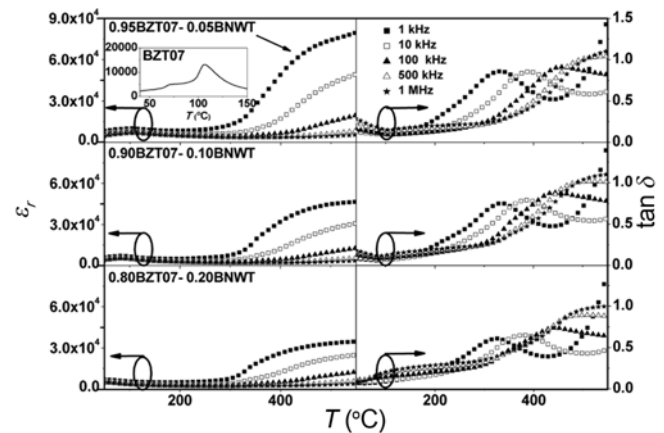


Fig. 3. Dielectric constant and loss tangent of (1-x)BZT07-xBNWT ceramics.

related to a change in the microstructure since there were microstructural changes after adding BNWT. Furthermore, the reduction of the loss tangent could also be related to the changes in the transport behavior that contributed to a higher resistance.^[9] This may be due to an increase in resistivity at the grain boundaries.

The dielectric constants of a lower doped sample are strongly frequency dependent. However, a higher doped sample showed weaker frequency dependence. It should be noted that a small amount of BNWT addition ($x = 0.05$) produced an obvious change in the dielectric-temperature behavior, i.e. the dielectric-temperature curve looks close to the pure BNWT rather than pure BZT07, whereas pure BZT07 ceramics show a clearly two phase transition (as seen in the inset of Fig. 3). However, the $x = 0.05$ sample had a dielectric constant value greater than 60,000 (at 1 kHz) for temperatures above 400°C, which is higher than that observed in pure BNWT ($\epsilon_r \sim 18,000$) and BZT ($\epsilon_r \sim 46,000$ at dielectric peak)^[6,8] for the same temperature range. The higher dielectric constants at the high temperatures may be related with oxygen non-stoichiometry and/or cation non-stoichiometry in the samples. However, further investigation is required to confirm the reasons for this behavior. For the $x = 0.20$ sample, the dielectric constants exhibited a higher degree of temperature stability. The change in dielectric constants ($\Delta\epsilon_r/\epsilon_{r,room}$) were <10%, where $\epsilon_{r,room}$ is the dielectric constants at room temperature ($\epsilon_{r,room} \sim 6,200$), and $\Delta\epsilon_r = |\epsilon_r - \epsilon_{r,room}|$ at room temperature to 200°C.

The loss tangent as a function of temperature of the ceramics is also shown in Fig. 3. The sample exhibited a dielectric relaxor behavior where the loss peak shifted to higher temperatures with increasing frequency.^[10] The frequency-dependent behavior of the loss tangent – temperature curve may be related to the concentration of charge carriers responsible for relaxation, which is not constant. It should be noted that the peak loss tangent increased as the temperature increased. This result indicates that the concentration of conduction electrons increases with increasing temperature, and could be caused by thermal activation.^[11] In addition, the $x = 0.1$ sample showed lower loss tangent values less than 0.07 for temperatures 67 – 113°C.

The frequencies at which the loss tangent is maximum, follow the Arrhenius law as given by:

$$\omega_m = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1)$$

where ω_m is the frequency at maximum loss tangent, ω_0 is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy for relaxation and k_B is the Boltzmann's constant. The Arrhenius plot of $\ln(\omega_m)$ versus $1/T$ gives the activation energy of the

relaxation process. The activation energy increased with BNWT concentration, where the values of E_a were 1.15, 1.25 and 1.26 eV for the $x = 0.05$, 0.1 and 0.2 ceramics, respectively.

4. CONCLUSIONS

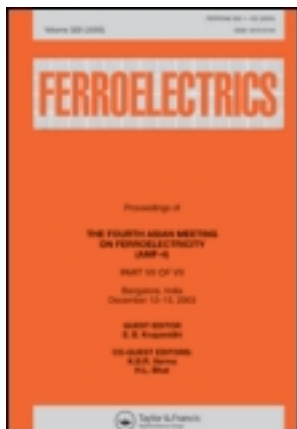
Properties of the solid solutions of the (1-x)BZT07-xBNWT system, with $0.05 \leq x \leq 0.2$, were investigated for the first time. A pure phase perovskite was observed for all compositions. All samples showed very high dielectric constants, whereas the $x = 0.05$ sample had relatively higher dielectric constants and the $x = 0.20$ samples exhibited higher dielectric-temperature stability. The addition of BNWT in the system also produced a reduction in the loss tangent. All samples exhibited a dielectric relaxor behavior. The obtained results indicate that the BZT07-BNWT solid solutions had a better dielectric performance than either of the pure BZT07 and BNWT ceramics alone.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

REFERENCES

1. S. H. Lee, H. J. Kim, and Y. H. Lee, *Electron. Mater. Lett.* **8**, 289 (2012).
2. D. H. Lee, S. H. Lee, E. S. Choi, S. C. Lee, and Y. H. Lee, *Electron. Mater. Lett.* **7**, 201 (2011).
3. S. H. Lee and Y. H. Lee, *Electron. Mater. Lett.* **7**, 205 (2011).
4. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.* **93**, 4130 (2003).
5. S. Y. Lee, Y. W. Hong, and S. I. Yoo, *Electron. Mater. Lett.* **7**, 287 (2011).
6. F. Zhao, Z. Yue, J. Pei, D. Yang, Z. Gui, and L. Li, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 052903 (2007).
7. W. Liu and X. Ren, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 257602 (2009).
8. Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A. S. Bhalla, *Mater. Lett.* **61**, 326 (2007).
9. S. Kwon, C. C. Huang, E. A. Patterson, E. F. Alberta, S. Kwon, W. S. Hackenberger, and D. P. Cann, *Mater. Lett.* **62**, 633 (2008).
10. W. Z. Yang, X. Q. Liu, Y. Q. Lin, and X. M. Chen, *J. Appl. Phys.* **111**, 084106 (2012).
11. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, *Curr. Appl. Phys.* **10**, 21 (2010).



Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Dielectric Properties of Modified $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Ceramics Prepared by a Solid-State Reaction Technique

Thanatep Phatungthane ^a & Gobwute Rujijanagul ^a

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

Published online: 10 Dec 2013.

To cite this article: Thanatep Phatungthane & Gobwute Rujijanagul (2013) Dielectric Properties of Modified $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Ceramics Prepared by a Solid-State Reaction Technique, *Ferroelectrics*, 454:1, 23-28, DOI: [10.1080/00150193.2013.842720](https://doi.org/10.1080/00150193.2013.842720)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2013.842720>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Dielectric Properties of Modified $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Ceramics Prepared by a Solid-State Reaction Technique

THANATEP PHATUNGTHANE
AND GOBWUTE RUJJANAGUL*

Department of Physics and Materials Science, Faculty of Sciences, Chiang Mai University, Huaykaw Road, Chiang Mai, 50200, Thailand

In the present work, $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (SFN) ceramics doped with calcium were synthesized via a solid state reaction technique. X-ray diffraction reveals that both the powders and ceramics have a pure-phase perovskite structure with orthorhombic symmetry. The dielectric properties and related parameters of the ceramics were investigated. The result revealed that the ceramics exhibit good dielectric behavior and have a significant potential for dielectric applications.

Keywords $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; high dielectric; impedance spectroscopy

1. Introduction

Complex perovskite materials with a general formula $\text{AB}'\text{B}''\text{O}_3$ are particularly attractive for various applications, such as microwave frequency resonators, multilayer capacitors, sensors, detectors, actuators, filters, etc. [1] Among these materials, $\text{A}(\text{Fe}_{0.5}\text{B}_{0.5})\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{B}=\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$) show high dielectric constants over a wide temperature range [2, 3], which are similar to those in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [4–11]. Strontium iron niobate ($\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; SFN) is one of the families of complex perovskite $\text{A}(\text{Fe}_{0.5}\text{B}_{0.5})\text{O}_3$ materials which shows high dielectric constants of 10^3 – 10^4 over a wide measured frequency and temperature range [12]. This material has an orthorhombic crystal symmetry with space group $\text{Pbnm}(62)$ at room temperature [12, 13]. The dielectric properties of the SFN ceramics were reported by Raevski *et al.* [3]. The high dielectric behavior has been interpreted in terms of the Maxwell-Wagner mechanism [3, 12]. The magnetic properties of the SFN at low temperatures (lower than 100 K) were reported by Tezuka *et al.* [14]. The ferroelectric properties of SFN could be improved by forming a solid-solution with PbTiO_3 combined with MnO_2 or Li_2CO_3 doping [15]. However, the properties of SFN ceramics doped by elements of Ca etc have not been widely investigated. In the present work, strontium calcium iron niobate ($\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$) was synthesized by solid state reaction technique for first time. The properties of the studied ceramics were investigated and reported.

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

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

2. Experimental

Strontium calcium iron niobate ($\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$) was synthesized by the solid state reaction technique from high purity powders of SrCO_3 (98.0%, Aldrich), Fe_2O_3 (99.0%, Aldrich), Nb_2O_5 (99.9%, Aldrich), and CaCO_3 (98.5%, Riedel-de Haën). The powders were weighed with stoichiometric ratio, ball milled with zirconia media in alcohol for 24 h, and then dried at 110°C for 12 h. The dried mixture was calcined at 1100°C for 3 h, then mixed with 3% polyvinyl alcohol (PVA) and pressed into disc compact shapes with a diameter of 1 cm. These green compacts were sintered at temperatures of 1450°C for 3 h with the same rate as the calcination. The phase formation was identified using X-ray diffraction (XRD). The microstructures were examined using a scanning electron microscope (SEM). The dielectric properties were measured using a LCR meter.

3. Results and Discussion

The XRD patterns of the calcined powder and ceramic samples are shown in Fig. 1. The XRD result indicates that the samples exhibited pure perovskite structures with orthorhombic symmetry. This result agrees with the works done by Liu *et al.* [12] and Ke *et al.* [13]. The appearance of three main peaks of (332), (240), and (116) reflection at $2\theta \sim 75\text{--}77^\circ$, also confirmed the presence of orthorhombic phase for the studied samples. The lattice parameters and unit-cell volume of the samples was calculated from the XRD data of the ceramic samples, based on the orthorhombic symmetry. The unit-cell volume of was $248.11 \text{ \AA}^3$ ($a = 5.60 \text{ \AA}$, $b = 7.94 \text{ \AA}$ and $b = 5.58 \text{ \AA}$) which is lower than that of the pure SFN ceramic in the previous work (unit cell volume = $250.96 \text{ \AA}^3$ [16]. The decrease in the unit-cell volume with Ca doping suggests that there was an introduction of Ca ions into the SFN lattices, due to the fact that the size of Ca^{2+} is smaller than Sr^{2+} . The SEM micrograph of the SCFN surface is displayed in Fig. 2. The average grain size of SCFN ceramic, as calculated by the linear intercept method is $39.41 \pm 9.72 \mu\text{m}$.

The dielectric constant (ϵ_r) as a function of frequency at various temperatures is shown in Fig. 3. The dielectric constant of SCFN ceramic exhibited a frequency dependence which is similar to pure SFN [12]. The samples also showed high dielectric constants at lower

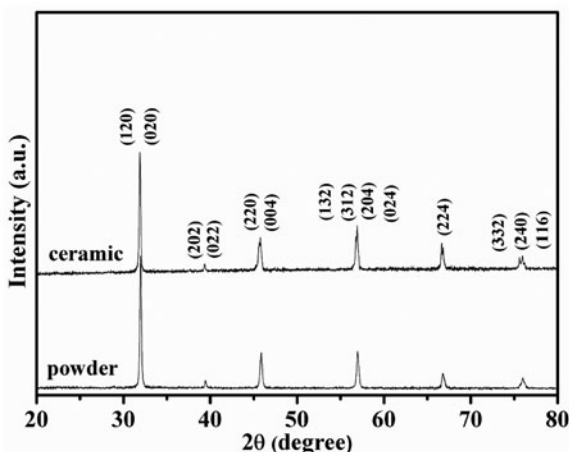


Figure 1. XRD patterns of SCFN powder and ceramic.

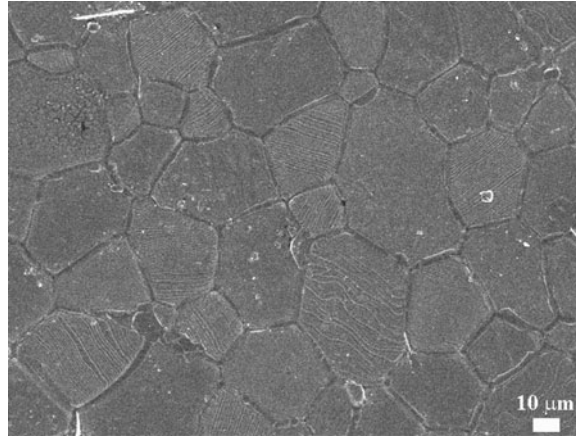


Figure 2. SEM micrograph of SCFN ceramic.

frequencies. This can be attributed to the presence of all different types of polarizations, i.e. interfacial, dipolar, atomic, ionic, electronic contribution in the material. However, the dielectric constant of the samples decreases with increasing frequency due to some polarizations may have less contribution [17]. However, very high dielectric constant was observed at high temperature (such as at 300°C and at 1 kHz, $\epsilon_r > 23,500$). This value is higher than pure SFN ($\epsilon_r \sim 10,000$). The dielectric constant as a function of temperature is shown in the inset of Fig. 3. The dielectric loss ($\tan\delta$) as a function of frequency and temperature of the studied ceramic is illustrated in Fig. 4. The value of $\tan\delta$ increased with increasing temperature. The increase in $\tan\delta$ value should be related to the change in the transport behaviour that contributed to a lower resistance [18]. The dielectric loss result also shows a frequency dependence. This may be due to the concentration of charge carriers is not constant [17].

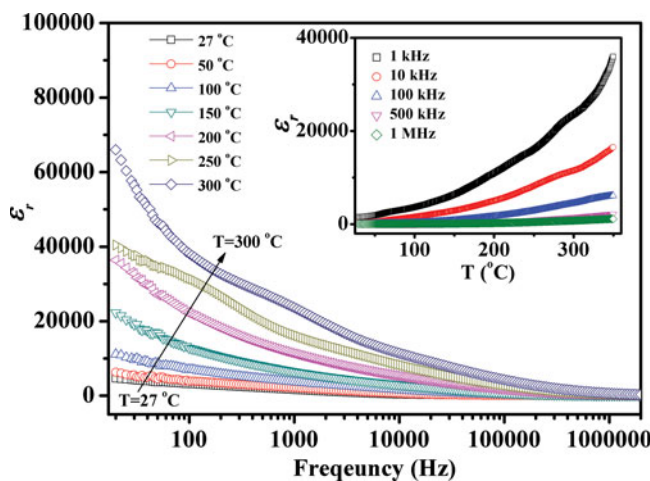


Figure 3. Frequency dependent of dielectric constant (ϵ_r) of SCFN ceramic. Inset shows dielectric constant versus temperature. (Color figure available online.)

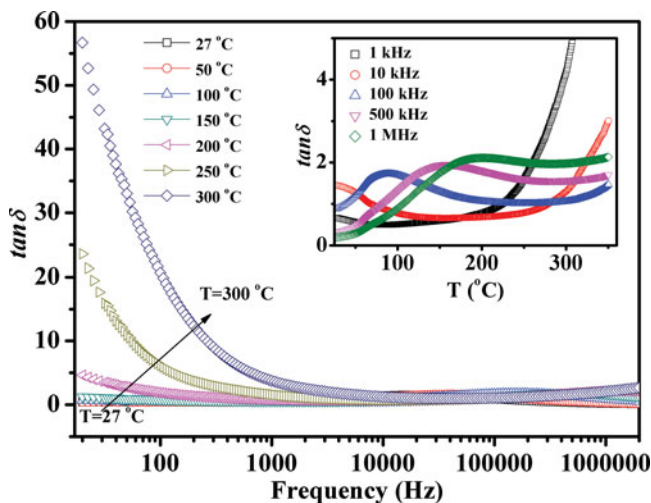


Figure 4. Frequency dependent of dielectric loss ($\tan\delta$) of SCFN ceramic. Inset shows dielectric loss versus temperature. (Color figure available online.)

Figure 5 shows the complex impedance plane of SCFN ceramic measured at various temperatures. Generally, the complex impedance plane of many ceramics have two semicircles where the low-frequency arc represents the electrical behavior due to the grain boundary characteristic and the high-frequency arc associates with the electrical characteristic of grain. The data from the complex impedance plane can be analyzed by an equivalent circuit of one parallel resistance-capacitance (RC) element and/or other circuits. According to the work done by Li *et al.* [19], grain boundary (R_{gb}) and resistance of grain (R_g) can be modelled using the two equivalent parallel circuits, giving rise to two arcs in the complex impedance plane. In the present study, the diameter of the arcs at lower-frequency is larger than the diameters of the arcs at high-frequency. This characteristic suggests that the value

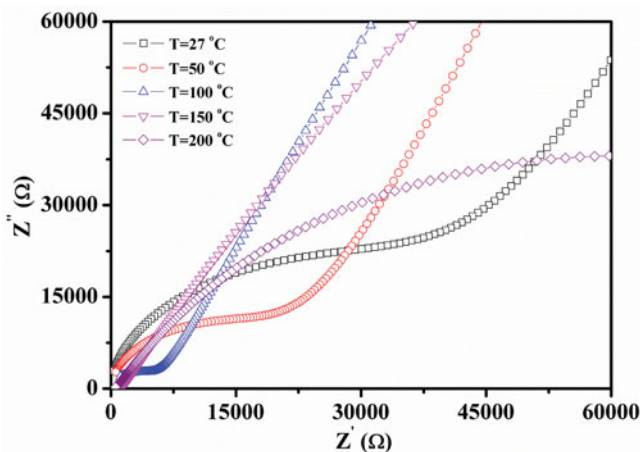


Figure 5. Complex impedance spectra of SCFN ceramic at various temperatures. (Color figure available online.)

Table 1
Grain and grain boundary resistances of SCFN ceramic at various temperature

T(°C)	R _b (Ω)	R _{gb} (Ω)
27	5.87×10^4	$\geq 10^{15}$
50	3.06×10^4	$\geq 10^{14}$
100	5.41×10^3	9.00×10^6
150	1.47×10^3	9.26×10^5
200	5.40×10^2	1.31×10^5

of R_{gb} which associated with the big arc is much larger than that of the small arc. Thus, resistance in the equivalent circuit is dominated by grain boundary. Furthermore, diameter of the big arc decreases with increasing temperature, this behavior may be due to the presence of space charges in the material at higher measurement temperature [20]. However at high temperature (>200°C), there was observed only one arc in the complex impedance plane due to the limit of the measurement system. The R_g and R_{gb} values of SCFN ceramics at various temperatures were determined (Table 1). It was found that values of R_g and R_{gb} decreases with increasing temperature. This result matches that trend of dielectric loss where dielectric loss value increased with increasing temperature.

4. Conclusions

The properties of the SCFN ceramics synthesized via a solid state reaction method were investigated for the first time. The XRD result indicates that the SCFN ceramics exhibited pure perovskite structures with orthorhombic symmetry. Very high dielectric constant was observed specially for high temperature region. The complex impedance plane result indicated that temperature has a strong effect on grain boundary resistance of SCFN ceramics.

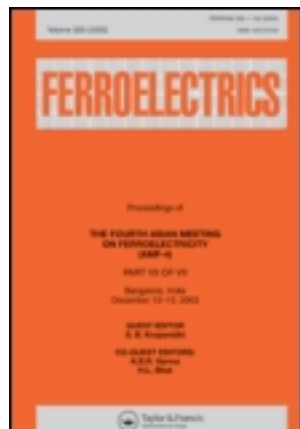
Acknowledgments

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

References

1. M. Reaney, J. Petzelt, V. V. Voitsekhovskii, F. Chu, and N. Setter, B-site order and infrared reflectivity in A(B'B'')O₃ complex perovskite ceramics. *J. Appl. Phys.* **76**, 2086 (1994).
2. K. Prasad, K. P. Chandra, S. Bhagat, S. N. Choudhary, and A. R. Kulkarni, Structural and electrical properties of lead-free perovskite Ba(Al_{1/2}Nb_{1/2})O₃. *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 190 (2010).
3. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, High dielectric permittivity in AFe_{1/2}B_{1/2}O₃ nonferroelectric perovskite ceramics (A=Ba, Sr, Ca; B=Nb, Ta, Sb). *J. Appl. Phys.* **93**, 4130 (2003).
4. S. Ke, H. Huang, and H. Fan, Relaxor behavior in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 182904 (2006).

5. S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, W. L. Zhong, and C. L. Wang, Microstructure and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Appl. Phys.* **99**, 084106 (2006).
6. S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus, and A. Loidl, Broadband dielectric spectroscopy on single-crystalline and ceramic $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 022910 (2007).
7. J. L. Zhang, P. Zheng, S. F. Shao, W. B. Su, and C. L. Wang, Dielectric and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at high temperatures. *Ferroelectrics*. **356**, 85 (2007).
8. H. Ohwa, A. Nakada, K. Naitou, N. Yasuda, M. Iwata, and Y. Ishibashi, Dielectric properties in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). *Ferroelectrics*. **301**, 185 (2004).
9. M. Sasaki, T. Tashiro, K. Abiko, Y. Kamimura, M. Takesada, and A. Onodera, Huge dielectric properties of $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ with CCTO structure. *Ferroelectrics*. **415**, 94 (2011).
10. K. Kawatani, M. Takesada, M. Fukunaga, M. Oda, M. Ido, and A. Onodera, Dielectric properties in $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ single crystal at high temperatures. *Ferroelectrics*. **402**, 200 (2010).
11. A. Onodera and M. Takesada, Anomalous dielectric behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ at high temperatures. *Ferroelectrics*. **379**, 15 (2009).
12. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, and L. Li, Giant dielectric response and relaxor behaviors induced by charge and defect ordering in $\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 192905 (2007).
13. S. Ke, H. Fan, and H. Haung, Dielectric relaxation in A_2FeNbO_6 ($A=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{and Ca}$) perovskite ceramics. *J. Electroceram.* **22**, 252 (2009).
14. K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, and N. M. Masaki, Magnetic Susceptibilities and Mossbauer Spectra of Perovskites A_2FeNbO_6 ($A=\text{Sr}, \text{Ba}$). *J. Solid State Chem.* **154**, 591 (2000).
15. B. Fang, Z. Cheng, R. Sun, and C. Ding, Preparation and electrical properties of $(1-x)\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ferroelectric ceramics. *J. Alloys Comp.* **471**, 539 (2009).
16. N. Rama, J. B. Philipp, M. Opel, K. Chandrasekaran, V. Sankaranarayanan, R. Gross, and M. S. Ramachandra Rao, Study of magnetic properties of $\text{A}_2\text{B}'\text{NbO}_6$ ($A=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{BaSr}$; and $\text{B}'=\text{Fe}$ and Mn) double perovskites. *J. Appl. Phys.* **95**, 7528 (2004).
17. U. Intatha, S. Eitsayeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, Impedance study of giant dielectric permittivity in $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite ceramic. *Curr. App. Phys.* **10**, 21 (2010).
18. S. Kwon, C. C. Huang, E. A. Paterson, E. F. Alberta, S. Kwon, W. S. Hackenberger, and D. P. Cann, The effects of Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , and ZrO_2 doping on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Mater. Lett.* **62**, 633 (2008).
19. M. Li, A. Feteira, and D. C. Sinclair, Origin of the high permittivity in $(\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ ceramics. *J. Appl. Phys.* **98**, 084101 (2005).
20. M. Pastor, Synthesis, structural, dielectric and electrical impedance study of $\text{Pb}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *J. Alloys Comp.* **463**, 323 (2008).



Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

Effects of Process Parameter and Excess Bi_2O_3 on Phase Formation and Electrical Properties of BiFeO_3 Ceramics

Kachaporn Sanjoom^{a c} & Gobwute Rujijanagul^{a b c}

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

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

^c Thailand Center of Excellence in Physics, Commission on Higher Education, 328 Sri Ayutthaya Road, Bangkok, 10400, Thailand

Published online: 10 Dec 2013.

To cite this article: Kachaporn Sanjoom & Gobwute Rujijanagul (2013) Effects of Process Parameter and Excess Bi_2O_3 on Phase Formation and Electrical Properties of BiFeO_3 Ceramics, *Ferroelectrics*, 454:1, 51-56, DOI: [10.1080/00150193.2013.842778](https://doi.org/10.1080/00150193.2013.842778)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2013.842778>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

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

Effects of Process Parameter and Excess Bi_2O_3 on Phase Formation and Electrical Properties of BiFeO_3 Ceramics

KACHAPORN SANJOOM^{1,3}
AND GOBWUTE RUJIJANAGUL^{1,2,3,*}

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

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

³Thailand Center of Excellence in Physics, Commission on Higher Education, 328 Sri Ayutthaya Road, Bangkok, 10400, Thailand

The BiFeO_3 was prepared by a mixed oxide, solid-state reaction method. Excess Bi_2O_3 (1–7wt%) was introduced prior to powder calcination to compensate for any Bi_2O_3 that may have been lost from the samples due to volatilization during heat treatments. Various heating rates (1–10°C/min) were performed at the calcination state. X-ray diffraction analysis revealed that pure phase BFO was observed for the samples calcined at a low heating rate (1°C/min) and contained lower amount of Bi_2O_3 . The higher levels of excess Bi_2O_3 produced an increased in dielectric constant and dielectric loss. Further, ferroelectric behavior was improved for higher amount Bi_2O_3 contented samples.

Keywords Bismuth iron oxide; excess bismuth oxide; electrical properties

1. Introduction

Multiferroics are materials that exhibit both ferromagnetic and ferroelectric properties. The multiferroics are interesting due to their physical properties as well as possibility of practical applications in new memory devices [1–4]. BiFeO_3 (BFO) is one of the interesting multiferroic materials. BFO has a rhombohedrally distorted simple perovskite structure. It shows antiferromagnetic behavior with a relatively high Neel temperature ($T_N \sim 370^\circ\text{C}$) and ferroelectric behavior with a high Curie temperature ($T_C \sim 830^\circ\text{C}$) [5–6]. To fabricate the BFO ceramics many techniques have been proposed such as sol-gel, hydrothermal, and solid-state reaction techniques. However, it is known that the solid-state reaction technique (or the conventional mixed oxide method) is a simple technique with low cost. Therefore, many authors have applied this technique to fabricate the BFO ceramics [7–9]. However, the solid-state reaction technique is a high temperature method. This can cause bismuth loss during the processing. Further, the high temperature processing can producing porosity and impurity phases such as $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ and $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$ [10]. Thus, controlling of temperature and oxygen partial pressure has been performed to achieve the pure phase BFO [11].

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

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

Additions of excess bismuth oxide in bismuth based ceramics are also often carried out in the processing as a means of improving the ceramic properties [12–13]. It is expected that controlling of heating rate may affect to the Bi volatilization in the processing. To our knowledge, a systematic study for the effects of excess bismuth oxide and heating rate on the phase formation and properties BFO ceramics has not been investigated. In the present work, we report for our results showing a dependence of BFO phase stability on the bismuth oxide content and heating rate. Results are also reported for dielectric and ferroelectric properties.

2. Experimental

In the present work, BiFeO₃ (BFO) was synthesized via solid-state reaction of Bi₂O₃ (Aldrich, 99.9% purity), Fe₂O₃ (Aldrich, 99.0% purity). The raw materials were weighed to give the desire composition, and then suspended in ethanol and intimately mixed in a ball milling machine for 24 h using zirconia as a grinding media. An excess of Bi₂O₃, equivalent to 1, 3 or 7 wt% was added prior to ball milling. After drying for 24 h, the powder was ground, sieved and then calcined in at 800°C for 2 h with different heating/cooling rate from 1 to 10°C/min. The calcined powders were dried and uniaxially pressed into a disc shape. The green discs were sintered in air at 850°C with a dwell time of 2 h and a heating/cooling rate of 1°C/min. The density of sintered the samples was determined by Archimedes' principle. Phase formation in the samples was determined by X-ray diffraction (XRD). For electrical measurement, the sintered samples were polished to obtain parallel surfaces and silver paste electrodes were applied to make an electrode. The dielectric properties of the pellet ceramics were measured using a LCR meter. The ferroelectric properties were measured with using a Sawyer Tower circuit. Microstructure of the samples was investigated by a scanning electron microscope (SEM).

3. Results and Discussion

The XRD patterns of calcined powders made from starting mixtures containing different levels of Bi₂O₃ and calcined with different heating rates are presented in Fig. 1. In case the heating rate of 10°C/min, all powder samples showed a main phase of BFO. The analysis was carried out based on the JCPDS file No.86-1518. However, peaks of a second phase at $2\theta = 28, 33$ and 52° were observed. This second phase was identified as Bi₃₆Fe₂O₅₇ according to the JCPDS file No. 42-0181. Further, a peak of Bi₂O₃ at $2\theta = 56^\circ$ was also observed. The formation of Bi₃₆Fe₂O₅₇ was also observed by Pradhan *et al.* [9] while Bi₂Fe₄O₉ and Bi₃₆Fe₂O₅₇ second phases were observed by Kim *et al.* who synthesized the BFO by sol-gel technique [7]. In the present work, it should be noted that intensity of the Bi₃₆Fe₂O₅₇ peaks increased with increasing Bi₂O₃ content for each heating rate. Plots of value of intensity of the Bi₃₆Fe₂O₅₇ second phase (selected from peak at $2\theta \sim 28^\circ$) versus Bi₂O₃ content are displayed in insets of Fig. 1. Although the presence of free Bi₂O₃ is expected in the higher Bi₂O₃ content samples, the results indicate that additive produce a three-phase mixture including BFO, Bi₃₆Fe₂O₅₇ and Bi₂O₃. In case a lower heating rate, the second phase disappeared especially for a smaller Bi₂O₃ contented samples, as seen in Fig. 1(b) and (c). In case the heating rate of 1°C/min, the pure phase of BFO was observed for the sample contained Bi₂O₃ < 3 wt%. These results indicate that heating rate is an important process parameter to obtain the pure phase of BFO calcined powder. The 1°C/min powder was selected for the ceramic processing.

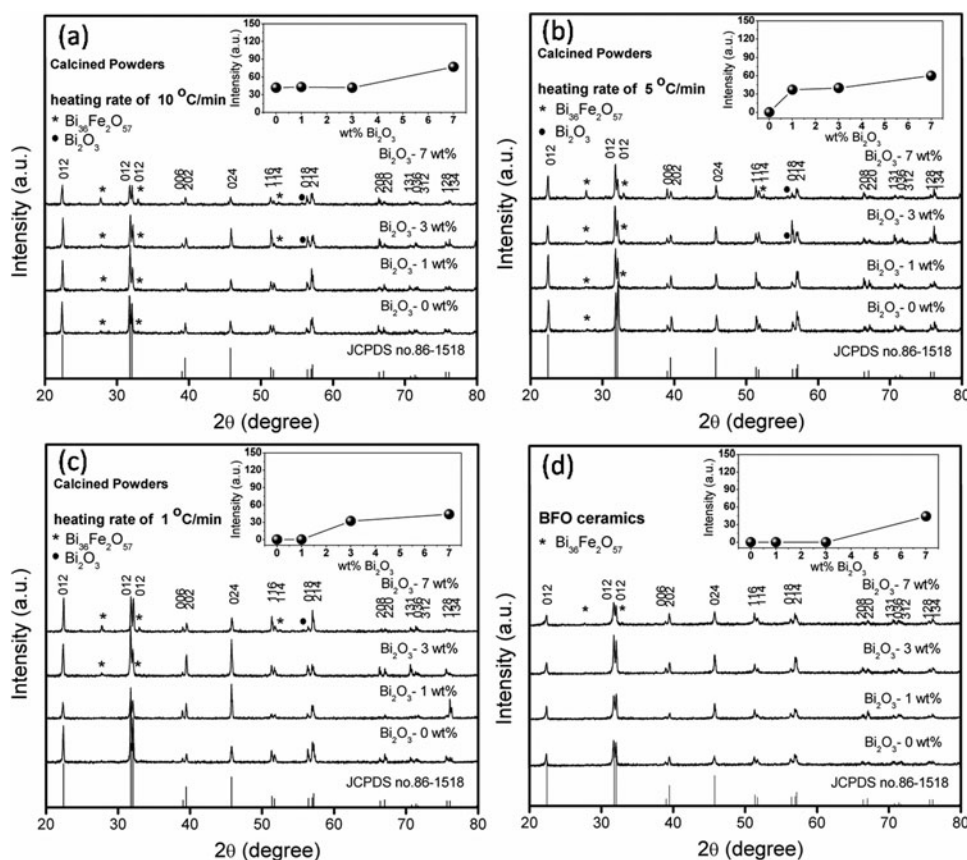


Figure 1. XRD patterns of BFO calcined powders and sintered ceramics made from starting powders with different Bi_2O_3 contents: (a–c) powders calcined with heating/cooling rate of 10, 5 and 1 °C/min, respectively and (d) BFO ceramics. Insets show intensity of $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ peak at $2\theta \sim 28^\circ$ versus Bi_2O_3 content.

XRD patterns of the studied ceramics are illustrated in Fig. 1(d). The main XRD peaks of the ceramics were corresponded to pure BFO phase. The samples presented a rhombohedral symmetry according to JCPDS file No. 86-1518. The second phase ($\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$) as occurred in the calcined powders still presented for the 7 wt% sample. No peak of Bi_2O_3 was observed in the XRD patterns of the ceramics. Further, the intensity of impurity peaks of the 7 wt% ceramic is lower than that observed for the 7 wt% calcined powders (Fig. 1(a–c)). In the present work, higher sintering temperatures have been performed (900 °C) but it caused ceramics melting. This indicates that forming BFO needs a suitable sintering temperature. It should be noted that intensities of the main XRD peaks of the 3 wt% sample were higher than other samples. The higher XRD intensity for the 3 wt% sample indicates a higher the degree of crystallinity of the sample.

The dielectric constant and dielectric loss as a function of frequency at room temperatures is shown in Fig. 2. The dielectric constant data of the studied BFO ceramics is good agreed with to the data obtained in previous work [14]. All ceramics exhibited higher dielectric constant at lower frequencies. The dielectric constant gradual decreased with increasing frequency. This behavior is similar to dielectric result for the previous work [7]. Further, the

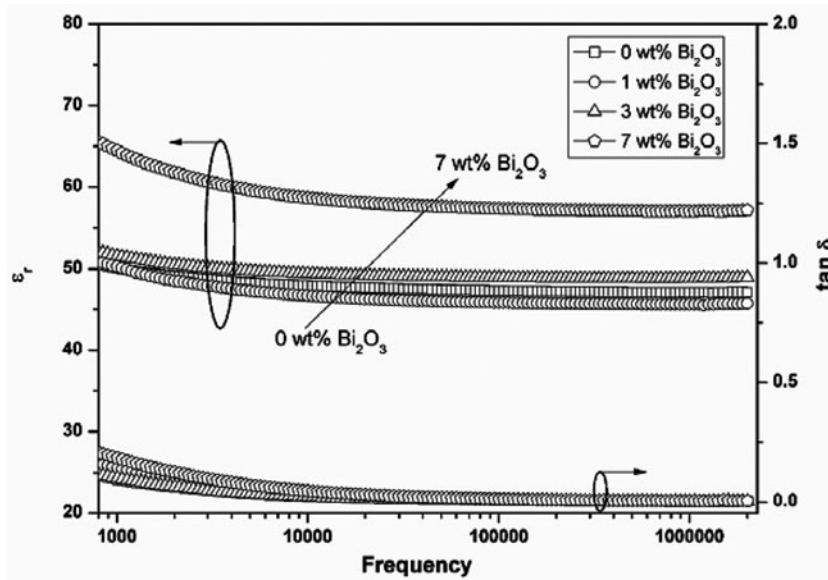


Figure 2. Dielectric properties at room temperature of BFO ceramics containing different Bi_2O_3 levels.

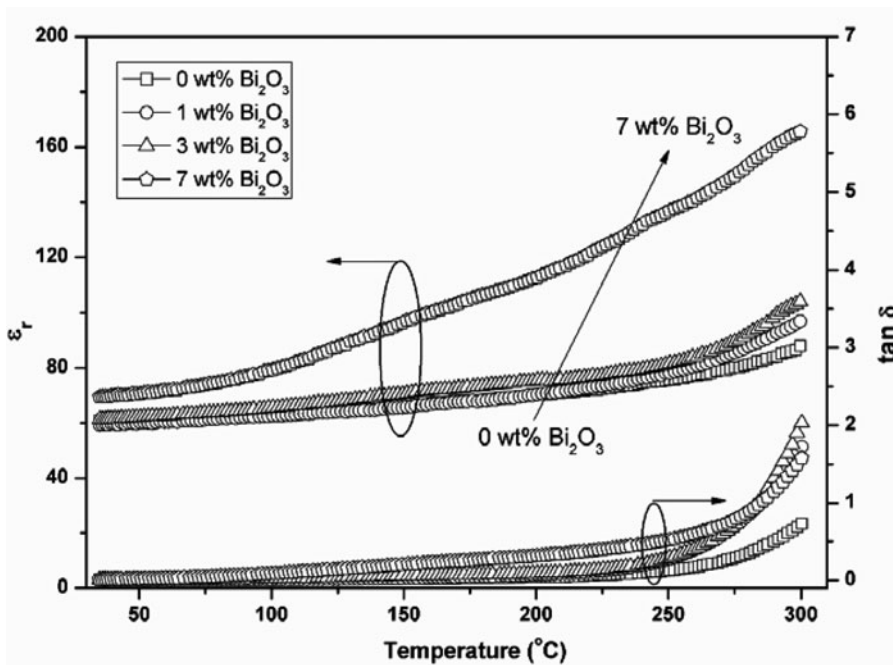


Figure 3. Dielectric constant and dielectric loss as a function of temperature for BFO ceramics containing different Bi_2O_3 levels.

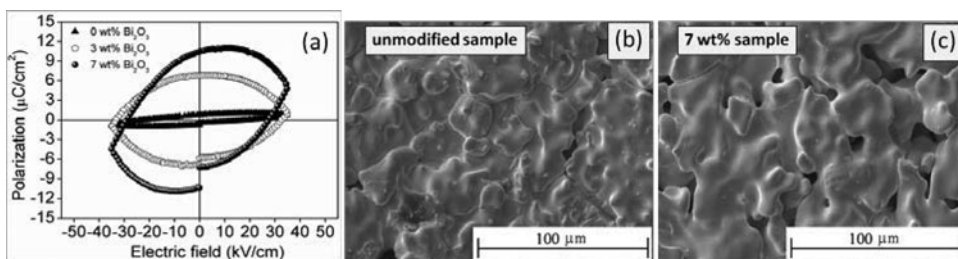


Figure 4. (a) Room temperature polarization versus electric field (hysteresis loop) for BFO ceramics containing different levels of Bi_2O_3 and (b, c) as sintered surfaces of unmodified and 7 wt% samples.

dielectric constant (at 1 kHz) increased with increasing the Bi_2O_3 content. The dielectric loss of the ceramic samples tends to increase with Bi_2O_3 where the dielectric loss values were in a range of 0.09–0.18. Fig. 3 shows plots of the dielectric constant and loss tangent (at 1 kHz) as a function of temperature of the BFO ceramics containing different Bi_2O_3 levels. All samples presented an increase in dielectric constant with the temperature. This behavior is similar to the work done by Kumar *et al.* [15]. The dielectric loss also increased with increasing temperature. Generally, excess Bi can compensate the Bi loss in the processing of the Bi based materials as a result in better electrical performance. However, over supply Bi can produce second phases such as Bi_2O_3 (in this work). It is possible that Bi can volatile from the second phases at the high temperature and cause some defects. Therefore, the higher dielectric loss values in the higher Bi contented samples were observed.

Figure 4 shows selected P - E hysteresis loops at room temperature for BFO ceramics containing different levels of Bi_2O_3 . Lossy capacitor hysteresis loop was observed for the 0–5 wt% samples. This behavior has been observed in many previous works [9, 14]. An increment in remanent polarization (P_r) with Bi_2O_3 content was also noted for the present work. It seems that the 7 wt% sample exhibits a better in ferroelectric behavior. However, the slant and non-square hysteresis loop for the 7 wt% sample indicates that this sample exhibited high conductivity. This may be link with the higher dielectric loss in the sample. Generally, bismuth loss during high temperature processing can be observed in many Bi-based ceramics due to Bi_2O_3 has a low melting point ($\sim 850^\circ\text{C}$). To compensate the bismuth loss in the samples, some excess Bi_2O_3 is usually added during the batch preparation [16–17]. The excess of Bi_2O_3 may also promote a liquid phase during sintering. In case large amount of Bi_2O_3 samples, however, the additive can compensate the bismuth loss but leave void formation which cannot remove after sintering. This may produces a porous structure as a result of high conductivity samples [18]. SEM micrographs of selected samples, as shown in Fig. 4(b,c), confirms this reason.

4. Conclusion

The effects of excess Bi_2O_3 and heating rate in stabilizing the BFO phase in calcined powders were investigated. Heating rate was found to be an important processing parameter for forming the pure phase BFO. The ceramic samples containing different Bi_2O_3 were fabricated by a solid-state reaction technique. Pure phase BFO was observed for the 0–3 wt% ceramic samples. Excess Bi_2O_3 produced an improvement in dielectric constant. Further, the ferroelectric behavior was also improved by excess Bi_2O_3 .

Acknowledgments

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF), Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University and The Thailand's Office of the Higher Education Commission (OHEC) and Thailand center of excellence in Physics (Thep).

References

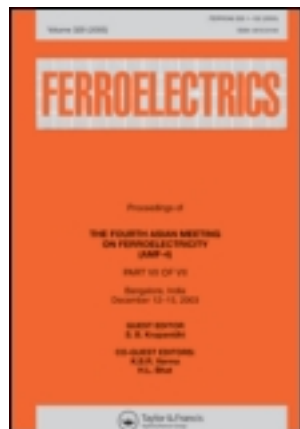
1. T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, and Y. Tokura, Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO₃. *Phys. Rev. B* **67**, 180401 (2003).
2. W. M. Zhu, and Z. G. Ye, Effects of chemical modification on the electrical properties of 0.67BiFeO₃-0.33PbTiO₃ ferroelectric ceramics. *Ceram. Int.* **30**, 1435–1442 (2004).
3. G. Cheng, M. Xiangjian, S. Jinglan, M. Jianhua, L. Tie, and C. Junhao, Ferroelectric Properties of BiFeO₃ thin films prepared via a simple chemical solution deposition. *Ferroelectrics*. **406**, 137–142 (2010).
4. Y. H. Chu, L. W. Martin, Q. Zhan, P. L. Yang, M. P. Cruz, K. Lee, M. Barry, S. Y. Yang, and R. Ramesh, Epitaxial multiferroic BiFeO₃ thin films: progress and future directions. *Ferroelectrics*. 2007; **354**: 167–177.
5. J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science*. **299**, 1719–1722 (2003).
6. J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe, First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃. *Phys. Rev.* **71**, 014113 (2005).
7. J. K. Kim, S. S. Kim, and W. J. Kim, Sol-gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO₃. *Mater. Lett.* **59**, 4006–4009 (2005).
8. X. Yan, J. Chen, Y. Qi, J. Cheng, and Z. Meng, Hydrothermal synthesis and characterization of multiferroic Bi_{1-x}La_xFeO₃ crystallites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 265–269 (2010).
9. A. K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J. B. Dadson, G. B. Loutts, P. Bhattacharya, R. Katiyar, J. Zhang, D. J. Sellmyer, U. N. Roy, Y. Cui, and A. Burger, Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic BiFeO₃. *J. Appl. Phys.* **97**, 093903 2005.
10. D. Rout, K. Moon, and S. L. Kang, Temperature-dependent Raman scattering studies of polycrystalline BiFeO₃ bulk ceramics. *J. Raman Spectrosc.* **40**, 618–626 (2009).
11. J. Wu, J. Wang, D. Xiao, and J. Zhu, A method to improve electrical properties of BiFeO₃ thin films. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **4**, 1182–1185 (2012).
12. A. Z. Simões, G. C. C. da Costa, M. A. Ramirez, J. A. Varela, and E. Longo, Effect of the excess of bismuth on the morphology and properties of the BaBi₂Ta₂O₉ ceramics. *Mater. Lett.* **59**, 656–661 (2005).
13. N. J. Seong, J. H. Park, and S. G. Yoon, Effect of excess bismuth concentration on dielectric and electrical properties of fully crystallized Bi₂Mg_{2/3}Nb_{4/3}O₇ thin films. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 072904 (2007).
14. M. Mahesh Kumar, V. R. Palkar, K. Srinivas, and S. V. Suryanarayana, Ferroelectricity in a pure BiFeO₃ ceramic. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2764–2766 (2000).
15. M. Kumar, and K. L. Yadav, Rapid liquid phase sintered Mn doped BiFeO₃ ceramics with enhanced polarization and weak magnetization. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 242901 (2007).
16. X. X. Wang, X. G. Tang, K. W. Kwok, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, Effect of excess Bi₂O₃ on the electrical properties and microstructure of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1071–1075 2005.
17. L. Jung-Kun, P. Byungwoo, and H. Kug-Sun, Effect of excess Bi₂O₃ on the ferroelectric properties of SrBi₂Ta₂O₉ ceramics. *J. Appl. Phys.* **88**, 2825 (2000).
18. J. P. Stuart, M. A. Neil, T. Alan, W. Xiaoru, X. Meisheng, R. Michael, and S. Kevin, Effect of porosity and grain size on the microwave dielectric properties of sintered alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 1885–88 (1997).

This article was downloaded by: [Chiang Mai University]

On: 11 December 2013, At: 18:01

Publisher: Taylor & Francis

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



Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

High Dielectric and Piezoelectric Properties Observed in Annealed $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ Ceramics

S. Eitssayeam ^a, P. Jarupoom ^b & G. Rujijanagul ^a

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

^b Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Lanna (RMUTL), Chiang Mai, 50300, Thailand

Published online: 09 Dec 2013.

To cite this article: S. Eitssayeam, P. Jarupoom & G. Rujijanagul (2013) High Dielectric and Piezoelectric Properties Observed in Annealed $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ Ceramics, *Ferroelectrics*, 451:1, 48-53, DOI: [10.1080/00150193.2013.838924](https://doi.org/10.1080/00150193.2013.838924)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2013.838924>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

High Dielectric and Piezoelectric Properties Observed in Annealed $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ Ceramics

S. EITSSAYEAM,¹ P. JARUPOOM,² AND G. RUJIANAGUL^{1,*}

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

²Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Lanna (RMUTL), Chiang Mai 50300, Thailand

The dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of ceramics from the $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ system were investigated as a function of annealing time after being prepared via the solid-state method. Following the annealing process, a shift in the ferroelectric to paraelectric transition temperature (T_m) was observed. In addition, a high relative permittivity >24300 at T_m was recorded for the 64 h annealed sample which was 52% higher than that of the as-sintered samples. The increased annealing time produced an enhancement in the ferroelectric properties and a high piezoelectric coefficient (d_{33}) of 670 pC/N was also observed for the 64 h annealed sample.

Keywords Dielectric properties; lead zirconate titanate, post sinter annealing

Introduction

Lead Zirconate titanate ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ or PZT) ceramics are a family of well-known piezoelectric materials which have been extensively studied since their discovery in the 1950's [1, 2]. Due to the fact that these ceramics have exceptionally good dielectric and piezoelectric properties as well as a high Curie temperature ($>350^\circ\text{C}$), PZT and modified PZT with acceptors and donors have important technological applications as transducers, detectors, electro-optic devices, and for induced charge release devices. It has been reported that the high piezoelectric properties of PZT have been observed for compositions near the morphotropic phase boundary (MPB) where the Zr/Ti ratio is 52:48 at room temperature. Most commercial ferroelectric ceramics have thus been designed in the vicinity of the MPB with various forms of doping in order to achieve improved properties [2, 3]. For example, ions of alkaline-earth metals, e.g. Sr^{2+} , Ca^{2+} , and Ba^{2+} have frequently been used to substitute for Pb^{2+} . Zheng et al. [4] reported that Sr-modified PZT ceramics generally have higher dielectric and piezoelectric properties than pure PZT. Such Sr substitutions on the A-site in PZT ceramics tend to shift the MPB composition towards the tetragonal phase. The piezoelectric coefficient can then be optimized for the tetragonal phase field close to but not exactly at the MPB.

Received December 11, 2012; in final form March 18, 2013.

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

Although strong electrical properties are generally observed in modified PZT ceramics, it is also known that the properties of such materials can also be strongly influenced by the method of preparation. To improve the ceramics properties many different sintering techniques have been proposed. Among these techniques, the post-sintering annealing method has been effectively used to improve the electrical properties of some complex piezoelectric ceramics [5, 6]. The improved electrical properties after annealing of such systems are due to changes in microstructure and composition homogeneity [6]. In the present work, the method of post-sintering annealing was applied to $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ for the first time. Many techniques were then used to characterize the properties of these annealed ceramics. The results discussed below include characterizations of densification, the phase composition change, microstructure, and composition homogeneity.

Experimental Procedure

The $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ (PZT_{SrSb}) ceramics were prepared using a mixed-oxide method as previously developed by Zheng et al. [4,12]. The starting powders of PbO, ZrO₂, SrCO₃, Sb₂O₃ and TiO₂ were mixed and calcined at 925°C for 4 h. Ceramic discs of about 10 mm in diameter and 2 mm in thickness were obtained by pressing and then sintering at 1100–1275°C for 2h at a heating rate of 5°C/min. In order to minimize the loss of lead due to vaporization, a PbO atmosphere for the sintering process was maintained using PbZrO₃ (PZ) as the spacer powder. The density of the sintered samples was measured using the Archimedes method with distilled water as the fluid medium. To determine the effect of the heat treatment on densification, the PZT_{SrSb} ceramics were then sintered at various temperatures as described above. The densest ceramics were then chosen to be thermally annealed at 900°C in the same PbO atmosphere for 8–164 h. X-ray diffraction (XRD) with CuK_α radiation was employed to identify the phase of the PZT_{SrSb} ceramics. The relative permittivity and dielectric loss (tanδ) were measured using an LCZ meter. The piezoelectric measurements for the ceramics were taken in silicone oil at 80°C for 30min at field strengths of 3 kV/mm. The d_{33} coefficient was then measured using a d_{33} meter piezometer 24 h after poling.

Results and Discussions

In this work, the ceramics were sintered at various temperatures ranging from 1150–1300°C for 2 h. The densest ceramics with a maximum density value of 7.07 g/cm³ were obtained from the ceramics sintered at 1250°C. Therefore, ceramics sintered at this temperature were then used for the annealing process. Fig. 1(a) shows the values of density as a function of annealing time. The density value increases sharply from 7.07 g/cm³ for the as-sintered sample to 7.38 g/cm³, but is followed by a slight increase to 7.44 g/cm³ for the 168 h sample. Fig. 1(a) also shows the shrinkage value as a function annealing time. The trend for the shrinkage value nicely matches that of the measured density. The shrinkage slightly increases from 9.25% for the as-sintered sample to 12.25% for the 168 h sample. These results suggest that the sintering was nearly complete when the sample was sintered at 1250°C for 2h. However, the annealing helped to complete the sintering [4, 7]. Fig. 1(b) shows the XRD patterns of the ceramics annealed at various annealing times. These results reveal that all of the samples exhibited a perovskite structure. A peak of the second phase was observed for $2\theta \sim 28.63^\circ$ in the 168 annealed samples. However, the low intensity of the impurity peak indicates there was only a small amount of this phase. A second phase

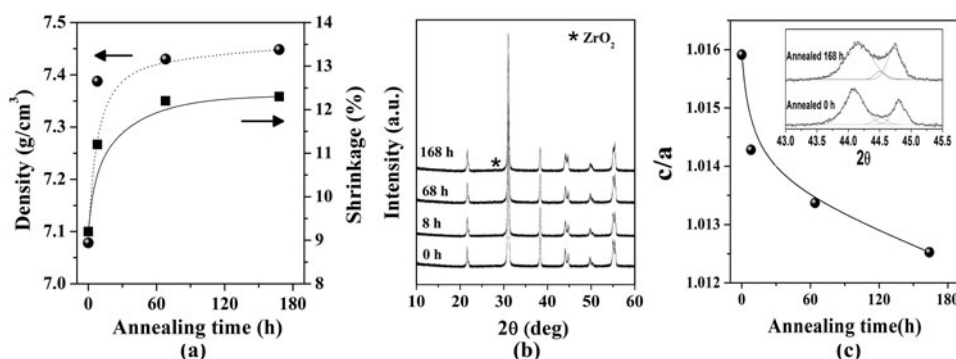


Figure 1. (a) Density and shrinkage vs. annealing time, (b) XRD patterns of the as-sintered and annealed ceramics, and (c) c/a vs. annealing time of the samples. The inset shows selected XRD peaks at $2\theta \sim 43.0\text{--}44.5^\circ$.

was identified as ZrO_2 , according to the JCPDS file no.005-0543. The occurrence of this phase seems to be associated with the decomposition of the perovskite phase to the second phase probably caused by the volatilization of PbO [8].

The tetragonality value (c/a) was calculated from the position of the (200) peaks. A plot of c/a as a function annealing temperature is shown in Fig. 1(c). It was found that longer annealing times produced a decrease in the c/a value. The XRD peaks at $2\theta \sim 43.5\text{--}45.5^\circ$ for the as-sintered and the 16 h annealed sample are shown in the inset of Fig. 1(c). In general, PZT with compositions near MPB at room temperature consisted of two phases, i.e. a rhombohedral and tetragonal phase. The single peak of (200) reflection in the XRD pattern shows the rhombohedral phase, whereas when it splits into two peaks is characteristic of the tetragonal phase. In this work, the as-sintered sample exhibited a strong (200) peak splitting, which indicates the ceramic was tetragonal rich. For the annealed samples such as the 168 h, a weak splitting of the (200) peak implies an increase in the rhombohedral phase. In order to identify the phase composition between the rhombohedral and tetragonal phases, the (200) peaks can be fitted with Gaussian peaks, as seen in the inset of Fig. 1(c). The area and intensity of the fitted rhombohedral peaks increased with annealing time. This indicates that the amount of rhombohedral phase increased with annealing time.

SEM micrographs of the annealed samples were compared to the as sintered sample, as seen in Fig. 2(a, b). The result revealed that longer annealing times produces an increase in grain size. The average values of grain size, as measured using the linear intercept method, increased from $\sim 8.5 \mu\text{m}$ for the as sintered samples to $\sim 16.1 \mu\text{m}$ for the 168 h annealed samples as shown in the inset of Fig. 2(c). The grain growth of the annealed ceramics was well fit using the empirical equation [9]:

$$G^n - G_o^n = kt \quad (1)$$

where G is grain size for annealing time t , G_o is an initial grain size, k is a constant, and n is the grain growth exponent. To compare the experimental results with the equation (1), $\log(G)$ versus $\log(t)$ was plotted in Fig. 2(c). A reasonably good linear relationship between $n \log(G)$ and $\log(t)$ was found to be consistent with Eq. (1). Generally, a small grain growth exponent indicates a large grain growth rate which can be shown by differentiating equation (1). The fit procedure yielded a large grain growth exponent of $n = 8.6$. Although, there

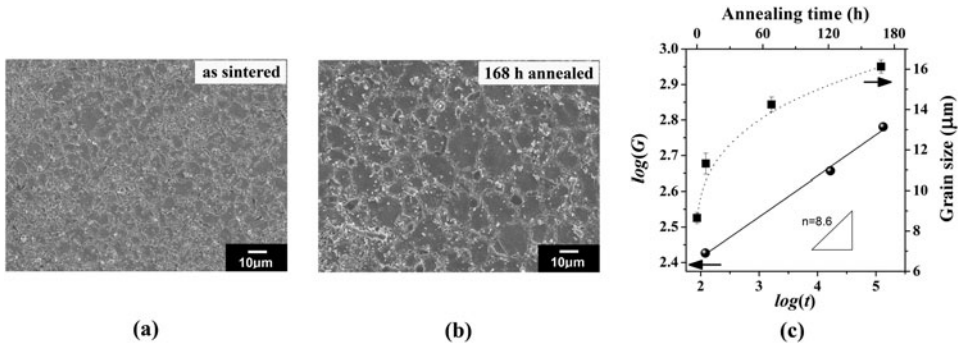


Figure 2. (a, b) SEM micrographs of the selected ceramics and (c) grain and $\log$ grain size vs. $\log$ annealing time.

was a significant change in grain size after annealing, the calculation indicates that the annealing produced a small grain growth rate.

Figure 3(a) shows the relative permittivity versus temperature of the as-sintered and annealed samples. For as sintered sample, the relative permittivity curve was quite broad and showed a maximum relative permittivity ($\epsilon_{r,\max}$) of 16,000 at the transition temperature (T_m). The values of relative permittivity for the as sintered sample were consistent with the values previously reported [4]. After annealing, a higher maximum relative permittivity and sharp permittivity curve were observed. The values of $\epsilon_{r,\max}$ as a function of annealing time are shown in Fig. 3(b). The $\epsilon_{r,\max}$ increases up to 24,300 for the 68 h sample then decreased to 22,300 for the 168 h sample. The improvement in the relative permittivity can be related to an enhancement in the density after annealing. Furthermore, a decrease in the heterogeneity of the chemical compositions and microstructure after annealing may be another reason for the enhancement of the dielectric constant. The loss tangent ($\tan\delta$) of the samples was found to be in a range of 0.01–0.05 (Fig. 3(a)). The high relative permittivity values with low $\tan\delta$ in the samples indicates that the ceramics have a potential for capacitor applications. Fig. 3(b) also shows a plot of T_m as a function of annealing time. The T_m slightly increased from 193.5°C for the as sintered samples to 197.8°C for the 168 h annealed sample. This may be due to the change in phase composition after annealing [4].

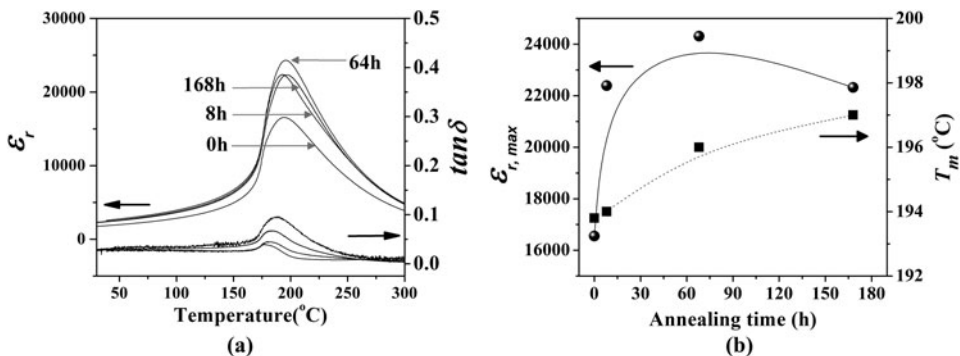


Figure 3. (a) Relative permittivity and loss tangent as a function of temperature and (b) maximum relative permittivity ($\epsilon_{r,\max}$) and T_m as a function of annealing time at 1 KHz.

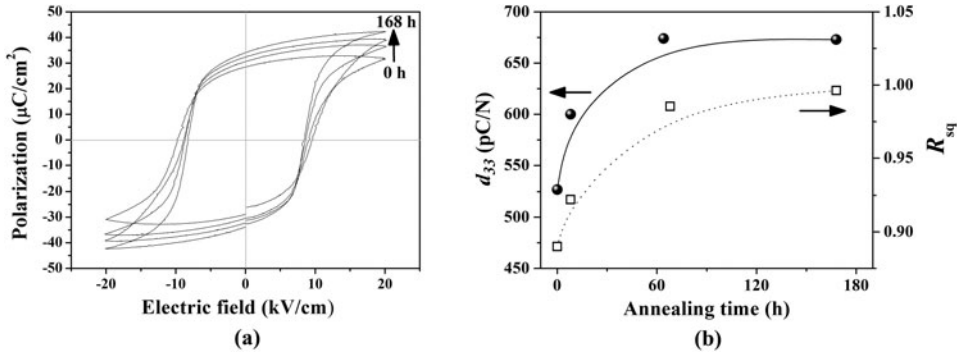


Figure 4. (a) Ferroelectric hysteresis loops and (b) values of d_{33} and R_{sq} versus annealing time of the samples.

The ferroelectric hysteresis loops at room temperature of the as-sintered and annealed samples are shown in Fig. 4(a). All samples show a square ferroelectric behavior. It seems that longer annealing times result in an increase in remanent polarization (P_r) with a decrease in coercive field (E_c). The value of P_r increased from $29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ for the as sintered samples to $34 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ for the 168 h sintered samples, while the value of E_c decrease from 9.8 kV/cm for the as sintered sample to 8.0 kV/cm for the 168 h sample. Previous studies have proposed that domains in larger grains are moved more easily, as compared to smaller grains which result in higher P_r values with lower E_c [10]. Therefore, the higher P_r values found with the lower E_c value that was observed in the annealed samples may be due to the increase in the grain size. Furthermore, the improvement in ferroelectric properties for the annealed samples may be also be due to the higher amount of rhombohedral phase which made the composition close to the MPB. To check the quantification of changes in the hysteresis behavior, the squareness of the hysteresis loop (R_{sq}) was calculated via the equation [11]:

$$R_{sq} = \frac{P_r}{P_s} + \frac{P_{1.1E_c}}{P_r} \quad (2)$$

where, P_s is the saturation polarization and $P_{1.1E_c}$ is the polarization at an electric field equal to 1.1 times of the coercive field. This parameter can be used to check the quantification of changes in the hysteresis behavior. The calculation of these results is shown in Fig. 4(b). The R_{sq} value increases from 0.88 for the as-sintered sample to 0.99 for the 168 h sample. This indicates an improvement in the quantification of the hysteresis loop for the ceramics after annealing.

The piezoelectric properties of the as-sintered and annealed ceramics were then investigated as a function of annealing time. Plots of the piezoelectric coefficient d_{33} as a function of annealing time are shown in Fig. 4(b). The value of d_{33} increased from 527 pC/N for the as-sintered samples to 674 pC/N for the 68 h annealed. It should be noted that the d_{33} value obtained from the as sintered samples is close to the value reported in the literature [12]. The improvement in the d_{33} value may be due to the relative composition between the rhombohedral and tetragonal phases in the annealed samples near the MPB composition. Furthermore, the lower E_c values observed from the annealed samples might enable easier poling [13]. Based on the dielectric and piezoelectric results, the optimum annealing time for improvement of the electrical properties in this work was found to be 68 h.

Conclusions

The post sinter annealing method was applied to PZT_{SrSb} ceramics to improve the electrical properties. The results found here indicate that 68 h was the optimum annealing time to obtain optimal dielectric and piezoelectric properties in these ceramics. The improvement in electrical properties was related to densification, phase composition change and chemical homogeneity of the studied samples.

Acknowledgments

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF), Faculty of Science Chiang Mai University and Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Lanna (RMUTL). The authors would like to thank Prof. Dr. Tawee Tunkasiri for his help in many facilities.

References

1. N. Mizutani, N. Wakiya, K. Shinozaki, and N. Ishizawa, *Mater. Res. Bull.* **30**, 1121–1131 (1995).
2. A. J. Moulson, and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, Chapman and Hall, New York, (1990).
3. K. Uchino, *Ferroelectric Devices*, Marcel Dekker, New York, (2000).
4. H. Zheng, I. M. Reaney, W. E. Lee, N. Jones, and H. Thomas, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1371–1375 (2001).
5. P. Kantha, N. Pisitpipathsin, W. Leenakul, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, Sirisoonthorn, and K. Pengpat, *Ferroelectric* **416**, 158–167 (2011).
6. G. Rujijanagul, S. Nabunmee, P. Jarupoom, and T. Tunkasiri, *Ferroelectric* **416**, 16–21 (2011).
7. S. Rhim, H. Bak, S. Hong, and O. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 3009–13 (2000).
8. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, and D. P. Cann, *J. Mater. Res.* **18**, 2882–2889 (2003).
9. M. C. Chaturvedi, S. Banerjee, and A. K. Jena, *Scripta Materialia*. **36**, 265–361 (1997).
10. I. Coondoo, and A. K. Jha, *Mater. Lett.* **63**, 48–50 (2010).
11. G. H. Haertling, and W. J. Zimmer, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **45**, 1084 (1966).
12. H. Zheng, I. M. Reaney, W. E. Lee, N. Jones, and H. Thomas, *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 2337–2344 (2002).
13. Q. Xu, X. Chen, W. Chen, S. Chen, B. Kim, and J. Lee, *Mater. Lett.* **59**, 2437–2441 (2005).

Dielectric properties of Ga₂O₃-doped barium iron niobate ceramics

Kachaporn Sanjoom^{1,3}, Kamonpan Pengpat^{1,2}, Sukum Eitssayeam^{1,2}, Tawee Tunkasiri^{1,2}, and Gobwute Rujijanagul^{*,1,2,3}

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

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

³ Thailand Center of Excellence in Physics, Commission on Higher Education, 328 Sri Ayutthaya Road, Bangkok 10400, Thailand

Received 17 April 2014, accepted 17 April 2014

Published online 26 May 2014

Keywords barium iron niobate, ceramics, dielectric properties, high-*k* materials

* Corresponding author: e-mail rujijanagul@yahoo.com, Phone: +66 5394 3376, Fax: +66 5335 7512

Ga-doped BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ (Ba(Fe_{1-x}Ga_x)_{0.5}Nb_{0.5}O₃) ceramics were fabricated and their properties were investigated. All ceramics showed perovskite structure with cubic symmetry and the solubility of Ga in BFN ceramics had a limit at $x = 0.2$. Examination of the dielectric spectra indicated that all ceramic samples presented high dielectric constants that were frequency dependent. The $x = 0.2$ ceramic showed a very high dielectric constant ($\epsilon_r > 240\,000$ at 1 kHz) while the $x = 0.4$ sample

exhibited high thermal stability of dielectric constant with low loss tangent from room temperature (RT) to 100 °C with $\epsilon_r > 28\,000$ (at 1 kHz) when compared to other samples. By using a complex impedance analysis technique, bulk grain, grain boundary, and electrode response were found to affect the dielectric behavior that could be related to the Maxwell–Wagner polarization mechanism

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction Recently, much attention has been paid to high dielectric materials as they play an important role in microelectronic applications. For capacitor applications, many investigators have tried to synthesize and study materials that exhibit very high dielectric constants [1–4] with the aims of enhancement of the dielectric performance and a reduction of size for electronic devices. BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ (BFN) is one of the important high dielectric materials that was first synthesized via solid-state reaction by Saha and Sinha [4] in 2002. BFN ceramics exhibit high dielectric constants ($\epsilon_r \sim 10^3$ – 10^5) covering a wide range of temperatures with a dielectric relaxor-like behavior [5]. The dielectric relaxor-like behavior of BFN ceramics has been explained by using the Maxwell–Wagner polarization mechanism [3, 6]. This mechanism has also been employed to explain the dielectric behavior of many high dielectric ceramics [7–11]. In many cases, Schottky barriers can form in ceramics that have heterogeneous conduction. This causes Maxwell–Wagner polarization which is due to a difference in the Fermi level between different conduction regions. For example, a Schottky barrier can form at insulating grain boundaries between semiconductive grains of many high dielectric ceramics [10]. Furthermore, the Schottky barrier can also form

at sample/electrode interfaces. In the case of metal–ceramic contacts, the Schottky barrier depends on many factors such as the type of metal electrodes and the sample treatment [11, 12]. In some case barriers can be related to interfacial bonding, surface defects, oxygen adsorption, and contamination [11].

Since BFN ceramics show many interesting electrical properties, many processing methods for production of BFN powders and ceramics have been proposed such as modified solid-state reaction [13], sol–gel [14], and microwave techniques [15]. To improve the dielectric properties, solid-solutions between BFN and other materials, such as (1– x)BFN– x SrTiO₃ and (1– x)BFN– x BaTiO₃, have been formed and reported [16, 17]. The effects of doping, such as A-site doping using La and Na as dopants, on the dielectric properties of BFN have also been investigated [18, 19]. However, the dielectric response of B-site-doped BFN has not been widely studied. In the present work, we report on dielectric properties of B-site doped BFN ceramics. Ba(Fe_{1-x}Ga_x)_{0.5}Nb_{0.5}O₃ (BFGN) ceramics of composition $0.0 \leq x \leq 0.4$ were fabricated for the first time, to our knowledge. Very high dielectric constants were observed for some concentrations of doping. The high dielectric results were related to the Maxwell–Wagner polarization mechanism.

2 Experimental procedure $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BFGN) ceramics, where $x = 0, 0.2$, and 0.4 , were prepared by a solid-state reaction process using starting materials of BaCO_3 (98.5%), Fe_2O_3 (99%), Ga_2O_3 (99.99%), and Nb_2O_5 (99.9%). Material powders with the right mole ratio were mixed by ball milling with zirconia media in ethanol for 24 h. The mixed slurries were dried and then calcined at 1250°C for 4 h with a heating/cooling rate of 5°C min^{-1} . The calcined powder was pressed into discs using polyvinyl alcohol as binder (3 wt%). The compacts were sintered at 1400°C for 4 h with a heating and cooling rate of 5°C min^{-1} . The phase formation was determined by XRD analysis. The density of the sintered discs was determined by using Archimedes' principle. The microstructure was examined by a scanning electron microscope (SEM). The sintered samples were polished to obtain parallel surfaces and coated with silver paste for electrical measurements. Electrical measurements were performed by using a LCR meter (Agilent E4980A).

3 Results and discussion Phase formation of the ceramic samples was analyzed by the XRD technique (Fig. 1). The XRD analysis revealed that all samples exhibited a perovskite phase. For the unmodified sample, the XRD data is consistent with the data of BFN [6]. Although there are conflicting reports [20, 21] for the crystal data of BFN ceramics, our XRD data (collected on a Rigaku MiNi Flex II with $\text{Cu K}\alpha$ radiation) matches with the International Centre for Diffraction Data (ICSD) file no. 01-089-2967. The symmetry of the samples was identified as cubic. The present result also agrees with the previous work for BFN prepared by the microwave technique [15]. However, pure perovskite phase was observed only for $x < 0.4$ samples. An extra XRD impurity peak was observed in the $x = 0.4$ sample and indexed by “*”, in Fig. 1. This second phase was identified as BaGa_2O_4 , according to ICSD file

no. 01-073-0276. The appearance of the second phase indicated that the solubility of Ga in BFN had a limit and composition fluctuations may occur in the $x > 0.2$ sample. The lattice parameter and unit-cell volume of the samples were calculated based on cubic symmetry (inset of Fig. 1). The lattice parameter and unit-cell volume decreased with increasing Ga concentration. Although there was an impurity phase observed for the $x = 0.4$ sample, the change in unit-cell volume indicated that Ga ions were introduced in the BFN lattices.

The microstructure of the samples was investigated by a scanning electron microscope (SEM). SEM micrographs of selected samples are displayed in Fig. 2. The average grain size values of the samples, as calculated using an intercept method, tended to decrease with Ga concentration (Fig. 2d). This indicated that the Ga doping inhibits grain growth. The plot of density as a function of Ga concentration is also shown in Fig. 2d. The $x = 0.4$ sample had a lower density value when compared with unmodified and $x = 0.2$ samples. It is clearly seen that the porosity levels evident in SEM micrographs of the pellet surfaces confirmed the results of measured density values, i.e. some pores occurred on the surface of the $x = 0.4$ sample (especially at grain boundaries) while unmodified and $x = 0.2$ samples are quite dense.

Chemical analysis was performed by energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis (EDS) on some selected grains. The SEM micrographs and their corresponding EDS mapping for the $x = 0.2$ and 0.4 samples are shown in Fig. 3 where the white spots in the EDS mapping indicate Ga. For the $x = 0.2$ sample, many white spots were located at the grain boundaries. This indicated that grain boundaries contained a higher concentration of Ga than that of the bulk grain. Similar evidence was observed for the $x = 0.4$ sample (Fig. 3c and d), but the bulk grains presented a higher number of white spots compared with the $x = 0.2$ sample. The structure and composition at grain boundaries for the doped samples are uncertain for this state, but grain boundaries should contain Ga compounds that may or may not be detected by XRD technique [22]. The formation of Ga

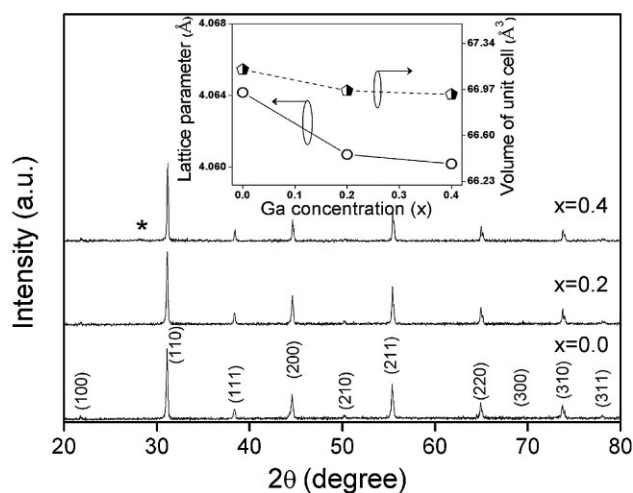


Figure 1 X-ray diffraction patterns of BFGN ceramics. Inset shows lattice parameter and unit-cell volume as a function of Ga concentration.

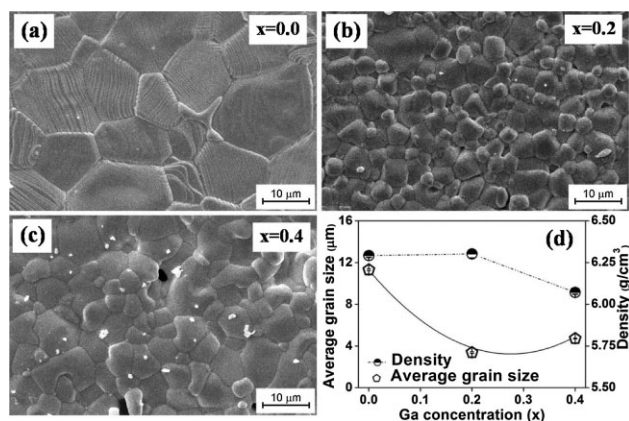


Figure 2 (a–c) Microstructure of the studied ceramics and (d) average grain size and density as a function of Ga concentration.

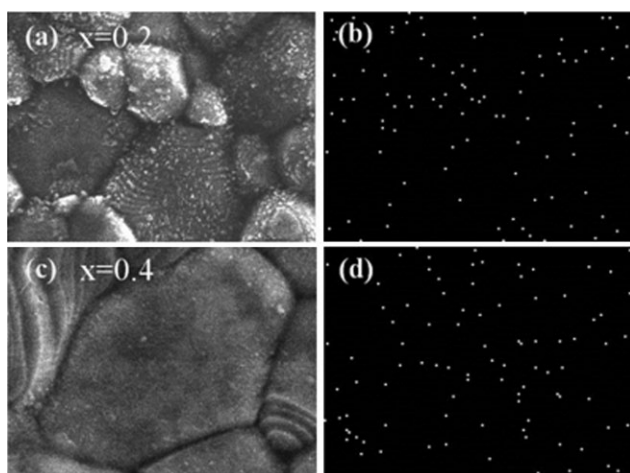


Figure 3 SEM micrographs and their corresponding EDS mappings for (a and b) $x=0.2$ and (c and d) $x=0.4$ ceramics.

compounds may produce more heterogeneous compositions and structures, especially for the $x=0.4$ samples.

Plots of dielectric constant as a function of temperature at various frequencies of the studied ceramics containing different Ga concentrations are shown in Fig. 4. All samples exhibited high dielectric constants that were frequency dependent. The dielectric curves of the unmodified and $x=0.2$ samples show peaks at high temperatures ($>230^{\circ}\text{C}$). For the $x=0.4$ sample, however, the dielectric constant–temperature curve could not reach its peak due to the limit of measurement. For the unmodified sample, the observed dielectric data agreed well with the data reported in previous works [5, 23]. For the $x=0.2$ sample, the dielectric constant–temperature curves exhibited very high dielectric constants with a dielectric peak of $>240\,000$ (at 330°C and at 1 kHz). This sample also showed a very strong dielectric–frequency dependence. For the composition $x=0.4$, however, the dielectric constant values are close to the

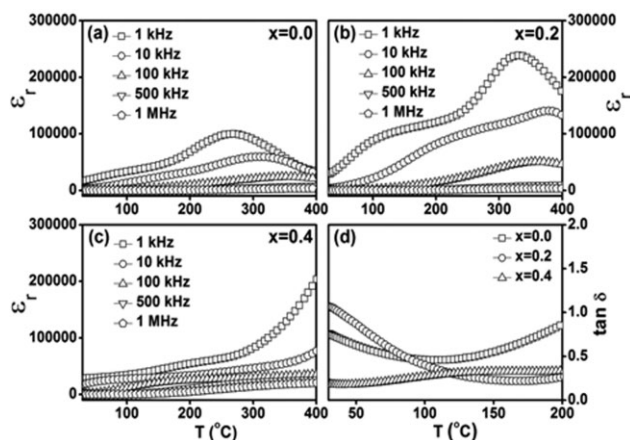


Figure 4 (a–c) Dielectric constant as a function of temperature for $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics and (d) $\tan \delta$ versus temperature at 1 kHz.

unmodified sample from RT to 350°C , and it shows a higher degree of thermal stability (from RT to 100°C). It should be noted that the dielectric constants for the $x=0.4$ sample were still high, i.e. ϵ_r values at 1 kHz were in the range of 28 000–34 000 from RT to 100°C , which is considered as high values for high dielectric materials [5]. Plots of $\tan \delta$ as a function of temperature at 1 kHz are also displayed in Fig. 4d. The plot of $\tan \delta$ for the $x=0.4$ sample exhibits a higher thermal stability as compared to the other samples (from RT to 100°C). The loss tangent values at 1 kHz for the $x=0.4$ sample were in the range 0.17–0.27 from RT to 100°C , while the previous work had values 0.96–4.29 over the same temperature range [24].

The dielectric constant versus frequency curves at RT for the studied samples are displayed in Fig. 5a. All curves present dielectric constant steps down from the high dielectric constants at lower frequency. It should be noted that dielectric curve for the $x=0.2$ sample shows the highest dielectric constants at frequencies ≤ 1 kHz. This may be due to an electrode effect in this sample after doping [14]. To check this possibility, a complex impedance spectroscopy technique was employed. Normally, complex impedance spectroscopy can be used to analyze many electrical properties such conductivity, dielectric properties, relaxation like behavior, etc. This technique is often used to identify bulk grains, grain boundary, and electrode responses that can be related to the Maxwell–Wagner polarization mechanism. Based on the work done by Li et al. [10, 11], the dielectric behavior of ceramics due to bulk grain, grain boundary and electrode responses can be determined by using three equivalent parallel resistance–capacitance circuits connecting in series, giving rise to three arcs in a Z' versus Z'' plot (Z^* plot). Figure 5b–d shows Z^* plots of the studied samples measured at different temperatures. For the unmodified sample, two arcs are noted for the -30 and 30°C curves (Fig. 5b). The small arc at high frequency could be associated with bulk grain response and the big arc at low frequency (with no intercept) could be associated with grain-boundary response [11]. The diameter of each high-frequency arc is quite small when compared to the arc at low frequency, suggesting that the resistance (bulk grain resistance, R_b) associated with the small arc is lower than that of the big arc (grain-boundary resistance, R_g). With increasing measurement temperature, the diameter of both arcs decrease. This indicates that R_b and R_g decrease with temperature. However, the high-frequency arc is not clearly seen at 200°C due to the limit of the frequency measurement. For the $x=0.2$ sample, the high-frequency arc is noted for the -30 and 30°C curves (Fig. 5c). This arc is assigned to be due to the bulk grain response. However, the high-frequency arc is not clearly seen for the 200°C curve. At intermediate frequencies, all curves show an arc that overlaps with the low-frequency arc (the bigger arc) in the Z^* plot. This intermediate-frequency arc should be associated with the grain-boundary response. Furthermore, each curve in the Z^* plot for the $x=0.2$ sample shows a bigger arc at low frequency. The bigger arc at low frequency for each curve

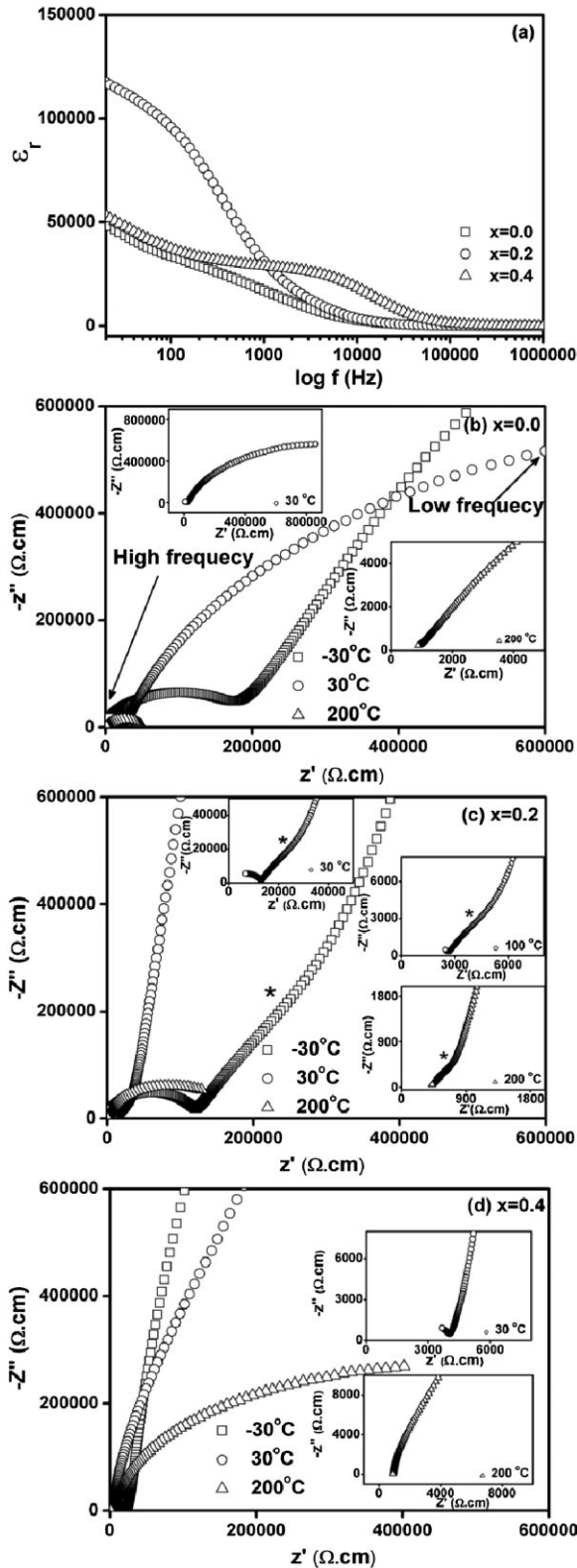


Figure 5 (a) Frequency dependence of ϵ_r of Ba(Fe_{1-x}Ga_x)_{0.5}Nb_{0.5}O₃ ceramics measured at room temperature and (b–d) Z^* plots of the ceramics measured at different temperatures. “*” indicates the intermediate-frequency arc. The insets magnify the Z^* plot for some temperatures.

therefore should be associated with the electrode response. For the $x = 0.4$ sample (Fig. 5d), low- and high-frequency arcs for -30 and 30°C curves are clearly noted except for the 200°C curve (it shows only one arc).

To have more information, data for the imaginary part of the impedance (Z'') and electric impedance modulus (M'') were analyzed following previous works [11, 25]. Plots of Z'' and M'' as a function of frequency at -30 , 30 , and 200°C are shown in Fig. 6. For the unmodified sample (Fig. 6a and b), it seems that each curve in Z'' and M'' plots shows two peaks (i.e. at high and low frequencies) except for the 200°C curve (it shows only one peak). It should be noted that each peak shifts to a higher frequency when the temperature increases. Considering the data of the equivalent Z^* plot (Fig. 5b), the peaks at low and high frequencies can be associated with grain-boundary and bulk grain responses, respectively. For the $x = 0.2$ sample, a bulk grain response peak is noted at high frequency (for the -30 and 30°C curves). However, the 30 and 200°C curves also show a shoulder at an intermediate frequency (Fig. 6c). This shoulder can be related to a grain-boundary response (see also Fig. 5c). Therefore, the low-frequency peak (such as observed in the 200°C curve) can be associated with the electrode response. For the M'' plot, it should be noted that the grain-boundary response peak is not clearly seen (Fig. 6d). For the $x = 0.4$ sample, the Z'' and M'' plots show only grain-boundary and bulk grain responses. No shoulder is clearly seen.

The activation energies for bulk grain, grain-boundary, and electrode conduction were calculated by using the relation $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ (where σ is conductivity and $\sigma = R^{-1}$) [26]. The Arrhenius plot of $\ln(1/R)$ versus $1/T$ gives the activation energy of each case using R values extracted from Z'' plots. Values of activation energy for bulk grain, grain-boundary, and electrode conduction are listed

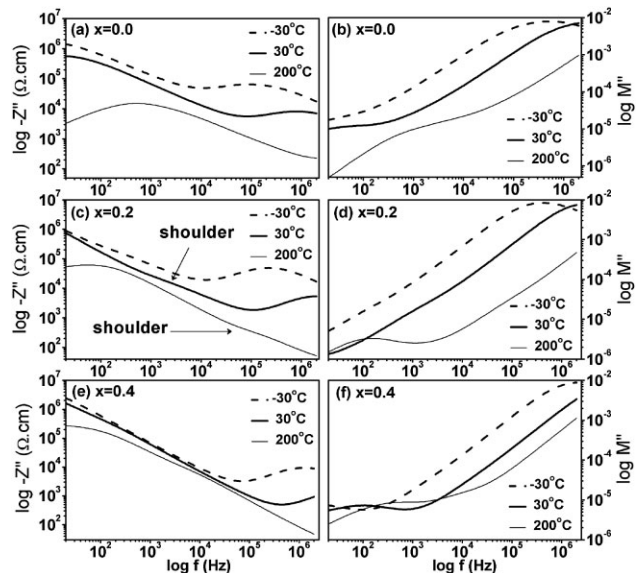


Figure 6 Z'' and M'' spectroscopic plots for Ba(Fe_{1-x}Ga_x)_{0.5}Nb_{0.5}O₃ ceramics at -30 , 30 , and 200°C .

Table 1 Activation energy of bulk grain, grain boundary, and electrode conduction.

x	activation energy (eV)		
	bulk grain	grain boundary	electrode
0.0	0.19	0.73	–
0.2	0.18	–	0.91
0.4	0.16	0.66	–

*Unable to determine.

in Table 1. The activation energy for the bulk grain is in the range of 0.16–0.19 eV. These values are close to the values reported in previous works for bulk grain conduction [27, 28], which relates to the polaron hopping mechanism due to the presence of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in the samples [29]. The activation energy for the grain boundary is in the range of 0.66–0.73 eV and these values agree with those obtained in previous works for the grain-boundary response [27]. The activation energy of electrode conduction is 0.91 eV. However, it could be calculated only for the $x=0.2$ sample. Previous work reported that the activation energy of electron conduction for an oxygen vacancy is in a range 0.8–1.0 eV [5, 30, 31]. Many authors have proposed that an oxygen vacancy has an effect on the dielectric constant at low frequency [5, 31]. In the present work, it is believed that the oxygen vacancy may also have a contribution for the electrode response in the $x=0.2$ sample. However, detail on the oxygen vacancy that affects electrode response is outside the scope of the current study.

Based on the obtained data, the dielectric behavior in the samples can be explained by the Maxwell–Wagner polarization mechanism due to the presence of heterogeneous conduction in the samples that can be associated with bulk grain, grain-boundary and electrode responses. The complex impedance spectroscopy technique was used to identify the three different responses. For the unmodified sample, bulk grain and grain-boundary responses were observed. Therefore, the high dielectric constant observed in this sample can be linked with bulk grain and grain-boundary responses. For the $x=0.2$ sample, however, the analysis indicated that three responses had contributed to the dielectric constant behavior where the electrode response showed a strong effect at low frequency. For the $x=0.4$ sample, bulk grain and grain-boundary responses were found to affect its dielectric behavior. In addition, the lower measured dielectric constants and the higher thermal stability observed in this case may be related to many factors such as impurity phase, composition fluctuation, and porosity (the $x=0.4$ sample exhibited lower density). Grain size is another factor that may affect the dielectric behavior in the studied samples. Many authors have proposed that the dielectric constant of BFN ceramics is proportional to their grain size [32, 33]. However, in the present work, the grain size was found to decrease for the doped samples but the dielectric constants for the doped samples were still high.

This suggested that grain size may have less contribution to the dielectric behavior in the present work. There are some other aspects that can contribute to electrical behavior in the samples, for example, the grains of the samples may consist of a grain core and a grain shell. Also, sample pellets may have a compositional gradient. Further work is required to check and understand the effect of these contributions in more detail.

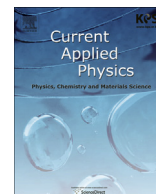
4 Conclusions The effects of Ga doping on the properties of BFN were investigated. The solubility limit of Ga in BFN was observed at $x=0.2$. Ga doping suppressed grain growth and the $x=0.4$ sample exhibited a lower density. All ceramics showed high dielectric constants while the $x=0.2$ sample showed a very high dielectric constant. The $x=0.4$ sample exhibited better thermal stability of the dielectric constant (from RT to 100 °C) than that of other samples. By using an impedance spectroscopy analysis technique, the dielectric constant behavior could be explained by the Maxwell–Wagner polarization mechanism associated with bulk grain, grain-boundary and electrode responses. The results indicated that the high dielectric constants in unmodified and $x=0.4$ samples were related to bulk grains and grain-boundary responses. For the $x=0.2$ sample, however, the very high dielectric constants were related to bulk grain, grain-boundary, and electrode responses where the electrode response showed a strong effect at low frequency.

Acknowledgements This work was supported by the Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP), The Thailand Research Fund (TRF) and the Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University.

References

- [1] K. Prasad, K. P. Chandra, S. Bhagat, S. N. Choudhary, and A. R. Kulkarni, *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 190 (2010).
- [2] F. M. Li, B. C. Bayer, S. Hofmann, S. P. Speakman, C. Ducati, W. I. Milne, and A. J. Flewitt, *Phys. Status Solidi B* **250**, 957 (2013).
- [3] I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.* **93**, 4130 (2003).
- [4] S. Saha and T. P. Sinha, *Phys. Rev. B* **65**, 134103 (2002).
- [5] Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, and X. Q. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 022904 (2007).
- [6] U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, *Curr. Appl. Phys.* **10**, 21 (2010).
- [7] C. C. Wang and S. X. Dou, *Solid. State Commun.* **149**, 2017 (2009).
- [8] G. Catalan, D. O'Neill, R. M. Bowman, and J. M. Gregg, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3078 (2000).
- [9] S. Krohns and P. Lunkenheimer, *J. Appl. Phys.* **103**, 084107 (2008).
- [10] M. Li, D. C. Sinclair, and A. R. West, *J. Appl. Phys.* **109**, 084106 (2011).
- [11] M. Li, A. Feteira, and D. C. Sinclair, *J. Appl. Phys.* **105**, 114109 (2009).
- [12] W. Li and R. W. Schwartz, *Phys. Rev. B* **75**, 012104 (2007).

- [13] N. Tawichai, W. Sittiyot, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri, and G. Rujijanagul, *Ceram. Int.* **38S**, S121 (2012).
- [14] C. Y. Chung, Y. H. Changa, G. J. Chen, and Y. L. Chai, *J. Cryst. Growth.* **284**, 100 (2005).
- [15] N. Charoenthai, R. Traiphol, and G. Rujijanagul, *Mater. Lett.* **62**, 4446 (2008).
- [16] N. K. Singh, P. Kumar, and R. Rai, *J. Alloys. Compd.* **509**, 2957 (2011).
- [17] H. Yang, Y. Yang, Y. Lin, J. Zhu, and F. Wang, *Ceram. Int.* **38**, 1745 (2012).
- [18] C. Y. Chung, Y. H. Chang, and G. J. Chen, *J. Appl. Phys.* **96**, 6694 (2004).
- [19] K. F. Liao, Y. S. Chang, Y. L. Chai, Y. Y. Tsai, and H. L. Chen, *Mater. Sci. Eng. B* **172**, 300 (2010).
- [20] N. Rama, J. B. Philipp, M. Opel, K. Chandrasekaran, R. Gross, and M. S. RamachandraRao, *J. Appl. Phys.* **95**, 7528 (2004).
- [21] S. Saha and T. P. Sinha, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 249 (2002).
- [22] C. Puchmark, S. Jiansirisomboon, G. Rujijanagul, T. P. Comyn, J. Y. He, and S. J. Milne, *Mater. Res. Bull.* **42**, 1269 (2007).
- [23] S. Eitssayeam, U. Intatha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, K. J. D. MacKenzie, and T. Tunkasiri, *Curr. Appl. Phys.* **9**, 993 (2009).
- [24] P. Kantha, N. Pisitpipathsir, K. Pengpat, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, R. Gua, and A. S. Bhalla, *Mater. Res. Bull.* **47**, 2867 (2012).
- [25] D. C. Sinclair and A. R. West, *J. Appl. Phys.* **66**, 3850 (1989).
- [26] F. D. Morrison, D. C. Sinclair, and A. R. West, *J. Appl. Phys.* **86**, 6355 (1999).
- [27] A. Feteira, D. C. Sinclair, and M. T. Lanagan, *J. Appl. Phys.* **101**, 064110 (2007).
- [28] M. Li, A. Feteira, and D. C. Sinclair, *J. Appl. Phys.* **98**, 084101 (2005).
- [29] W. Xia, C. C. Wang, P. Liu, J. L. Ye, and W. Ni, *Curr. Appl. Phys.* **13**, 1743 (2013).
- [30] S. Ke, H. Fan, and H. Huang, *J. Electroceram.* **22**, 252 (2009).
- [31] Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, and L. Li, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 192905 (2007).
- [32] D. D. Shah, P. K. Mehta, M. S. Desai, and C. J. Panchal, *J. Alloys Compd.* **509**, 1800 (2011).
- [33] P. K. Patel, K. L. Yadav, H. Singh, and A. K. Yadav, *J. Alloys Compd.* **591**, 224 (2014).



Dielectric and impedance measurements on $(1-x)\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_{3-x}\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics



Thanatep Phatungthane^a, Gobwute Rujijanagul^{a,*}, Kamonpan Pengpat^a,
Sukum Eitssayeam^a, Tawee Tunkasiri^a, Luiz F. Cotica^{b,c}, Ruyan Guo^c, Amar S. Bhalla^c

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

^b Department of Physics, State University of Maringá, Maringá 87020-900, Brazil

^c Department of Electrical and Computer Engineering, University of Texas at San Antonio, TX 78249, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 July 2014

Received in revised form

18 September 2014

Accepted 28 September 2014

Available online 17 October 2014

Keywords:

$\text{BaFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$

Ceramics

Perovskite

Giant dielectric constant

Impedance spectroscopy

ABSTRACT

In this work, $((1-x)\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3)$, $((1-x)\text{BFT}-x\text{BZT})$ ceramics with $x = 0.00-0.12$ were synthesized by the solid-state reaction method. X-ray diffraction data revealed that both the powders and ceramics were of a pure-phase cubic perovskite structure. All ceramics showed large dielectric constants. For the $x = 0.12$ sample, a very high dielectric constant ($>20,600$) was observed. A lowering in the dielectric loss compared to pure BFT ceramics was observed with the BZT addition. The impedance measurements indicated that BZT has a strong effect on the bulk grain and grain boundary resistance of BFT ceramics. These results are in agreement with the measured dielectric properties. Based on dielectric and impedance results, $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$ ceramics could be of great interest for high performance dielectric materials applications due their giant dielectric constant behavior.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

High dielectric constant materials with complex perovskites structure of $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ have been extensively developed due to their potential for capacitor applications [1,2]. The Fe-containing complex perovskites $\text{A}(\text{Fe}_{0.5}\text{B}_{0.5})\text{O}_3$ with $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$; $\text{B} = \text{Nb}, \text{Ta}$, and Sb are interesting materials which have been shown to exhibit anomalously large dielectric behavior [3–8]. In particular, one interesting high dielectric constant ceramic is $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (BFT). BFT was first synthesized by Galasso et al. [9,10]. Jung et al. [11] have confirmed that BFT has cubic perovskite structure at room temperature. The dielectric properties of BFT ceramics were reported by Wang et al. [12]. BFT ceramics have high dielectric constants on the order of 10^3-10^5 over wide temperature and frequency range. The high dielectric behavior has been interpreted in terms of the Maxwell–Wagner mechanism [5,12]. BFT also exhibits a dielectric relaxation behavior, similar to other high dielectric constant materials such as $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Ca}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, and $\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ [13–15]. Wang et al. [16] have reported that the dielectric properties of BFT could be

improved by doping with Al_2O_3 . However, solid solutions between BFT and other materials have not been widely investigated. Recently, a family of microwave ceramics materials has been extensively developed due to their potential for resonator applications. $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BZT) is one such interesting microwave material due to its very low dielectric loss and good temperature stability. To our knowledge, the solid solution of BFT and BZT has not yet been fabricated. In this work, we studied the effects of BZT addition on the dielectric properties of BFT ceramics. In this way, $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$ powders were synthesized via solid-state reaction method and temperature and frequency dependent dielectric and impedance measurements were conducted to investigate the improvement of dielectric properties with BZT addition.

2. Experimental procedures

In the present work, $(1-x)\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, ($x = 0.00, 0.04, 0.08$ and 0.12) ceramics were prepared using a solid-state reaction technique. High purity raw powders of BaCO_3 ($\geq 98.5\%$, Aldrich), Fe_2O_3 (99.0% , Aldrich), Ta_2O_5 (99.0% , Aldrich) and ZnO (99.9% , Aldrich) were mixed together according to the stoichiometric chemical $(1-x)\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. The raw powders were mixed in an ethanol medium with yttria stabilized zirconia grinding balls for 24 h. The obtained product was

* Corresponding author.

E-mail address: rujijanagul@yahoo.com (T. Phatungthane).

then dried at 383 K for 12 h. The dried powders were then calcined at a temperature of 1523 K, for 6 h with a heating rate of 373 K/h and cooling rate of 573 K/h. The calcined powders were then mixed with 3wt% polyvinyl alcohol (PVA) and pressed into disc compact shapes with a diameter of 1.00 cm. The green pellets were sintered at a temperature of 1723 K for 4 h with the same calcinations rates. The phase formation was then verified by the X-ray diffraction technique (XRD). Microstructures were examined using a scanning electron microscope (SEM). To investigate the electrical properties, the sintered ceramic pellets were painted with silver paste on both sides and fired at 923 K for 15 min. The dielectric and impedance

characteristics were evaluated using an HP 4284A LCR meter. The measurements were carried out in a constant heating/cooling rate of 2 K/min by using a cryostat (Sumitomo cryogenics) and a Lake Shore 331 temperature controller.

3. Results and discussion

Fig. 1(a) shows the XRD patterns of the $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$ powders. XRD analysis revealed that single perovskite phase was obtained in all powder samples. The XRD patterns of the ceramic samples are illustrated in Fig. 1(b). The XRD result indicates that the samples exhibited pure perovskite structures with cubic symmetry. This result agrees with the works done by Galasso et al. [9,10], Jung et al. [11], Wang et al. [12] and also corresponding to ICSD file no. 01-089-2966. Unit-cell volume of the samples calculated based on cubic symmetry was found to be slightly increased from $66.84 \text{ \AA}^3$ ($a = 4.058 \text{ \AA}$) for the $x = 0.00$ sample to $67.47 \text{ \AA}^3$ ($a = 4.066 \text{ \AA}$) for the $x = 0.12$ sample (Fig. 1(c)). The unit-cell volume value of the BFT sample corresponds to the work done by Dutta et al. [17], where BFT ceramics in their work had been reported with unit-cell volume of $66.78 \text{ \AA}^3$ ($a = 4.057 \text{ \AA}$). The change in unit-cell volume indicated that crystal structure of the solid solution was distorted from the pure BFT crystal.

Fig. 2 displays SEM micrographs of two selected ceramic surfaces. All ceramic samples exhibited a quite dense microstructure. The microstructural investigation showed that BZT addition produced a decrease in grain size. Fig. 3 shows the average grain size of the ceramics as a function of BZT concentration. Average values of

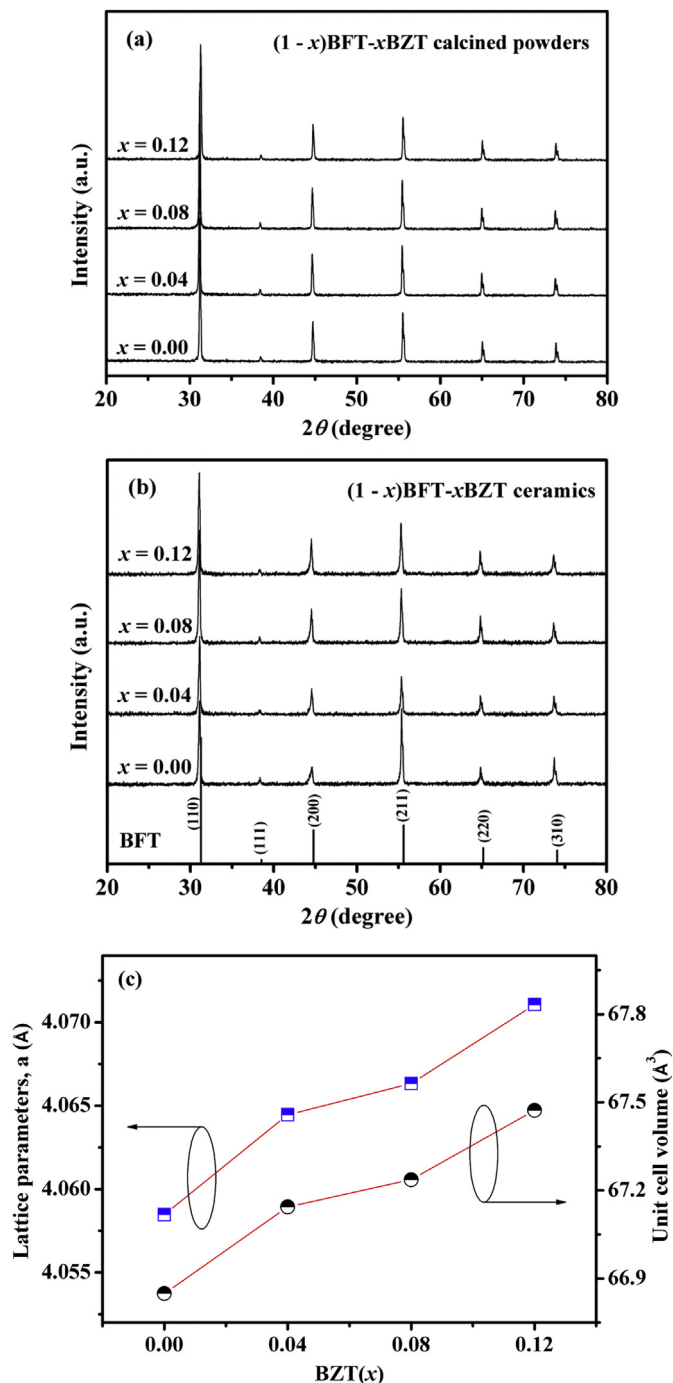


Fig. 1. XRD patterns of $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$ (a) powders and (b) ceramics. (c) Lattice parameter and unit cell volume vs. x calculated from the ceramics XRD patterns.

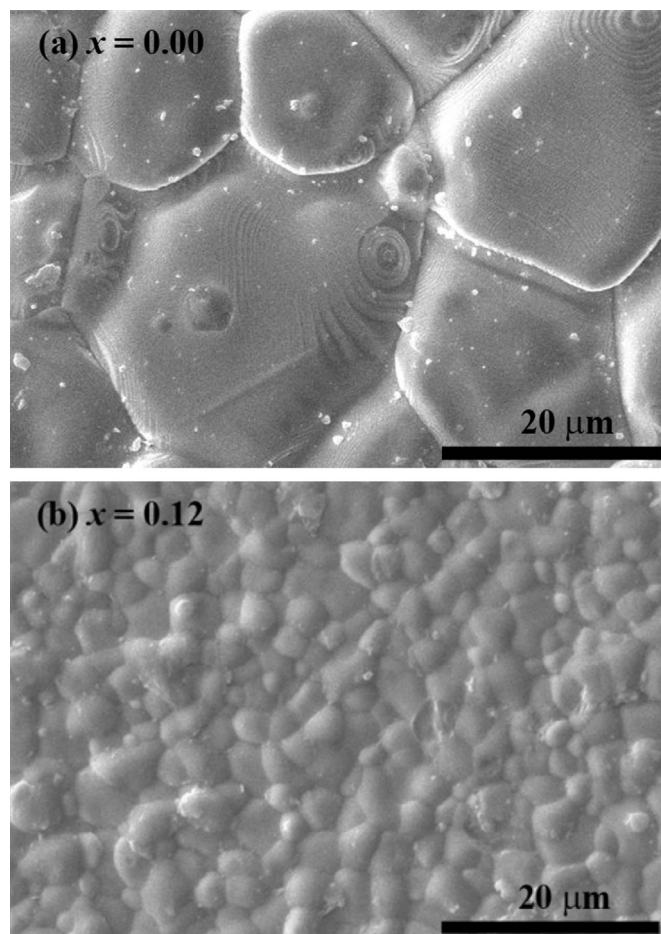


Fig. 2. SEM micrographs of (a) $x = 0.00$ and (b) $x = 0.12$ of $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$ ceramics.

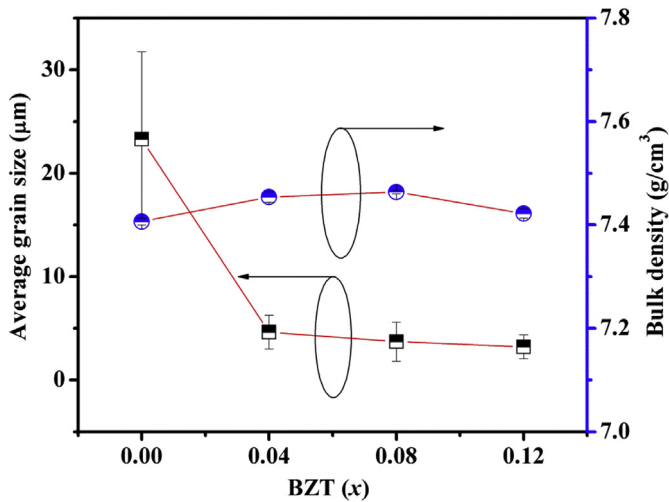


Fig. 3. Average grain size and bulk density of $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$ as a function of BZT concentration.

grain size, as determined from the linear intercept method, sharply decreased from $\sim 23.29 \mu\text{m}$ for the $x = 0.00$ ceramics to $\sim 4.70 \mu\text{m}$ for the $x = 0.04$ ceramics, but subsequently slightly decreased reaching $3.21 \mu\text{m}$ for the $x = 0.12$ ceramics. The reduction in grain size indicates that BZT adding inhibited grain growth for the studied ceramics. Similar behavior has been observed in other solid-solutions such as $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{--SrTiO}_3$ [18] and $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{--BaTiO}_3$ [19]. This may be due to the formation of a solid-solution which produces some stress. This generated stress can prevent grain boundary movement during the sintering and so result in the

reduction of grain size [20]. The density as a function of BZT concentration is also shown in Fig. 3. The density slightly changed with BZT concentration. However, highest density was observed for the $x = 0.08$ sample.

The dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) as a function of temperature at various frequencies are shown in Fig. 4. The ϵ_r -T curves for all samples presented a dielectric constant step with high values of dielectric constant over a wide range of temperatures, especially at low frequency. This behavior is similar to those reported in previous works in BFT and $\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics [12,15]. In our work, the samples exhibited strong dielectric-frequency dependence. However, at high frequencies the samples showed an increase in dielectric-temperature stability. Moreover, the ϵ_r values tended to increase with increasing BZT concentrations. It should be noted that the $x = 0.12$ sample showed the highest dielectric constant compared with the other samples ($\epsilon_r > 20,600$ for temperature $> 200 \text{ K}$ at 1 kHz).

Fig. 4 also shows the $\tan\delta$ values as a function of temperature at various BZT concentrations. The $\tan\delta$ presents a frequency-dependent characteristic. At low frequency, the peak of the $\tan\delta$ curve tended to decrease with BZT concentration. A shift of the $\tan\delta$ peak to a lower temperature was noted, especially for the 0.12 ceramics. This may be due to the Zn^{2+} from BZT produced more mixed valance state ions and defects such as oxygen vacancies in the samples which resulted in an easier transport of charge carriers under electric field and thermal activation processes. The shift of the $\tan\delta$ peak (especially for low frequencies) to a lower temperature consequently resulted in lower values of $\tan\delta$ at the higher temperature range. For example, the $x = 0.12$ sample showed a lower $\tan\delta$ value (at 1 kHz) than for the other studied ceramics ($\tan\delta \leq 0.09$ in the temperature range $287\text{--}361 \text{ K}$).

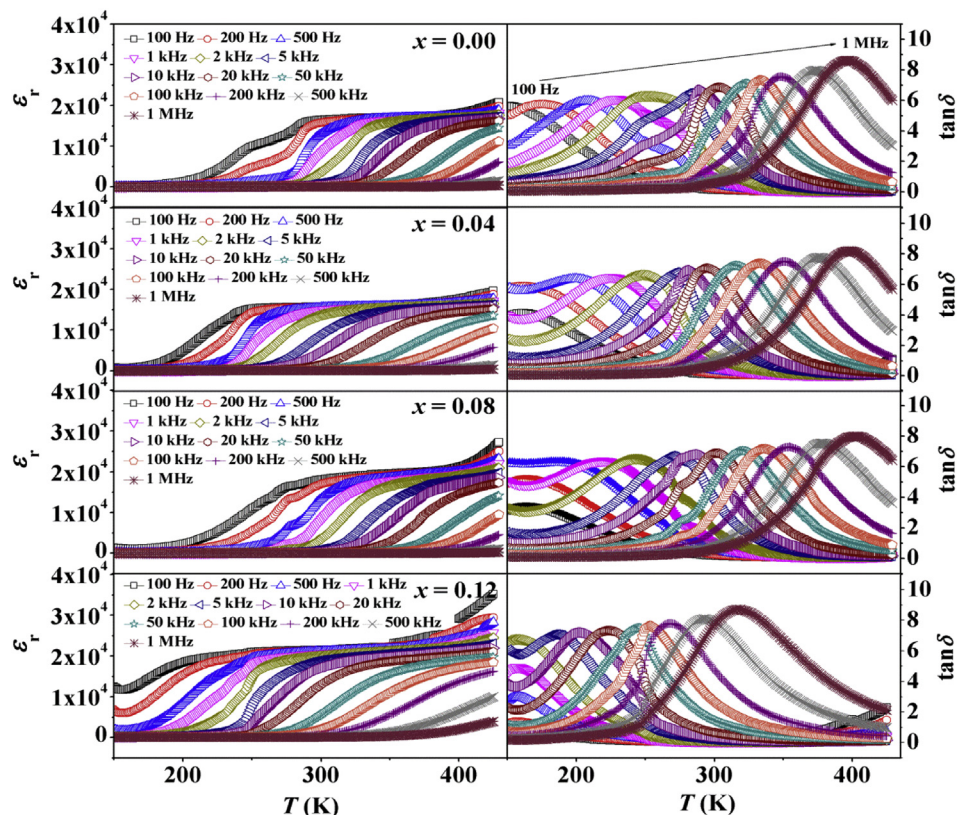


Fig. 4. Dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) as a function of frequency and temperature for $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$ ceramics.

Fig. 5 illustrates the dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) as a function of frequency at 295 K (near room temperature). The dielectric constant of all samples decreased with increasing frequency. A similar behavior was found by Wang et al. who studied the properties of BFT ceramics [12]. The ϵ_r at 1 kHz, increased from ~15,700 for the $x = 0.00$ ceramics to ~20,600 for the $x = 0.12$ ceramics (Inset of Fig. 5). The $\tan\delta$ peak shifts to higher frequencies when BZT concentration is increased with no significant changes in its amplitude. Also, at 1 kHz, the $\tan\delta$ value of all samples tended to decrease with increasing BZT concentrations (Inset of Fig. 5). At $x = 0.12$ a very low dielectric loss was obtained ($\tan\delta \sim 0.07$) when compared with a previous work where the BFT ceramics presented a $\tan\delta$ value higher than 0.6 at 1 kHz and near 295 K [12].

Additionally, it is noted from Fig. 5 that all the dielectric constants a function of frequency curves present a step type curve. This may be due to bulk grain and grain boundary effects in the studied samples [21]. To investigate this behavior, a complex impedance spectroscopy technique was employed. Selected complex impedance planes (Z^* plots) measured at different temperatures are illustrated in Fig. 6. Complex impedance spectroscopy is often used to analyze bulk grain and grain boundary responses in many ceramics which can be related to the Maxwell–Wagner mechanism. In many cases, Schottky barriers can form in ceramics which have heterogeneous conduction and causes Maxwell–Wagner polarization due to a difference in the Fermi level between different conduction regions [22–24]. Many previous works [24,25] have suggested that dielectric behavior of ceramics due to bulk grain, grain boundary, and electrode responses can be determined by using three equivalent parallel resistance-capacitance circuits connecting in series, giving rise to three arcs in the Z^* plot. In the present work, however, only two arcs were observed in the Z^* plot for all samples. At low and intermediate temperatures (such as at 275 and 295 K, respectively), the Z^* plots present a smaller arc in the high frequency region and bigger arc in the low frequency region. The high-frequency arc (small arc) can be associated with the electrical characteristic of the bulk grain. Meanwhile, the low-frequency arc can be attributed to the contributions from the grain boundary characteristic [25]. It should be noted that diameter of each high frequency arc is quite small when compared to the arc at low frequency, indicating that the resistance (bulk grain

resistance, R_b) associated with the small arc is lower than that of the big arc (grain boundary resistance, R_{gb}). The diameter of bulk grain arc decreased with increasing amount of BZT, indicating that R_b decreased with BZT. Furthermore, the diameter of both arcs decreased with increasing temperature. This implies that R_b and R_{gb} decrease with the temperature. At high temperatures (such as at 495 K), only the grain boundary semi-arc is presented in each curve for the Z^* plots due to the limit of the measured impedance spectroscopy frequency range [26]. In addition, the diameter of the grain boundary semi-arc increased with increasing x , indicating that R_{gb} increased with BZT concentration (Z^* plots for other temperatures are not shown here).

To further clarify the impedance processes taking place in $(1-x)$ BFT- x BZT ceramics the imaginary part of the impedance (Z'') and electric impedance modulus (M'') were analyzed based on previous works [27]. Fig. 7 displays selected plots of Z'' and M'' versus frequency at different temperatures. The peaks in Z'' and M'' plots can be correlated to the Z^* plots in Fig. 6, where the peak at low and high frequencies can be associated with grain boundary and bulk grain responses, respectively. The activation energies for bulk grain and grain boundary conduction were determined by using the equations [28]

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (1)$$

and

$$\sigma = R^{-1} \quad (2)$$

where σ is conductivity and R values were extracted from Z'' plots ($R = Z_{\max}/2$ and $Z_{\max}$ is value of Z'' at peak of Z'' plot) [29]. The Arrhenius plot of $\ln(1/R)$ versus $1/T$, gives the activation energies of bulk grain and grain boundary conduction. Values of activation energy for bulk grain and grain boundary conduction are listed in Table 1. The activation energies for the bulk grain were in 0.21–0.23 eV range. These values agree with the values reported in previous works for bulk grain conduction [25,30], which can be associated with the polaron hopping conduction mechanism [21]. The values of activation energy for the grain boundary were in 0.62–0.69 eV range. These values are close to the value obtained in the previous works for the grain boundary response [12,25].

Based on the impedance spectroscopy results, the strong dielectric constant-frequency dependence observed in the present work can be explained by the Maxwell–Wagner mechanism due to the samples being electrically heterogeneous which can be related to bulk grain and grain boundary characteristics. Furthermore, the higher dielectric constants for the higher BZT concentration samples may be due to the changes in the transport behavior after forming the solid solution that contributed to the decrease in R_b (increase in bulk grain conductivity). An alternative explanation for the higher dielectric constants may be related to the distortion of crystal structure after the incorporation of BZT in to the solid solution which gives rise to an enhancement of polarization. Density is a factor that often relates to the dielectric constant. However in the present work, the density slightly changed with x concentration and the highest density was found for the $x = 0.08$ ceramics while dielectric constant trended to increase with composition x . Therefore, density may have less contribution for the dielectric constant behavior in the present work. Grain size is also known to affect the dielectric constant for many high dielectric constant materials such as BFN. Many authors have reported that the dielectric constant of BFN ceramics is related to their grain size [31,32]. In the case of BFT, Dutta and Sinha [17] reported that BFT ceramics showed an average grain of 4.6 μm while Wang et al. reported that Al doped BFT ceramics had an average grain size less than 2.0 μm and also exhibited

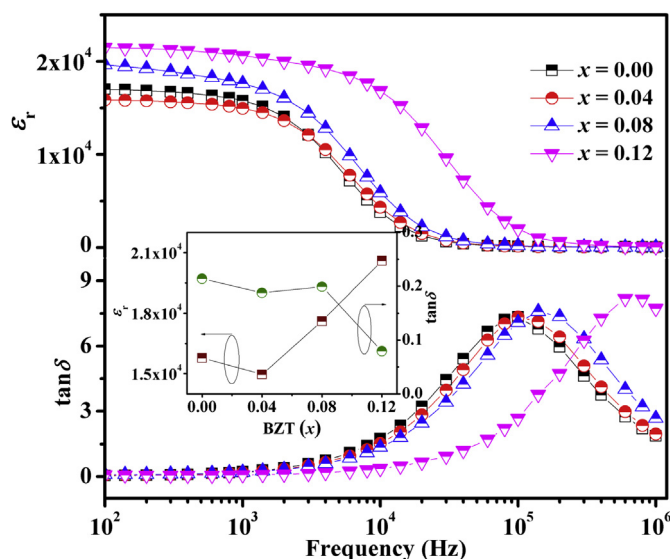


Fig. 5. Dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) as a function of frequency for $(1-x)$ BFT- x BZT ceramics. (Inset: ϵ_r and $\tan\delta$ vs. x at 1 kHz).

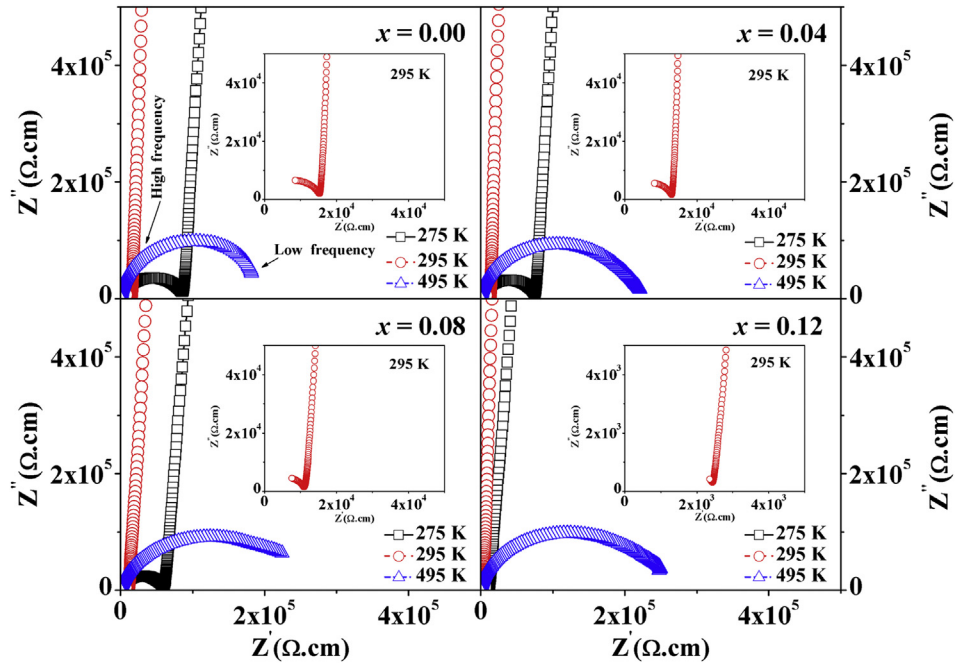


Fig. 6. Z^* plots of $(1-x)$ BFT- x BZT ceramics measured at different temperatures.

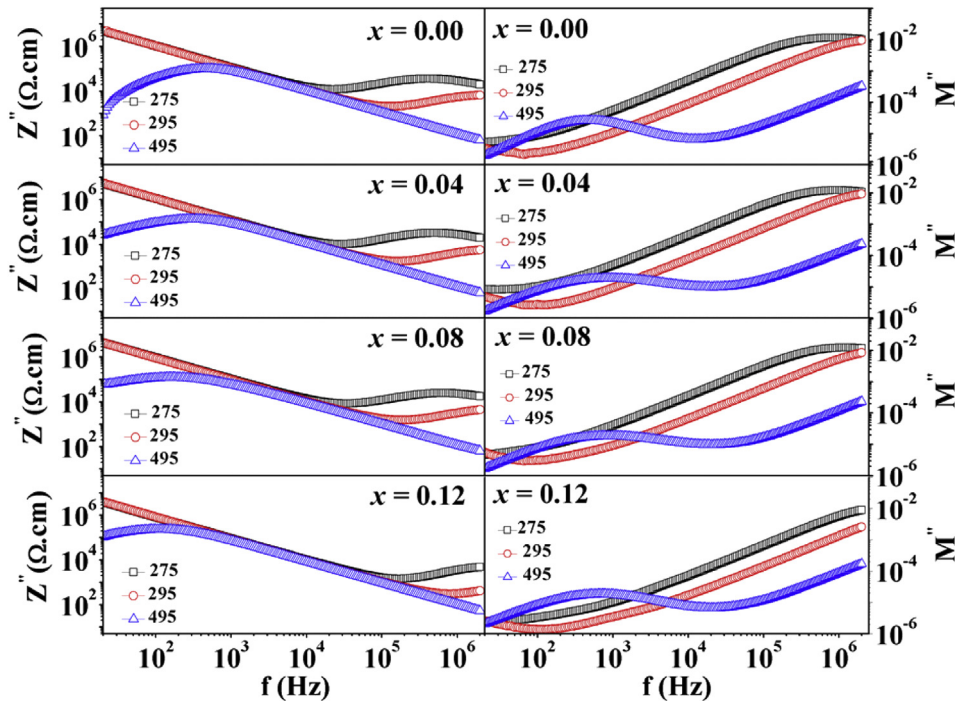


Fig. 7. Z'' and M'' spectroscopic plots for $(1-x)$ BFT- x BZT ceramics measured at different temperatures.

lower dielectric constant than pure BFT [16]. However, there is no systematic works to study the grain size effect on the dielectric behavior of BFT and it should be investigated in a further work.

4. Conclusions

The $((1-x)\text{BaFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3-x\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3)$, $((1-x)\text{BFT}-x\text{BZT})$ ceramics have been successfully prepared by a solid state reaction method. The microstructure and phase formation of the prepared

$((1-x)\text{BFT}-x\text{BZT})$ powders and ceramics were characterized by XRD and SEM. XRD analysis revealed that single perovskite phase was obtained in all ceramic samples. The average grain size decreased with increasing BZT concentrations. The dielectric and impedance properties of ceramics were investigated. The $(1-x)$ BFT- x BZT ceramics exhibited a strong dielectric-frequency dispersion. Furthermore, addition of BZT was found to enhance the dielectric constant as well as reduce the dielectric loss value. Finally, the complex impedance plane results indicated that the dielectric-

Table 1

Activation energies of bulk grain and grain boundary conduction of $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$ ceramics.

x	Activation energy (eV)	
	Bulk grain	Grain boundary
0.00	0.23	0.69
0.04	0.23	0.69
0.08	0.23	0.68
0.12	0.21	0.62

frequency dependence was due to the electrically heterogeneous behavior of $(1-x)\text{BFT}-x\text{BZT}$ ceramics and the strong effect of BZT on grain and grain boundary resistance of the ceramics. Based on these results, this system is interesting for high performance dielectric materials applications. Also, it would be interesting to form solid solutions between BZT and other high dielectric constant materials to develop new high performance dielectric materials compositions.

Acknowledgments

This work was supported by The Royal Golden Jubilee Ph.D. Program, The Thailand Research Fund (TRF, BRG5680002), The National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University. RYG and AB acknowledge the support of NSF (ECCS 1002380 and INAMM 0844081).

References

- [1] R.R. Vedantam, V. Subramanian, V. Sivasubramanian, V.R.K. Murthy, Low frequency dielectric studies on $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, *Mater. Sci. Eng. B* 113 (2004) 136–142.
- [2] O. Raymond, R. Font, N.S. Almodovar, J. Portelles, J.M. Siqueiros, Frequency-temperature response of ferroelectromagnetic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics obtained by different precursors. Part I. Structural and thermo-electrical characterization, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 084107.
- [3] I.M. Reaney, J. Petzelt, V.V. Voitsekhovskii, F. Chu, N. Setter, B site order and infrared reflectivity in $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ complex perovskite ceramics, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2086–2092.
- [4] K. Prasad, K.P. Chandra, S. Bhagat, S.N. Choudhary, A.R. Kulkarni, Structural and electrical properties of lead-free perovskite $\text{Ba}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 190–196.
- [5] I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A.S. Bogatin, M.A. Malitskaya, L. Jastrabik, High dielectric permittivity in $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ nonferroelectric perovskite ceramics ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{B} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$), *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 4130–4136.
- [6] C.Y. Chung, Y.H. Chang, G.J. Chen, Effects of lanthanum doping on the dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramic, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 6624–6628.
- [7] S. Ke, P. Lin, H. Fan, H. Huang, X. Zeng, Variable-range-hopping conductivity in high-k $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 104106.
- [8] M. Ganguly, S. Parida, E. Sinha, S.K. Rout, A.K. Simanshu, A. Hussain, I.W. Kim, Structural, dielectric and electrical properties of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramic prepared by solid-state reaction technique, *Mater. Chem. Phys.* 131 (2011) 535–539.
- [9] F. Galasso, L. Katz, R. Ward, Substitution in the octahedrally coordinated cation positions in compounds of the perovskite type, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 820–823.
- [10] F. Galasso, W. Darby, Ordering of the octahedrally coordinated cation position in the perovskite structure, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 131–132.
- [11] W.H. Jung, J.H. Lee, J.H. Sohn, H.D. Nam, S.H. Cho, Dielectric loss anomaly in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics, *Mater. Lett.* 56 (2002) 334–338.
- [12] Z. Wang, X.M. Chen, L. Ni, Y.Y. Liu, X.Q. Liu, Dielectric relaxations in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ giant dielectric constant ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 102905.
- [13] S. Saha, T.P. Sinha, Low-temperature scaling behavior of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 134103.
- [14] Y.Y. Liu, X.M. Chen, X.Q. Liu, L. Li, Dielectric relaxations in $\text{Ca}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ complex perovskite ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 262904.
- [15] Y.Y. Liu, X.M. Chen, X.Q. Liu, L. Li, Giant dielectric response and relaxor behaviors induced by charge and defect ordering in $\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 192905.
- [16] Z. Wang, X.M. Chen, X.Q. Liu, $\text{Ba}[(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_{0.5}\text{Ta}_{0.5}]\text{O}_3$ ceramics with extended giant dielectric constant step and reduced dielectric loss, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 034114.
- [17] A. Dutta, T.P. Sinha, Structural and dielectric properties of $\text{A}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ [$\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$], *Mat. Res. Bull.* 46 (2011) 518–524.
- [18] N.K. Singh, P. Kumar, R. Rai, Study of structural, dielectric and electrical behavior of $(1-x)\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3-x\text{SrTiO}_3$ ceramics, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 2957–2963.
- [19] H. Yang, Y. Yang, Y. Lin, J. Zhu, F. Wang, Preparation and electrical properties of $(1-x)\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$ ceramics, *Ceram. Inter.* 38 (2012) 1745–1749.
- [20] J.C. Shaw, K.S. Liu, I.N. Lin, Phase boundary of an LMN-PZ-PT three-component system, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 5534–5539.
- [21] C.Y. Chung, Y.H. Chang, G.J. Chen, Y.L. Chai, Preparation, structure and ferroelectric properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ powders by sol-gel method, *J. Cryst. Growth* 284 (2005) 100–107.
- [22] U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, T. Tunkasiri, Impedance study of giant dielectric permittivity in $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite ceramic, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 21–25.
- [23] M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, Relaxor ferroelectric-like high effective permittivity in leaky dielectrics/oxide semiconductors induced by electrode effects: a case study of CuO ceramics, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 114109.
- [24] M. Li, D.C. Sinclair, A.R. West, Extrinsic origins of the apparent relaxorlike behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at high temperatures: a cautionary tale, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 084106.
- [25] M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, Origin of the high permittivity in $(\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ ceramics, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 084101.
- [26] B.R. Murias, M.S. Andujar, J. Rivas, M.A.S. Rodriguez, Influence of high levels of Nb and Ti doping on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ type of compounds, *Mater. Chem. Phys.* 120 (2010) 576–581.
- [27] D.C. Sinclair, A.R. West, Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO_3 showing positive temperature coefficient of resistance, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 3850–3856.
- [28] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West, Electrical and structural characteristics of lanthanum-doped barium titanate ceramics, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 6355–6366.
- [29] M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, A.R. West, Influence of Mn doping on the semiconducting properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 232903.
- [30] A. Feteira, D.C. Sinclair, M.T. Lanagan, Structural and electrical characterization of CeAlO_3 ceramics, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 064110.
- [31] D.D. Shah, P.K. Mehta, M.S. Desai, C.J. Panchal, Origin of giant dielectric constant in $\text{Ba}[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]\text{O}_3$, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 1800–1808.
- [32] P.K. Patel, K.L. Yadav, H. Singh, A.K. Yadav, Origin of giant dielectric constant and magnetodielectric study in $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ nanoceramics, *J. Alloys Compd.* 591 (2014) 224–229.

Microstructure and dielectric properties of $(1-x)\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{3-x}\text{BaTiO}_3$ ceramics

Thanatep Phatungthane, Gobwute Rujijanagul*

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

Received 10 September 2014; received in revised form 22 October 2014; accepted 23 October 2014

Available online 31 October 2014

Abstract

$(1-x)\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{3-x}\text{BaTiO}_3$ ((1- x)SFN- x BT) powders with $x=0.00$ – 0.50 were synthesized via a molten-salt synthesis process. All $x < 0.50$ calcined powders exhibited pure phase perovskite after a relatively low calcination temperature of 800°C . Ceramics of (1- x)SFN- x BT were then fabricated from the calcined powders. Increasing BT inhibited grain growth, but produced an improvement in dielectric constant. Very high dielectric constants ($\epsilon_r \sim 2.96 \times 10^5$ at 1 kHz and 351°C) were recorded for the $x=0.25$ ceramics. All ceramics displayed a strong frequency dependent dielectric, especially for the $x=0.25$ ceramics. The dielectric constant behaviour of the studied ceramics was related to the Maxwell-Wagner polarization mechanism. In addition, the $x=0.25$ ceramics exhibited a very high relative dielectric tunability ($n_r \sim 76\%$) at room temperature.

© 2014 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; Molten salt; Ceramics; Dielectric properties; Impedance spectroscopy

1. Introduction

Giant dielectric constant materials with perovskite structure of $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ have been extensively investigated due to their potential for electronic applications such as sensors and multilayer-capacitors [1–3]. Furthermore, the materials may be of use as a component of some composites for some electromagnetic wave shielding or absorbing applications [4,5]. Among these materials, $\text{A}(\text{Fe}_{0.5}\text{B}_{0.5})\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{B}=\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$) shows high or very high dielectric constants over a wide temperature range [2,3]. $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (SFN) is one of such interesting dielectric materials due to its high dielectric constant. The dielectric properties of SFN ceramics have been reported by many authors [3,6,7]. High dielectric constants of the order of $\sim 10^3$ – 10^4 over a wide temperature range have been reported [3,6]. SFN also exhibits a strong frequency dispersion of dielectric constant, similar to other giant

dielectric materials such as $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ and $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ [8,9]. The magnetic properties of SFN at low temperatures (lower than 100 K) were reported by Tezuka et al. [10]. The high dielectric constant and frequency dispersion in SFN ceramics and other high dielectric materials can be explained in term of Maxwell-Wagner polarization [6,11–14]. Since SFN ceramics show many interesting properties, research on improving the properties for this material is still interesting.

BaTiO_3 (BT) is a well known ferroelectric and dielectric material which is frequently used in several types of electrical devices, such as sensors and multilayer capacitors [15–19]. BT crystal has tetragonal symmetry at room temperature. The phase transition temperature from ferroelectric (tetragonal) to paraelectric (cubic) phase of this material is around 120 – 130°C . Many reports have focused on modified BT or solid solutions consisting of BT and other materials, due to their good piezoelectric and dielectric properties. For example, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ doped with B_2O_3 exhibited large strain with a high piezoelectric coefficient [20]. $\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ – $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ [21] presented a very high

*Corresponding author. Tel.: +665394 3376; fax: +66 5335 7512.

E-mail address: rujijanagul@yahoo.com (G. Rujijanagul).

piezoelectric coefficient, and $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3\text{-BiScO}_3\text{-BaTiO}_3$ showed low loss tangent over a wide temperature range [22].

In the case of SFN and BT based ceramics, many researchers have fabricated them by the conventional technique (solid-state reaction technique) which often requires high temperatures for processing. This may cause poorer properties of the ceramics due to particle coarsening and aggregation of the calcined powders. Furthermore, high temperature processing can result in high cost of production, especially for mass production. Therefore, other chemical routes such as sol-gel [23], hydrothermal [24], and microwave techniques [25] have been proposed for synthesis of many electroceramics powders. Unfortunately, costs of raw materials for many chemical processes are quite high. In addition, yield product from the chemical methods is small, so it is difficult to upscale for mass production. However, many recent reports suggest that the molten salt technique is a low cost, practical and simple technique for preparing fine powder for electroceramic production [26,27]. It has been reported that many properties of electroceramics whose calcined powders were synthesized by this technique, were found to be excellent [28,29].

Since SFN shows high dielectric constants over a wide temperature range and BT is a dielectric and ferroelectric material which exhibits low loss tangent compared with many other dielectric materials, it is interesting to form a new solid-solution between SFN and BT with the aim of improving the dielectric behaviour of SFN and also achieving a better understanding of their properties. In the present work, properties of SFN-BT ceramics were investigated. The ceramics were fabricated by a molten-salt technique as this can lower the processing temperature.

2. Experimental procedures

In the present work, $(1-x)\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$; ($x=0.00\text{--}0.50$) were synthesized via the molten-salt technique. NaCl (99.5%, Fluka) and KCl (99.5%, Riedel de Haen) were mixed in equal molar quantities. Raw powders of SrCO_3 (98.0%, Aldrich), Fe_2O_3 (99.0%, Aldrich), Nb_2O_5 (99.9%, Aldrich), BaCO_3 (99.0%, Aldrich) and TiO_2 (99.0%, Fluka) were mixed in an ethanol medium with yttria stabilized zirconia grinding balls for 24 h, and then dried at 110°C for 12 h. The resulting precursor and mixed salts were mixed in a weight ratio of 1:1 and combined by hand-grinding for 30 min. The obtained powders were then calcined at $700\text{--}900^\circ\text{C}$ for 3 h with a heating rate of 100°C/h and cooling rate of 300°C/h . The calcined powders were washed with hot deionized water several times until there was no trace of anion. AgNO_3 aqueous solution was used to detect the anion. The calcined powders were then mixed with 3 wt% polyvinyl alcohol (PVA) and pressed into discs with a diameter of 1.00 cm. These green compacts were sintered at 1350°C for 3 h with the same heating and cooling rates as for calcination. Phase formation analysis was carried out by X-ray diffraction technique (XRD). The microstructure was examined by scanning electron microscopy (SEM). The dielectric characteristics were then measured using an LCR meter.

3. Results and discussion

3.1. Phase formation and microstructure

Fig. 1(a) displays XRD patterns of the $(1-x)\text{SFN-}x\text{BT}$ calcined powders for $0.00 \leq x \leq 0.50$. All calcined powders showed a perovskite phase which agrees with the results in previous work for pure SFN [6]. It should be noted that pure perovskite phase was obtained at a relative low temperature (800°C) compared with the conventional technique ($\sim 1200^\circ\text{C}$) [6]. However, a small peak of second phase was observed for the $x=0.50$ calcined powder (as indicated by “*” at $2\theta \sim 22.26^\circ$). This second phase was characterized as BT according to ICSD file no. 00-005-0626. After sintering, all ceramics also showed the perovskite structure. However, small peaks of BT occurred at $2\theta \sim 22.26^\circ$ and 51.42° in the XRD pattern of the $x=0.50$ ceramics (Fig. 1(b)). The peaks of BT observed in the $x=0.50$ ceramics confirmed the formation of BT phase in the calcination state. These results indicated that the solubility of BT in SFN has a limit. Furthermore, the XRD patterns showed three main peaks of (332), (240) and (116) plane reflections (at $2\theta \sim 75\text{--}77^\circ$), indicating that the symmetry of the studied samples was orthorhombic. However, three main peaks were shifted and merged together for the highest BT concentration (inset of Fig. 2). This indicates a change in lattice parameters as well as

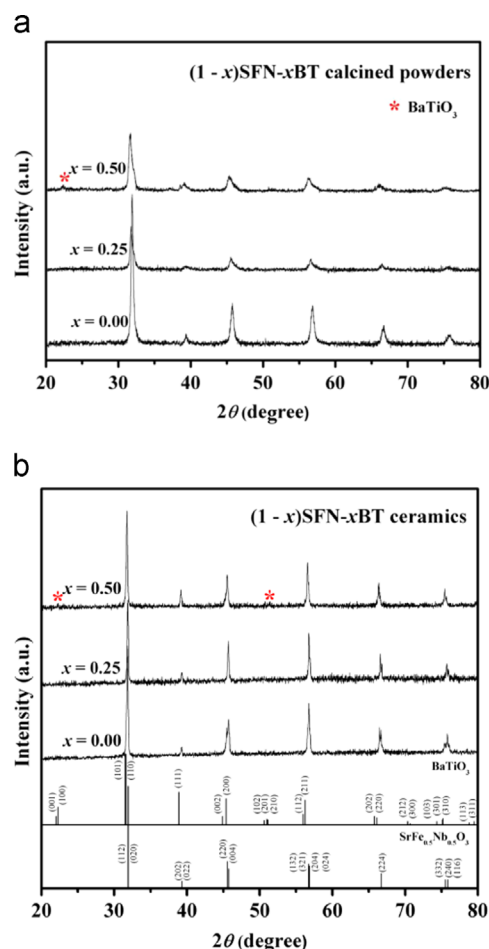


Fig. 1. XRD patterns of $(1-x)\text{SFN-}x\text{BT}$: (a) calcined powders and (b) ceramic samples.

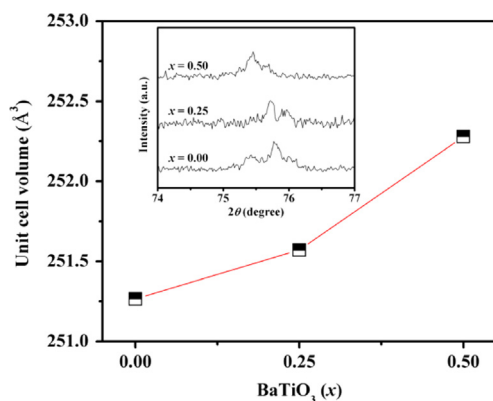


Fig. 2. Unit cell volumes of the ceramics versus BaTiO₃ concentration. Inset shows XRD patterns of the studied ceramics at $2\theta \sim 74\text{--}77^\circ$.

unit-cell volume. The unit-cell volume of the ceramic samples, as calculated based on orthorhombic symmetry, was found to increase from $251.27 \text{ \AA}^3$ for the $x=0.00$ ceramics to $252.29 \text{ \AA}^3$ for the $x=0.50$ ceramics (Fig. 2).

Fig. 3(a, b) presents SEM micrographs of selected ceramic surfaces. All ceramics exhibited quite dense surfaces with uniformity in grain size especially for higher BT samples. The microstructural analysis revealed that BT addition produced a significant reduction in grain size. Average values of grain size, as calculated by a linear intercept method, decreased from $11.29 \text{ }\mu\text{m}$ for the pure SFN ceramic to $3.30 \text{ }\mu\text{m}$ for the $x=0.50$ ceramics (Fig. 3(c)). This indicates that BT addition inhibited grain growth for the studied ceramics. The suppression of grain growth may be due to solid-solution formation which can produce some stress. This generated stress can prevent grain boundary movement during the sintering and so result in the reduction of grain size [30]. Furthermore, the formation of the secondary phase (for the $x=0.50$ ceramics) which may form at the grain boundaries, can also prevent grain boundary movement during the sintering process [31].

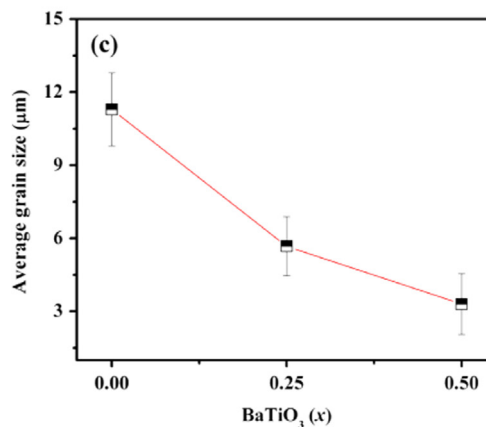
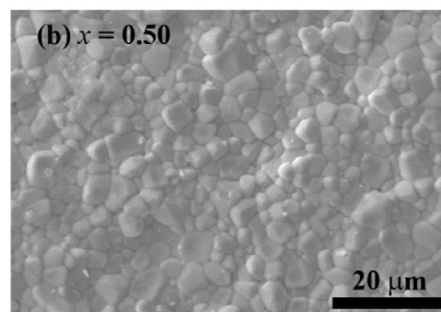
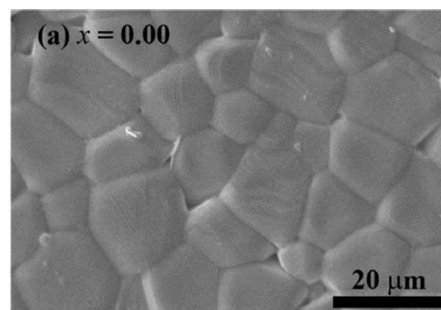


Fig. 3. (a, b) SEM micrographs of $x=0.00$ and $x=0.50$ ceramics, respectively, and (c) grain size versus BaTiO₃ concentration.

3.2. Dielectric behaviour studies

3.2.1. Dielectric properties

Fig. 4 displays plots of the dielectric constant as a function of temperature for various BT concentrations. For the unmodified ceramics, the dielectric constant-temperature curve at 1 kHz showed a peak at a temperature of $\sim 265^\circ\text{C}$ with a high dielectric constant ($\epsilon_r \sim 1.85 \times 10^5$). For $x=0.25$ ceramics, the dielectric constant at the dielectric peak was relatively very high ($\epsilon_r \sim 2.96 \times 10^5$ at 1 kHz and $\epsilon_r \sim 1.30 \times 10^5$ at 10 kHz for temperatures 351°C and 360°C , respectively) compared to other ceramics. In the case of $x=0.50$ ceramics, near-flat dielectric constant-temperature curves were noted, especially at high frequency. This indicated that the $x=0.50$ ceramics had a higher dielectric constant-temperature stability. However, the dielectric curves for this composition presented lower dielectric constants as compared to other ceramics. The dielectric constants for the $x=0.50$ ceramics were still high ($\epsilon_r > 4.12 \times 10^4$ at 1 kHz and temperatures $> 340^\circ\text{C}$) for dielectric materials [9,10,32]. Dielectric properties of some

high dielectric materials of interest are listed in Table 1. It should be noted that all measured ceramics presented frequency dispersion and that the $x=0.25$ ceramics showed the largest dispersion. This behaviour seems similar to the relaxor behaviour as observed in some relaxor materials [33]. To check this evidence, ferroelectric measurement was performed. A selected P-E hysteresis loop at RT (for the $x=0.50$ ceramics) is illustrated in the inset of Fig. 4(c). The P-E hysteresis loop obtained from the ferroelectric measurement for each ceramic showed a type of lossy capacitor hysteresis loop. Therefore, the dielectric behaviour of these ceramics is not the same as the canonical relaxor behaviour [34,35].

The loss tangent ($\tan\delta$) value as a function of temperature at various BT concentrations is presented in Fig. 4. The $\tan\delta$ curves exhibited frequency-dependent characteristics. The $\tan\delta$ value tended to decrease with BT concentration. The change in microstructure characteristics after doping may be a reason for this behaviour. Furthermore, the segregation of BT phase in the $x=0.50$ ceramics may also result in lower $\tan\delta$ values because BT alone exhibits a low $\tan\delta$ value. These results can

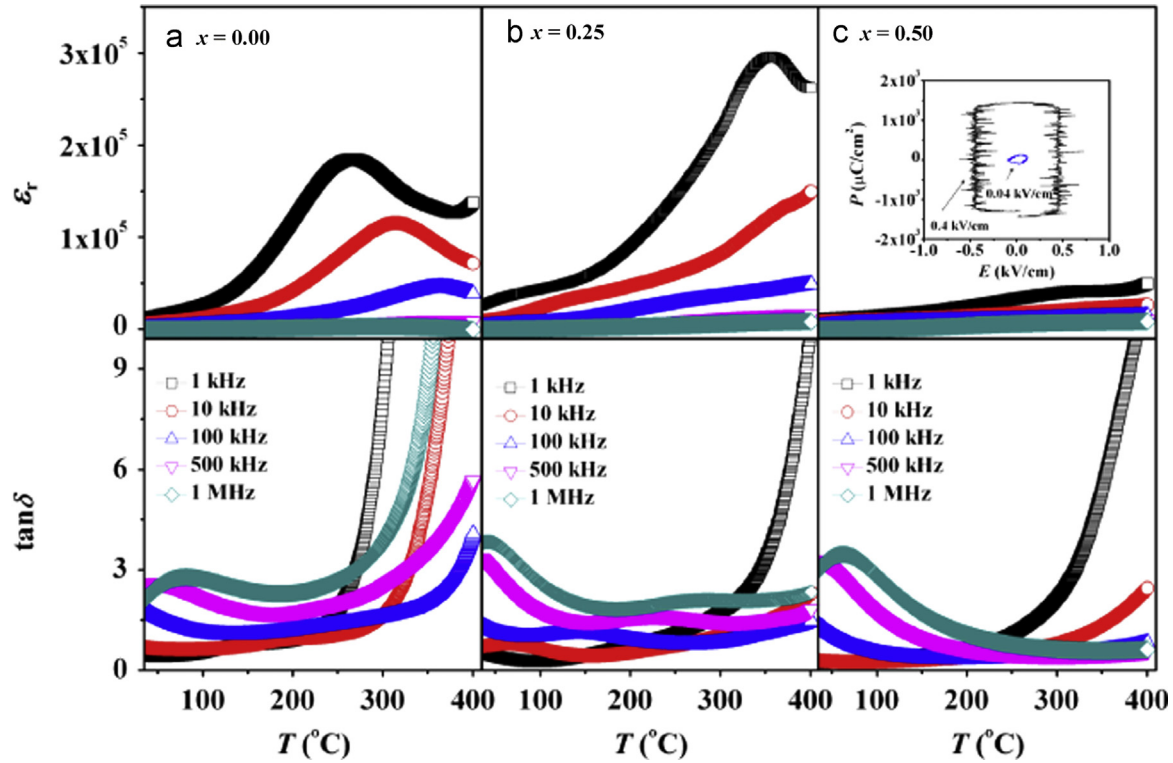


Fig. 4. Temperature dependence of ϵ_r and $\tan\delta$ of $(1-x)\text{SFN}-x\text{BT}$ ceramics (Inset: P-E hysteresis loops for the $x=0.50$ ceramics).

Table 1

Dielectric properties for $(1-x)\text{SFN}-x\text{BT}$ ceramics and comparisons with other high dielectric ceramics.

Materials	Sample	RT (10 kHz)		100 °C (10 kHz)		T_m (10 kHz)	
		ϵ_r	$\tan\delta$	ϵ_r	$\tan\delta$	ϵ_r	$\tan\delta$
$\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -Based	SFN [4]	5.20×10^3	0.7	1.2×10^4	0.6	1.2×10^5	2.2
	0.75SFN - 0.25BT [4]	8.80×10^3	0.6	2.3×10^4	0.6	1.3×10^5	1.4
	SFN [4]	3.0×10^2	0.9	2.0×10^3	2	8.0×10^3	10
	SFN [7]	2.0×10^3	–	2.5×10^3	–	5.0×10^3	–
$\text{CaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -Based	CFN [7]	1.0×10^2	–	1.5×10^3	–	2.0×10^3	–
$\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -Based	BFN [7]	4.0×10^3	0.2	5.0×10^3	0.3	1.0×10^4	4
	BFN [10]	2.0×10^3	2.5	1.0×10^4	1.0	3.0×10^4	1.5
	BFN [34]	7.0×10^3	0.4	1.0×10^4	0.6	1.5×10^4	–
	BFN [49]	5.0×10^3	–	7.0×10^3	–	2.3×10^4	–
$\text{BaFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ -Based	BFT [41]	1.0×10^4	0.5	2.5×10^4	1.1	1.0×10^5	2.5
	BFT-Al [48]	9.0×10^3	0.2	2.0×10^4	0.7	4.0×10^5	5

*data for this work, T_m : temperature at peak of dielectric constant-temperature curve.

be related to the changes in the electron transport behaviour after adding the BT that contributed to lower electrical conduction.

It is suggested that the high dielectric constants observed in the present work may be related to bulk grain, grain boundary and electrode (interface) responses [36]. To check this possibility, the dielectric constant as a function of frequency at room temperature (RT) was plotted, as seen in Fig. 5. The dielectric constant of all ceramics exhibited a frequency dependence with the dielectric constant decreasing with increasing frequency. A similar behaviour was found by Liu et al. who investigated the

properties of SFN ceramics [6]. Here, dielectric constant at 1 kHz and RT increased from 1.08×10^4 for the unmodified ceramics to 2.43×10^4 for the $x=0.25$ ceramics and then decreased to 9.8×10^3 for the $x=0.50$ ceramics. Furthermore, all ceramics showed dielectric constant step curves, where unmodified and $x=0.50$ ceramics presented two steps while the $x=0.25$ ceramics showed three steps in the dielectric curves. The obtained data indicates that the ceramics had heterogeneous conduction and that the dielectric behaviour should be related to bulk grain, grain boundary and electrode responses [36].

3.2.2. Impedance spectroscopy

For a further analysis of the dielectric behaviour, the technique of complex impedance spectroscopy was employed. Complex impedance planes (Z^* plots, Z'' - Z' plots) measured at different temperatures are shown in Fig. 6. Complex impedance spectroscopy is often used to analyse bulk grain and grain boundary responses in many ceramics which can be associated with the Maxwell-Wagner mechanism. This mechanism is often related with heterogeneous conduction caused by differences in Fermi level between different conduction regions [37]. It has been proposed by many previous works [37,38] that dielectric behaviour of ceramics due to bulk grain, grain boundary, and electrode responses can be investigated by using a simple equivalent circuit, i.e. three parallel resistance-capacitance

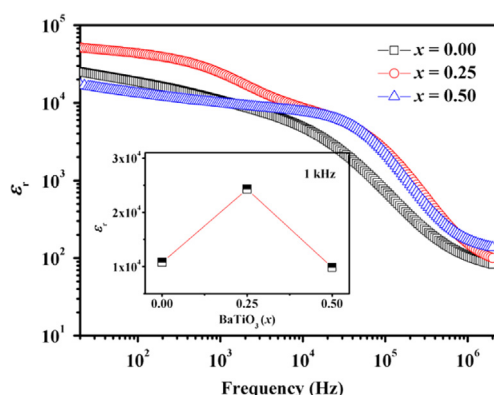


Fig. 5. Frequency dependence of ϵ_r of $(1-x)\text{SFN}-x\text{BT}$ ceramics at RT. Inset: ϵ_r vs. x at 1 kHz and RT.

circuits connecting in series. This can give rise to three arcs in the Z^* plot.

Z^* plots for all ceramics are presented in Fig. 6. For unmodified and $x=0.50$ ceramics, each Z^* plot showed two arcs at low and high frequencies. However, only one arc presented at high temperatures (such as at 200 °C) which was caused by the limit of the measurement. The small arc at high frequency should be related to bulk grain response and the big arc at low frequency (with no intercept) should be related with grain boundary response [39]. It should be noted that the diameter of each high frequency arc was smaller than each low frequency arc, indicating that bulk grain resistance (R_b) was lower than that of grain boundary resistance (R_{gb}). Furthermore, the diameter of both arcs decreased with increasing temperature. This implies that R_b and R_{gb} decreased with the temperature. For the $x=0.25$ ceramics, the two arcs were also observed but there was another arc at intermediate frequency (indicated by “*” in the inset of Fig. 6(b)). This arc also overlapped with the low frequency arc (such as for the 30 °C curve). For this case, high and low frequency arcs could be related to bulk grain and electrode responses, respectively, while the intermediate frequency arc could be related to grain boundary response.

To characterize the conduction behaviours for each response, the imaginary part of the impedance (Z'') and electric impedance modulus (M'') were plotted, as seen in Fig. 7. For the unmodified and $x=0.50$ ceramics, high and low frequency peaks were clearly noted at low and high temperatures, respectively. It should be noted that each peak shifted to a higher frequency when the temperature increased. Considered together with the data from Z^* plot (Fig. 6(a,c)), the peaks at

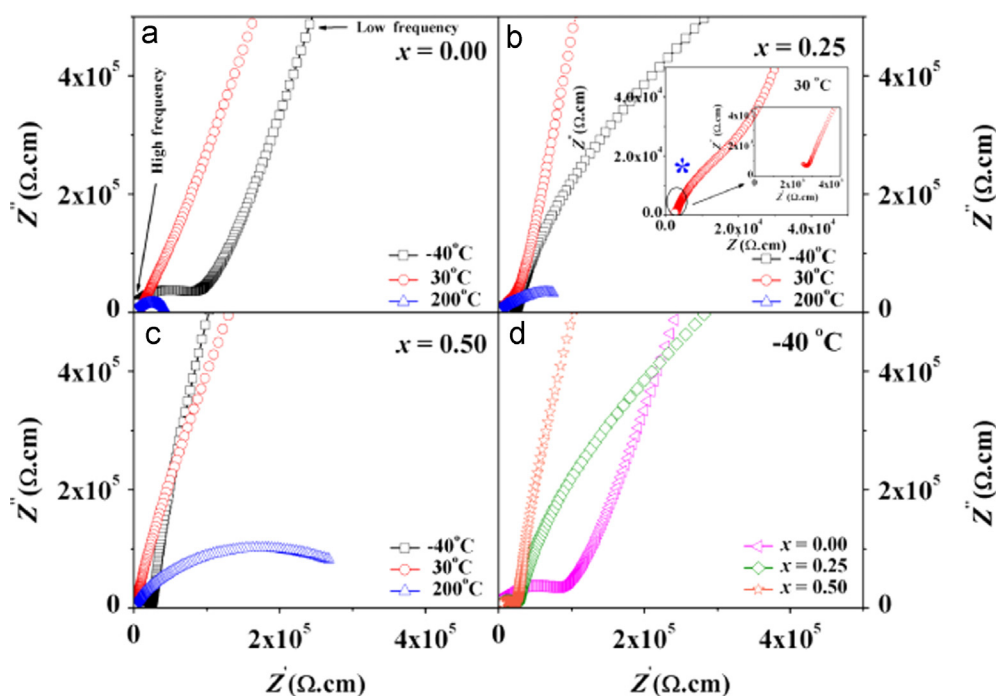


Fig. 6. (a-c) Z^* plots of $(1-x)\text{SFN}-x\text{BT}$ ceramics measured at different temperatures (“*” indicates the intermediate frequency arc) and (d) a comparison Z^* plot for different compositions at -40 °C.

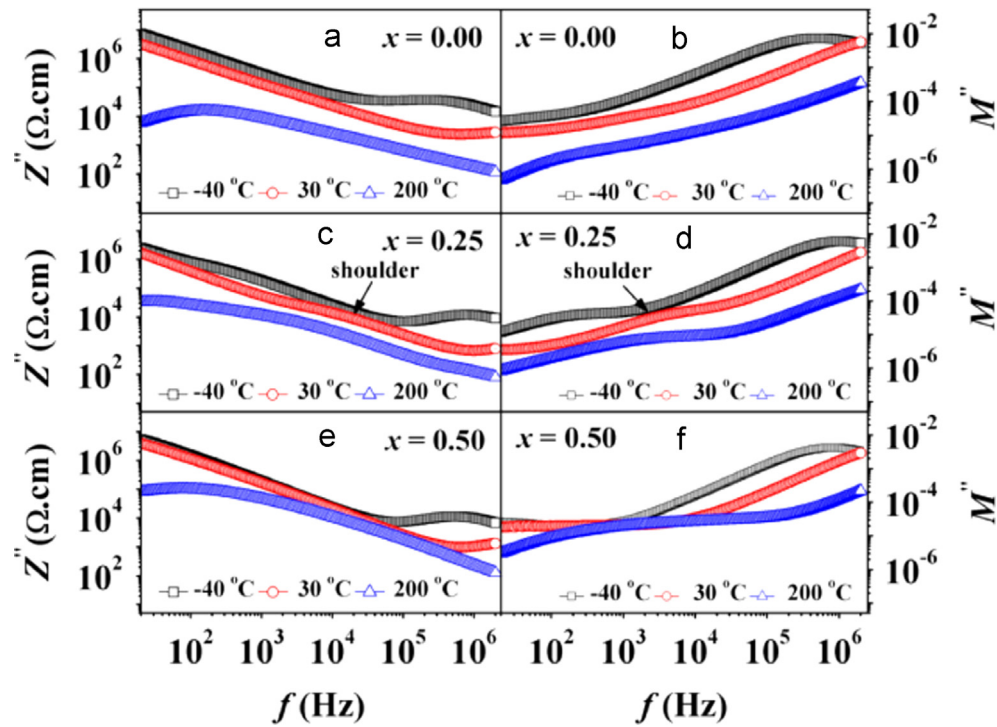


Fig. 7. Selected Z'' and M'' spectroscopic plots for the $(1-x)$ SFN- x BT ceramics measured at different temperatures.

Table 2

Activation energies of bulk grain, grain boundary and electrode conduction of $(1-x)$ SFN- x BT ceramics.

x	Activation Energy (eV)		
	Bulk grain	Grain boundary	Electrode
0.00	0.22	0.70	-
0.25	0.19	0.66	0.85
0.50	0.18	0.64	-

low and high frequencies could be associated with grain boundary and bulk grain responses, respectively. For the $x=0.25$ ceramics, each Z'' and M'' plot presented peaks at high and low frequency regions. However, each Z'' and M'' plot also presents a shoulder at an intermediate frequency. The high, intermediate (shoulder), and low frequency peaks can be related to bulk grain, grain boundary and electrode responses, respectively. These results confirm that the studied ceramics had heterogeneous conduction.

Activation energies for each conduction, i.e. bulk grain, grain boundary and electrode responses, were determined by the following equations [40].

$$\sigma = R^{-1} \quad (1)$$

and

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

where σ is conductivity and R values were extracted from Z'' plots [41]. The Arrhenius plot of $\ln(1/R)$ versus $1/T$ from Eq.(2)

can give the slope which relates to the activation energies of each conduction. Values of activation energy of each conduction for the studied ceramics are summarized in Table 2. The activation energies for the bulk grain conduction were in the range of 0.18–0.22 eV. These values are close to the values obtained in previous works for bulk grain conduction [38,42], which were related to the polaron hopping conduction mechanism [12]. The values of activation energy for the grain boundary conduction were 0.64–0.70 eV which are close to the values obtained in the previous works for the grain boundary response [38,43]. The activation energy of electrode conduction was 0.85 eV (for the $x=0.25$ ceramics). This value is close to the activation energy of electrode response (0.8–1.0 eV) [6,9,44].

From the obtained data, the dielectric behaviour of the ceramics can be explained in terms of the Maxwell-Wagner polarization mechanism since the studied ceramics exhibited heterogeneous conduction. For the unmodified and $x=0.50$ ceramics, the dielectric behaviour could be linked with two responses, i.e. bulk grain and grain boundary responses. For $x=0.25$ ceramics, three responses were found to affect the dielectric behaviour with the electrode response being a strong effect especially for low frequency. Therefore, the $x=0.25$ ceramics showed a very high dielectric constant. For $x=0.50$ ceramics, the presence of a segregated phase of BaTiO_3 , as observed in the XRD results, may cause a deterioration of the dielectric constant. Furthermore, composition heterogeneity may occur in the $x=0.50$ ceramics. This can affect the dielectric behaviour.

3.2.3. Dielectric tunability

To study the dielectric tunability characteristic, the dielectric constant under applied electric field was measured. Fig. 8

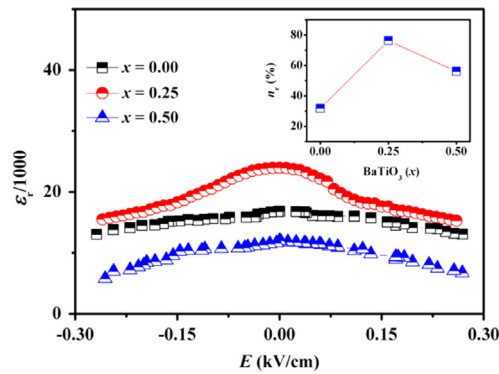


Fig. 8. Dielectric constant-electric field curves of $(1-x)$ SFN- x BT ceramics at room temperature (RT). Inset: n_r vs. BaTiO_3 concentration.

shows the dielectric constant versus electric field characteristics as a function of BT concentration. Generally, the relative tunability can be calculated via Eq. (3) [45].

$$n_r(\%) = ((\varepsilon_r(0) - \varepsilon_r(E)) / \varepsilon_r(0)) \times 100 \quad (3)$$

where $\varepsilon_r(0)$ is the dielectric constant at zero electric field and $\varepsilon_r(E)$ is the dielectric constant at high electric field. In the present work, the dielectric tunability was measured over a range of the electric field of 0–26 kV/cm. The inset of Fig. 8 presents the n_r values of the studied ceramics at RT. The value of n_r increased from 31.76% for unmodified ceramics to 76.32% for $x=0.25$ ceramics, but then decreased to 43.90% for the $x=0.50$ ceramics. It has been reported that change in dielectric constant can be caused by Schottky barriers at the electrode interfaces [46,47]. Therefore, the highest dielectric tunability for the $x=0.25$ ceramics should be related with the interface effect due to the samples prior presented electrode effect. The studied ceramics may be used for potential dielectric tuneable applications.

4. Conclusions

By using the molten-salts synthesis process, pure perovskite phase of $(1-x)$ SFN- x BT powders were obtained at low calcination temperatures for $x < 0.50$ powders. $(1-x)$ SFN- x BT ceramics were fabricated from the 800 °C calcined powders. Average grain size of the studied ceramics decreased with the addition of BT. Dielectric measurements revealed that all ceramics exhibited high dielectric constants with the $x=0.25$ ceramics exhibiting very high dielectric constants. The ceramics also showed frequency dispersion especially for the $x < 0.50$ ceramics. The dielectric behaviour of the ceramics was explained in terms of the Maxwell-Wagner polarization mechanism. Finally, the the $x=0.25$ ceramics presented very high relative dielectric tunability.

Acknowledgements

This work was supported by The Royal Golden Jubilee Ph.D. Program, The Thailand Research Fund (TRF), the National Research University Project under Thailand's Office of the Higher

Education Commission Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University.

References

- [1] I.M. Reaney, J. Petzelt, V.V. Voitsekhovskii, F. Chu, N. Setter, B site order and infrared reflectivity in $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ complex perovskite ceramics, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2086–2092.
- [2] K. Prasad, K.P. Chandra, S. Bhagat, S.N. Choudhary, A.R. Kulkarni, Structural and electrical properties of lead-free perovskite $\text{Ba}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 190–196.
- [3] I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A.S. Bogatin, M.A. Malitskaya, L. Jastrabik, High dielectric permittivity in $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ nonferroelectric perovskite ceramics ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{B}=\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$), *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 4130–4136.
- [4] L.B. Kong, Z.W. Li, L. Liu, R. Huang, M. Abshinova, Z.H. Yang, C.B. Tang, P.K. Tan, C.R. Deng, S. Matitsine, Recent progress in some composite materials and structures for specific electromagnetic applications, *Int. Mater. Rev.* 58 (2013) 203–259.
- [5] X. Yin, L. Kong, L. Zhang, L. Cheng, N. Travitzky, P. Greil, Electromagnetic properties of Si-C-N based ceramics and composites, *Int. Mater. Rev.* 59 (2014) 326–355.
- [6] Y.Y. Liu, X.M. Chen, X.Q. Liu, L. Li, Giant dielectric response and relaxor behaviours induced by charge and defect ordering in $\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 192905.
- [7] S. Saha, T.P. Sinha, Dielectric relaxation in $\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2006) 014109.
- [8] S. Saha, T.P. Sinha, Low-temperature scaling behaviour of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, *Phys. Rev. B.* 65 (2002) 134103.
- [9] S. Ke, H. Fan, H. Huang, Dielectric relaxation in A_2FeNbO_6 ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}$, and Ca) perovskite ceramics, *J. Electroceram.* 22 (2009) 252–256.
- [10] K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, N.M. Masaki, Magnetic susceptibilities and mossbauer spectra of perovskites A_2FeNbO_6 ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}$), *J. Solid State Chem.* 154 (2000) 591–597.
- [11] W.H. Jung, J.H. Lee, J.H. Sohn, H.D. Nam, S.H. Cho, Dielectric loss anomaly in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics, *Mater. Lett.* 56 (2002) 334–338.
- [12] U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, T. Tunkasiri, Impedance study of giant dielectric permittivity in $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite ceramic, *Curr. App. Phys.* 10 (2010) 21–25.
- [13] C.C. Wang, Y.J. Yan, L.W. Zhang, M.Y. Cui, G.L. Xie, B.S. Cao, Maxwell-Wagner relaxation in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{Ag}$ composites, *Scr. Mater.* 54 (2006) 1501–1504.
- [14] M.T. Benlahrache, N. Benhamla, S. Achour, Dielectric properties of BaTiO_3 - NaNbO_3 composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1493–1496.
- [15] T. Yoshimura, N. Fujimura, T. Ito, The initial stage of BaTiO_3 epitaxial films on etched and annealed SrTiO_3 substrates, *J. Cryst. Growth* 174 (1997) 790–795.
- [16] L. Zhang, W. Liu, W. Chen, X. Ren, J. Sun, E.A. Gurdal, S.O. Ural, K. Uchino, Mn dopant on the domain stabilization effect of aged BaTiO_3 and PbTiO_3 -based piezoelectrics, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 242903.
- [17] S.G. Lee, C.I. Kim, B.C. Kim, Dielectric properties of screen-printed $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ thick films modified with Al_2O_3 for microwave device applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 157–162.
- [18] H. Zhang, X. Deng, T. Li, W. Zhang, R. Chen, W. Tian, J. Li, X. Wang, L. Li, Extrinsic effects on dielectric response of ultrafine grain BaTiO_3 ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 162913.
- [19] N. Raengthon, V.J. DeRose, G.L. Brennecke, D.P. Cann, Defect mechanisms in high resistivity BaTiO_3 - $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 112904.
- [20] P. Jarupoom, G. Rujjanagul, Improvement in piezoelectric strain of annealed $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ based ceramics, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 027018.
- [21] D. Xue, Y. Zhou, H. Bao, J. Gao, C. Zhou, X. Ren, Large piezoelectric effect in Pb-free $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ - $x(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 122901.

- [22] C.C. Huang, D.P. Cann, X. Tan, N. Vittayakorn, Phase transitions and ferroelectric properties in $\text{BiScO}_3\text{-Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$ solid solutions, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 044103.
- [23] X. Yan, W. Ren, X. Wu, P. Shi, X. Yao, Lead-free (K, Na) NbO_3 ferroelectric thin films: preparation, structure and electrical properties, *J. Alloy. Compd* 508 (2010) 129–132.
- [24] Y. Zhou, M. Guo, C. Zhang, M. Zhang, Hydrothermal synthesis and piezoelectric property of Ta-doping $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramic, *Ceram. Int.* 35 (2009) 3253–3258.
- [25] F. Bortolani, R.A. Dorey, Molten salt synthesis of PZT powder for direct write inks, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2073–2079.
- [26] H. Ge, Y. Hou, J. Yang, M. Zhu, H. Wang, H. Yan, Fabrication and properties of $\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{NbO}_3$ nanostructures by molten salt synthesis, *Powder Technol.* 246 (2013) 144–147.
- [27] W. Chen, S. Kume, K. Watari, Molten salt synthesis of $0.94(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ powder, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3238–3240.
- [28] Y. Li, J. Wang, R. Liao, D. Huang, X. Jiang, Synthesis and piezoelectric properties of $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ ceramic by molten salt method, *J. Alloy Compd* 496 (2010) 282–286.
- [29] N. Tawichai, W. Sittiyot, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri, G. Rujijanagul, Preparation and dielectric properties of barium iron niobate by molten salts synthesis, *Ceram. Int.* 38 S (2012) S121–S124.
- [30] J.C. Shaw, K.S. Liu, I.N. Lin, Phase boundary of an LMN-PZ-PT three-component system, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 5534–5539.
- [31] N.K. Singh, P. Kumar, R. Rai, Study of structural, dielectric and electrical behaviour of $(1-x)\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3\text{-}x\text{SrTiO}_3$ ceramics, *J. Alloy Compd* 509 (2011) 2957–2963.
- [32] Y.Y. Liu, X.M. Chen, X.Q. Liu, L. Li, Dielectric relaxations in $\text{Ca}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ complex perovskite ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 262904.
- [33] A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials Properties and Applications*, John Wiley & son, England, 2003.
- [34] R. Pirc, Z. Kutnjak, Electric-field dependent freezing in relaxor ferroelectrics, *Phys. Rev. B.* 89 (2014) 184110.
- [35] Z. Wang, X.M. Chen, Evolution from relaxor-like dielectric to ferroelectric in $\text{Ba}[(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ solid solutions, *Solid. State. Commun.* 151 (2011) 708–711.
- [36] C.Y. Chung, Y.H. Chang, G.J. Chen, Y.L. Chai, Preparation, structure and ferroelectric properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ powders by sol-gel method, *J. Cryst. Growth* 284 (2005) 100–107.
- [37] M. Li, D.C. Sinclair, A.R. West, Extrinsic origins of the apparent relaxorlike behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at high temperatures: a cautionary tale, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 084106.
- [38] M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, Origin of the high permittivity in $(\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ ceramics, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 084101.
- [39] M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, Relaxor ferroelectric-like high effective permittivity in leaky dielectrics/oxide semiconductors induced by electrode effects: A case study of CuO ceramics, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 114109.
- [40] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West, Electrical and structural characteristics of lanthanum-doped barium titanate ceramics, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 6355–6366.
- [41] M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, A.R. West, Influence of Mn doping on the semiconducting properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 232903.
- [42] A. Feteira, D.C. Sinclair, M.T. Lanagan, Structural and electrical characterization of CeAlO_3 ceramics, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 064110.
- [43] Z. Wang, X.M. Chen, L. Ni, Y.Y. Liu, X.Q. Liu, Dielectric relaxations in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ giant dielectric constant ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 102905.
- [44] Z. Wang, X.M. Chen, L. Ni, Y.Y. Liu, X.Q. Liu, Dielectric abnormalities of complex perovskite $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics over broad temperature and frequency range, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 022904.
- [45] J. Venkatesh, V. Sherman, N. Setter, Synthesis and dielectric characterization of potassium niobate tantalate ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 3397–3404.
- [46] C.H. Li, X.Q. Zhang, Z.H. Cheng, Y. Sun, Room temperature giant dielectric tunability effect in bulk LuFe_2O_4 , *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 182903.
- [47] N. Biškup, A.D. Andrés, J.L. Martinez, C. Perca, Origin of the colossal dielectric response of $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 024115.
- [48] Z. Wang, X.M. Chen, X.Q. Liu, $\text{Ba}[(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_{0.5}\text{Ta}_{0.5}]\text{O}_3$ ceramics with extended giant dielectric constant step and reduced dielectric loss, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 034114.
- [49] N. Charoenthai, R. Traiphol, Gobwute Rujijanagul, Microwave synthesis of barium iron niobate and dielectric properties, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4446–4448.

Observation of very high dielectric constant in $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics prepared by molten salt technique

Thanatep Phatungthane, Gobwute Rujijanagul*

Department of Physics and Materials Science, Faculty of Sciences, Chiangmai University, Huaykaw Road, Chiangmai 50200, Thailand

Received 26 October 2014; accepted 14 March 2015

Available online 1 April 2015

Abstract

$\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ($x \leq 0.20$) powders were synthesized via the molten-salts process. Pure phase perovskite was obtained at a relatively low calcination temperature of 800 °C. The $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics exhibited pure phase perovskite for $x < 0.20$ ceramics. Dielectric measurements indicated that all ceramics showed a strong dielectric frequency dispersion, especially for the $x=0.05$ ceramic. Very high dielectric constants ($\epsilon_r > 199,000$ for temperatures > 200 °C) were observed for the $x=0.05$ ceramics. Al doping enhanced the dielectric temperature stability and reduced the loss tangent. Impedance spectroscopic analysis indicated that the dielectric behaviour of the ceramics could be related to the Maxwell–Wagner polarization mechanism, since the ceramics exhibited heterogeneous conduction.
© 2015 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: D. Perovskite; $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; Ceramics; High dielectric constant; Complex impedance

1. Introduction

Recently, much attention has been paid to giant dielectric materials due to the potential applications in microelectronic devices [1–4]. Properties of many giant and high dielectric materials have been investigated [5,6]. One of these high dielectric constant materials is $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (SFN). SFN exhibits orthorhombic crystal symmetry with space group $Pbnm(62)$ at room temperature (RT) [6–9]. The dielectric constant of this material varies from 10^3 to 10^4 over a wide temperature range [6–9]. SFN ceramics also show a strong dielectric-frequency dispersion which can be explained by Maxwell–Wagner polarization [6,8,9] due to the ceramic's heterogeneous conduction. SFN and other giant dielectric ceramics are often prepared by the solid-state reaction technique. However, this technique needs high temperature processing, for example high calcination temperatures [8,9]. Generally, high temperature processing can cause particle coarsening and aggregation of the powders and consequently make the ceramics exhibit lower performance. Recently, it has been reported

that molten salt synthesis can lower the processing temperature as well as produce high performance ceramics. The molten salt synthesis is also a simple, cheap and practical method for production of many electroceramics while many other chemical routes (such as sol–gel, hydrothermal, etc.) have high costs of raw materials [10,11]. Therefore, it is interesting to synthesize giant dielectric ceramics and other electroceramics ceramics by this technique.

Although SFN ceramic shows a high dielectric constant, its loss tangent is quite high compared to that of many other dielectric materials [12,13]. This makes it unsuitable for wide use in electronic applications. It has been proposed that electrical conduction of many Fe-containing compounds is related to the polaron hopping mechanism due to the presence of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in their crystal structure [1,2]. To reduce the loss tangent of SFN ceramics, single valance state ions (such as Al^{3+}) should therefore be introduced into the B-site of the SFN perovskite structure. Properties of SFN ceramics doped with Al have not yet been investigated, to our knowledge. In the present work, properties of SFN ceramics doped with Al are therefore reported. To reduce the processing temperatures, the studied ceramics were synthesized via the molten-salt technique.

*Corresponding author. Tel.: +665 3943376; fax: +665 3357512.

E-mail address: rujijanagul@yahoo.com (G. Rujijanagul).

2. Experimental procedures

$\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (SFAN, $x=0.05, 0.10$ and 0.20) were synthesized by the molten-salt technique. SrCO_3 (98.0%, Aldrich), Fe_2O_3 (99.0%, Aldrich), Nb_2O_5 (99.9%, Aldrich) and Al_2O_3 (99.0%, Fluka) were mixed in an ethanol medium with yttria stabilized zirconia grinding balls for 24 h. NaCl (99.5%, Fluka) and KCl (99.5%, Riedel de Haen) were also mixed in equal molar quantities. The precursor and mixed salt powders were mixed together with a weight ratio of 1:1. The obtained powders were then heated at temperatures ranging from 700 to 900 °C for 3 h. The resulting powders were washed with hot deionized water several times until no trace of anion remained. To detect the anions, an AgNO_3 aqueous solution was used. The calcined powders were then combined with 3 wt% polyvinyl alcohol (PVA) and pressed into cylindrical compact shapes. These green compacts were sintered at temperatures ranging from 1300 °C to 1400 °C for 3 h. Phase formation was investigated using the X-ray diffraction technique (XRD). The microstructures were examined using scanning electron microscopy (SEM). The dielectric characteristics were measured by a LCR meter (Agilent E4980A).

3. Results and discussion

Fig. 1 shows selected XRD patterns (at RT) of the obtained powders, calcined at 800 °C. This result indicates that the calcined samples exhibited a pure perovskite structure, except for the powders with $x > 0.10$. The impurity peaks at $2\theta \sim 22.52^\circ$ and 28.51° were characterized as the XRD peaks of AlFeO_3 (according to ICSD no. 00-018-0633). Furthermore, the impurity peak at $2\theta \sim 25.57^\circ$ was identified as Al_2O_3 (ICSD no. 00-061-1296). The presence of impurity phase for the $x=0.20$ samples, suggested that solubility limit of Al in SFN was very small. It should be noted that when using the solid-state reaction method, the calcination temperatures to obtain the pure phase perovskite for many high dielectric materials (such as SFN) are quite high (~ 1200 °C) [8,9]. Therefore, the molten salt synthesis can reduce

the calcination temperature by at least 400 °C. Particle size distribution of the powders was also investigated by a light scattering technique. Inset (a) of Fig. 1 displays the particle size distribution of the calcined powders. It is clearly seen that all particle size distribution curves present a mono-modal distribution, indicating that there was no trace of particle agglomeration. In addition, Al doping resulted in reduction in average particle size and range of particle size (inset (b) of Fig. 1). The average particle size and ranges of particle sizes decreased from 582 nm and 342–916 nm for the 0.05 samples, to ~ 343 nm and 255–531 nm for the $x=0.20$ samples, respectively. The obtained data indicated that the molten salt technique produced submicron powders.

The XRD patterns of selected ceramics (at RT) are illustrated in Fig. 2. The $x < 0.20$ ceramic samples exhibited a pure perovskite phase. The impurity XRD peak at $2\theta \sim 25.57^\circ$ (for Al_2O_3) as observed in the calcination state disappeared after sintering. This suggests that the sintering temperature had an effect on the phase formation of this system, due to a higher diffusion rate at the higher temperature. The optimum sintering temperature in this work was found to be 1350 °C. This means that by using the calcined powers obtained from the molten salt synthesis, the sintering temperatures for ceramic fabrication could be reduced from the standard sintering temperatures for many high dielectric materials (such as SFN) which are around 1450 °C [8,9]. The lattice parameters and unit-cell volume of the samples were calculated from the XRD data of the ceramic samples, based on orthorhombic symmetry (Fig. 2). After doping, a change in the unit-cell volume was observed. The unit-cell volume slightly decreased from $250.65 \text{ \AA}^3$ for the $x=0.05$ samples to $249.24 \text{ \AA}^3$ for the $x=0.20$ samples. It is possible that some Al^{3+} ions substituted Fe^{3+} ions in the lattice [14]. However, the slight decrease in unit-cell volume confirmed the very low solubility limit of Al in SFN.

Fig. 3 (insets) displays SEM micrographs of selected ceramic surfaces. All ceramic samples exhibited a quite dense form. Furthermore, the porosity level in the ceramic samples was consistent with the measured density, where the density increased with increasing Al concentration (Fig. 3). Fig. 3 also shows the average grain size of the ceramics as a function of Al concentration.

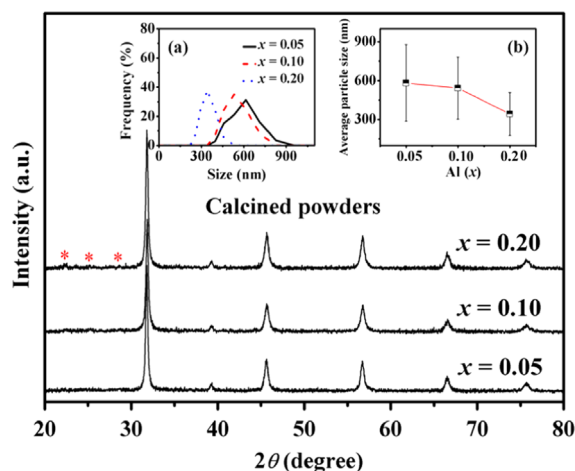


Fig. 1. XRD patterns of SFAN calcined powders (“*” indicates impurity phases). Inset (a): particle size distribution of the calcined powders. Inset (b): average particle size vs. x .

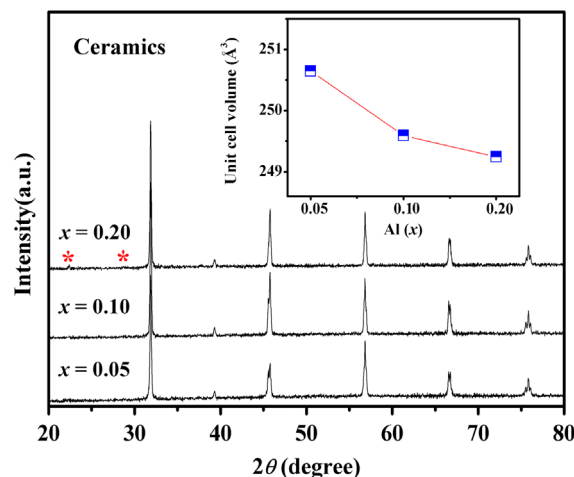


Fig. 2. XRD patterns of the SFAN ceramics. Inset: unit cell volume vs. x .

The microstructural investigation revealed that Al doping produced a decrease in grain size. Average values of grain size, as determined from the linear intercept method, decreased from $\sim 7.9 \mu\text{m}$ for the $x=0.05$ ceramics to $\sim 3.3 \mu\text{m}$ for the $x=0.20$ ceramics. The reduction in grain size may be due to the effect of doping where the presence of impurity phases had a main effect for higher Al doping samples, i.e. it inhibited grain growth. This can be related to the low solubility limit of Al in SFN.

Plots of the ϵ_r as a function of temperature at various Al concentrations and frequencies are shown in Fig. 4. The ϵ_r values tended to increase with increasing temperatures for all of the samples. This behaviour is similar to that reported in previous works with SFN and $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (BFN) ceramics [8,15]. Furthermore, the $x=0.05$ ceramics exhibited very high dielectric constants, i.e. $\epsilon_r > 82,000$ for temperatures $> 100^\circ\text{C}$ and $\epsilon_r > 199,000$ for temperatures $> 200^\circ\text{C}$ (at 1 kHz). These dielectric values are quite high compared to values for pure SFN ($\epsilon_r > 6000$ for temperatures $> 100^\circ\text{C}$ and $\epsilon_r > 40,000$ for temperatures

$> 200^\circ\text{C}$) and for other giant dielectric ceramics [8,9]. At high frequencies, the samples showed an increased dielectric constant-temperature stability.

In this work, Al doping was found to influence the dielectric properties of the ceramic samples. The ϵ_r values of the ceramics tended to decrease with increasing Al concentration. However, the ϵ_r values for the case of high Al concentration, such as the $x=0.20$ ceramics, were still considered high for high dielectric ceramics ($\epsilon_r > 54,000$ for temperatures $> 100^\circ\text{C}$). The presence of impurity phase (AlFeO_3) may cause a deterioration of the dielectric constant as it has a lower dielectric constant (e.g. $\epsilon_r \sim 1000$ at temperature $\sim 150^\circ\text{C}$) [16]. Fig. 4 also shows the $\tan\delta$ values as a function of temperature at various Al concentrations. The $\tan\delta$ values also tended to decrease with Al concentration. The presence of impurity phase in the ceramics (AlFeO_3) may be a reason for the lower loss tangent due to the fact that AlFeO_3 has a lower loss tangent value ($\tan\delta \sim 0.2$) [16,17]. The reduction of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ concentration after doping may be another reason for the reduction of loss tangent. However, it may have less contribution due to the low limit of solubility of Al in SFN.

It should be noted that the dielectric constant curves exhibit a frequency dependence similar to the $\tan\delta$ curves, especially for the $x=0.05$ ceramics (Fig. 4). To study this behaviour in more detail, ϵ_r as a function of frequency (f) at RT was plotted, as seen in the insets of Fig. 4. The dielectric constant of the ceramics decreased with increasing frequency. Furthermore, the dielectric constant-frequency curves presented a step type curve. This can be related to bulk grain, grain boundary and electrode (interface) effects in the studied samples as suggested by many previous works because the ceramics were heterogeneous conduction [2]. To further understand the dielectric behaviour, the technique of complex impedance spectroscopy was employed. Complex impedance spectroscopy is often used for analysis of bulk grain and grain boundary characteristics, etc. for many high dielectric ceramics. Normally, dielectric behaviour of many high dielectric ceramics due to bulk grain, grain boundary, and electrode responses can be investigated by using a simple equivalent circuit, i.e. three parallel resistance-capacitance circuits connecting in series. This can give rise to three arcs in a Z^* plot ($Z'-Z''$ plots) [18,19].

Z^* plots for all ceramics are presented in Fig. 5. For $x=0.05$ and $x=0.10$ ceramics, two arcs at low and high frequencies were clearly noted for each curve at low temperature (such as at -40°C). However, there was an arc at intermediate frequency that overlapped with the low frequency arc for each curve (indicated by “*” in insets of Fig. 5). However, only one arc presented at high temperatures (such as at 200°C) which was caused by the limit of the measurement. The small arc at high frequency should be related to bulk grain response. Intermediate and low frequency arcs may be related to grain boundary and electrode responses, respectively [20]. For the $x=0.20$ ceramics, arcs in the high and low frequency regions were noted but the intermediate frequency arc was not clearly observed. The high frequency arc for the $x=0.20$ ceramics should be associated with bulk grain response but the response for the low frequency arc was unclear and classified (by using only the Z^* plot).

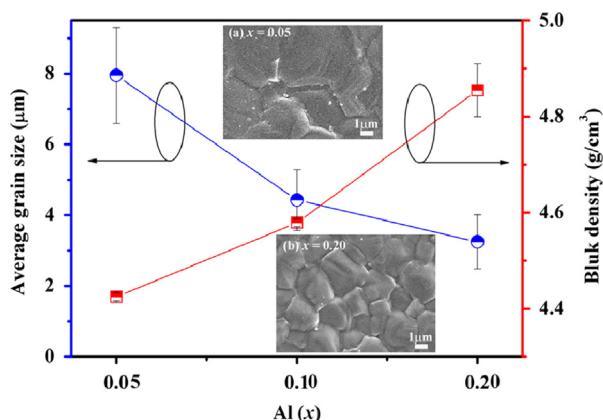


Fig. 3. Average grain size and bulk density as a function of Al concentration of SFAN ceramics. Inset: SEM micrographs of the selected SFAN ceramic surfaces: (a) $x=0.05$ and (b) $x=0.20$

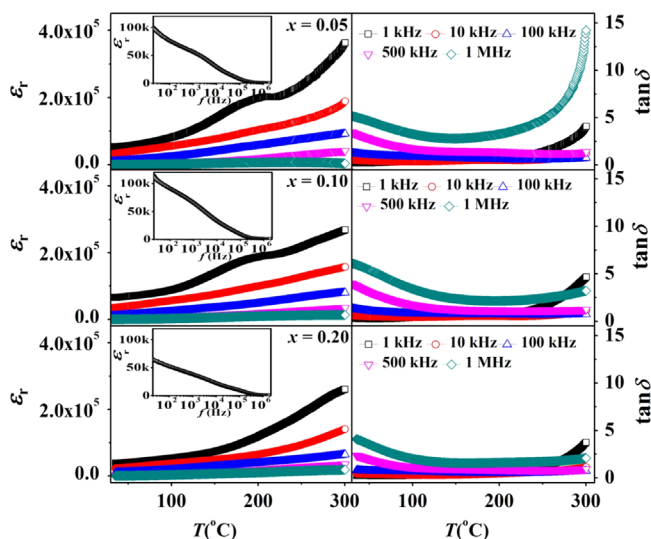


Fig. 4. Dielectric constant and loss tangent as a function of temperature for SFAN ceramics. Insets: ϵ_r vs. f for the ceramics at RT.

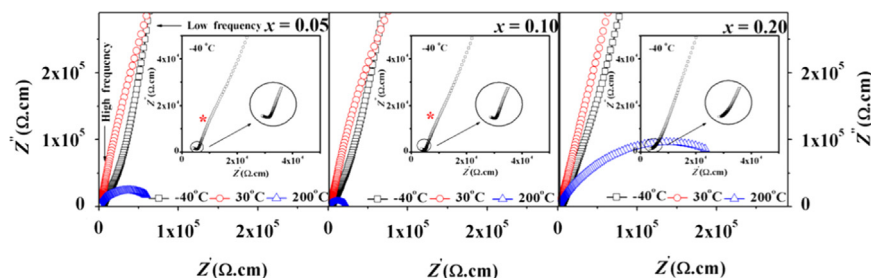


Fig. 5. Z' – Z'' plots of SFAN ceramics measured at different temperatures (“*” indicates the intermediate frequency arc).

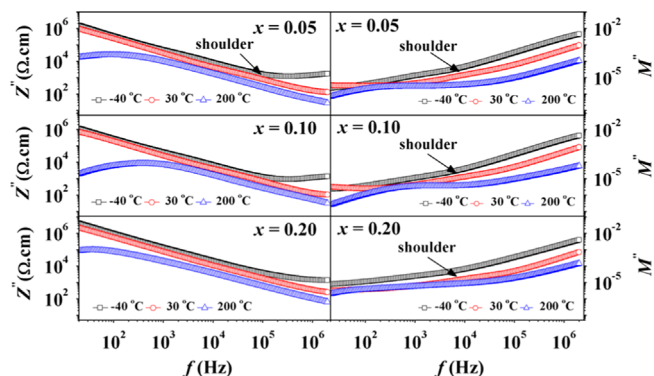


Fig. 6. Selected Z'' and M'' plots for the SFAN ceramics measured at different temperatures.

To undertake a further analysis for each response, the imaginary part of the impedance (Z'') and electric impedance modulus (M'') as a function of frequency are plotted, as seen in Fig. 6. High and low frequency peaks were noted at low and high temperatures, respectively, for all samples. It should be noted that Z'' and M'' plots presented an intermediate frequency peak for some measurement conditions. Considered together with the data from Z^* plots, the high, intermediate, and low frequency arcs should be associated with bulk grain, grain boundary, and electrode responses, respectively. In the present work, it is believed that bulk grain, grain boundary and electrode responses should be present in all ceramics. By using Z'' and M'' plots, however, it was not easy to observe all the three responses for every measurement condition.

Activation energies for each conduction, i.e. bulk grain, grain boundary and electrode responses, were calculated by using the following expressions [21], $\sigma = R^{-1}$ and $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$, where σ is conductivity and R values were extracted from the peaks of Z'' plots ($R = Z''_{\max}/2$) [22]. The Arrhenius plot of $\ln(1/R)$ versus $1/T$ can give the slope which is related to the activation energy for each conduction. Values of activation energy of each conduction for the studied ceramics are summarized in Table 1. However, the activation energy from the intermediate peak in the plots could not be calculated, since each peak at the intermediate frequency was very broad. The calculated activation energies for the peak in the high frequency region were in the range of 0.17–0.19 eV. These values are close to the values obtained in previous work for bulk grain conduction [19,23], which were related to the

Table 1

Activation energies of bulk grain, grain boundary and electrode conduction of SFAN ceramics.

x	Activation energy (eV)		
	Bulk grain	Grain boundary	Electrode
0.05	0.18	–	0.85
0.10	0.18	–	0.80
0.20	0.18	–	1.02

polaron hopping conduction mechanism [2]. Therefore, the peaks at high frequency for Z'' and M'' plots should be associated with the bulk grain response. The activation energies calculated from the peak in the low frequency region were in the range of 0.80–1.02 eV. These values are close to the activation energy of an electrode response [1,8,9]. Therefore, these peaks of the Z'' and M'' plots should be related to the electrode response.

Based on the obtained data, the dielectric behaviour of the ceramics can be explained in terms of the Maxwell–Wagner polarization mechanism since the studied ceramics exhibited heterogeneous conduction. This mechanism is often related to heterogeneous conduction caused by differences in Fermi level between different conduction regions [18]. For $x=0.05$ and $x=0.10$ ceramics, the dielectric behaviour (with high dielectric constants) can be linked with the three responses, i.e. bulk grain, grain boundary and electrode responses. In the case of the $x=0.20$ ceramic, the sample also showed the three responses but the grain boundary response had lower contribution. This may be due to the effect of the impurity phase which resulted in a heterogeneous composition in the samples.

4. Conclusions

The properties of $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics synthesized via the molten-salt technique were investigated. Using this technique allowed a reduction of the calcination temperature to a lower temperature compared to the conventional solid-state reaction method. Submicron powders were obtained by this technique. However, pure phase perovskite was observed only for the $x < 0.20$ compositions. Ceramics were then fabricated from the obtained powders. All ceramic samples showed very high dielectric constants and strong dielectric-frequency dispersion,

especially for the $x=0.05$ ceramics. In addition, the impedance spectroscopic analysis of the studied ceramics suggested that the ceramics had heterogeneous conduction which could be related to bulk grain, grain boundary and electrode responses. However, grain boundary response had lower contribution for the $x=0.20$ ceramics.

5. Conflict of interest statement

The authors declare no competing financial interest.

Acknowledgements

This work was supported by The Royal Golden Jubilee Ph. D. Program, The Thailand Research Fund (TRF, BRG5680002), the National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University.

References

- [1] Z. Wang, X.M. Chen, X.Q. Liu, Ba [(Fe_{0.9}Al_{0.1})_{0.5}Ta_{0.5}]O₃, Ceramics with extended giant dielectric constant step and reduced dielectric loss, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 034114.
- [2] U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, T. Tunkasiri, Impedance study of giant dielectric permittivity in BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ perovskite ceramic, *Curr. App. Phys.* 10 (2010) 21–25.
- [3] S. Ke, H. Huang, H. Fan, H.L.W. Chan, L.M. Zhou, Colossal dielectric response in barium iron niobate ceramics obtained by different precursors, *Ceram. Int.* 34 (2008) 1059–1062.
- [4] S. Saha, T.P. Sinha, Dielectric relaxation in SrFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 014109.
- [5] I.M. Reaney, J. Petzelt, V.V. Voitsekhovskii, F. Chu, N. Setter, B-site order and infrared reflectivity in A(B'B'')O₃ complex perovskite ceramics, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2086–2092.
- [6] I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A.S. Bogatin, M.A. Malitskaya, L. Jastrabik, High dielectric permittivity in AFe_{1/2}B_{1/2}O₃ nonferroelectric perovskite ceramics (A=Ba, Sr, Ca; B=Nb, Ta, Sb), *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 4130–4136.
- [7] K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, Magnetic susceptibilities and Mössbauer spectra of perovskites A₂FeNbO₆ (A=Sr, Ba), *J. Solid State Chem.* 154 (2000) 591–597.
- [8] Y.Y. Liu, X.M. Chen, X.Q. Liu, L. Li, Giant dielectric response and relaxor behaviors induced by charge and defect ordering in Sr(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 192905.
- [9] S. Ke, S. Fan, H. Haung, Dielectric relaxation in A₂FeNbO₆ (A=Ba, Sr and Ca) perovskite ceramics, *J. Electroceram.* 22 (2009) 252–256.
- [10] X. Yan, W. Ren, X. Wu, P. Shi, X. Yao, Lead-free (K, Na)NbO₃ ferroelectric thin films: preparation, structure and electrical properties, *J. Alloys Compd.* 508 (2010) 129–132.
- [11] Y. Zhou, M. Guo, C. Zhang, M. Zhang, Hydrothermal synthesis and piezoelectric property of Ta-doping K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics, *Ceram. Int.* 35 (2009) 3253–3258.
- [12] S.F. Shao, J.L. Zhang, P. Zheng, W.L. Zhong, C.L. Wang, Microstructure and electrical properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 084106.
- [13] S. Krohns, P. Lunkenheimer, S.G. Ebbinghaus, A. Loidl, Broadband dielectric spectroscopy on single-crystalline and ceramic CaCu₃Ti₄O₁₂, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 022910.
- [14] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of inter atomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751–767.
- [15] S. Ke, H. Haung, Giant low frequency dielectric tunability in high-*k* BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃ ceramics at room temperature, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 064104.
- [16] G.M. Santos, D.M. Silva, V.F. Freitas, G.S. Dias, A.A. Coelho, M. Pal, I.A. Santos, L.F. Cotica, R. Guo, A.S. Bhalla, Multiferroic behaviour of lead-free AlFeO₃ and Mn, Nb doped compositions, *Ferroelectrics* 460 (2014) 108–116.
- [17] A. Shireen, R. Saha, P. Mandal, A. Sundaresan, C.N.R. Rao, Multiferroic and magnetodielectric properties of the Al_{1-x}Ga_xFeO₃ family of oxides, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 57–59.
- [18] M. Li, D.C. Sinclair, A.R. West, Extrinsic origins of the apparent relaxorlike behavior in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics at high temperatures: a cautionary tale, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 084106.
- [19] M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, Origin of the high permittivity in (La_{0.4}Ba_{0.4}Ca_{0.2})(Mn_{0.4}Ti_{0.6})O₃ ceramics, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 084101.
- [20] M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, Relaxor ferroelectric-like high effective permittivity in leaky dielectrics/oxide semiconductors induced by electrode effects: a case study of CuO ceramics, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 114109.
- [21] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West, Electrical and structural characteristics of lanthanum-doped barium titanate ceramics, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 6355–6366.
- [22] M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, A.R. West, Influence of Mn doping on the semiconducting properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 232903.
- [23] A. Feteira, D.C. Sinclair, M.T. Lanagan, Structural and electrical characterization of CeAlO₃ ceramics, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 064110.

Electrical properties of BZT/mullite ceramic composites

Narumon Lertcumfu^a, Kamonpan Pengpat^{a,b}, Sukum Eitssayeam^{a,b}, Tawee Tunkasiri^{a,b},
Gobwute Rujijanagul^{a,b,*}

^aDepartment of Physics and Materials science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

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

Received 26 October 2014; accepted 14 March 2015

Available online 1 April 2015

Abstract

Ceramic composites of Mullite/barium zirconate titanate (BZT) were fabricated via a solid-state reaction synthesis. X-ray diffraction and microstructural analysis revealed that the composites contained many phases apart from mullite and BZT. The addition of BZT led to an increase in remanent polarization, dielectric constant, and piezoelectric coefficient of the materials. The increase in these properties was related to the high ferroelectric characteristics of BZT and the induced electric field that acts on the BZT particles under the applied external electric field. Some linear relations between the studied properties with volume fraction of BZT were proposed.

© 2015 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: D. Mullite; Dielectric; Ferroelectric; Piezoelectric; Barium Zirconate titanate

1. Introduction

Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) is a promising material for both conventional and advanced ceramics due to its low thermal expansion coefficient [1–3], high thermal conductivity [1], low dielectric constant ($\epsilon_r \sim 6\text{--}7$ at 1 kHz), resistance to high thermal shock [1], creep resistance [1,4], temperature stability and good chemical inertia [1,2,5]. The crystal structure of mullite is orthorhombic with lattice constants of $a=7.549 \text{ \AA}$, $b=7.680 \text{ \AA}$ and $c=2.884 \text{ \AA}$ (ICDD file 01-074-2419). Mullite can be prepared by chemical methods such as sol–gel, and precipitation techniques [6,7]. Furthermore, it can be synthesized from kaolinite [2], kaolinite–aluminium [3] and buaxite [1]. For many years past, mullite has been used for electrical insulators (electric substrates), electric-furnace roof, and low frequency induction furnaces [3,7].

Barium zirconate titanate ($\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$; BZTs) is a well-known lead free ferroelectric material. This material can be

formed by substitution of Zr ions at the Ti site (B-site) in the BaTiO_3 lattice [3]. BZTs are one of the most attractive materials for many years due to their high dielectric constant, piezoelectric properties and low loss tangent. BZT has potential applications as tunable microwave devices, memory, capacitors and actuators, etc. [2,3,8–10]. The properties of BZTs are dependent on the Zr content (or ratio of Zr/Ti). For example, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.03}\text{Ti}_{0.97})\text{O}_3$ ceramics show a high dielectric constant ($\epsilon_{r, \text{max}} \sim 12,000$ at 105°C) and good piezoelectric properties [11,12] and $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$ ceramics exhibit high dielectric tunability ($\sim 93\%$ at 455°C).

Recently, electrical properties of composites of some clays and ferroelectric materials have been reported such as kaolinite– BaTiO_3 [13,14] and kaolinite– SrTiO_3 [15]. The dielectric constant of these composites was found to improve by the addition of ferroelectric phases. However, ferroelectric and piezoelectric properties of composites in those previous works are unclear due to the lack of data. In the present work, new 0–3 composites between mullite and BZT were fabricated. Ferroelectric, dielectric, and piezoelectric properties of the composites were investigated. In this work, mullite synthesized

*Corresponding author. Tel.: +66 53943376; fax: +66 53357512.

E-mail address: rujijanagul@yahoo.com (G. Rujijanagul).

Table 1
The chemical composition of the Ranong kaolinite.

Element	wt%
SiO ₂	47.87
TiO ₂	0.04
Al ₂ O ₃	36.66
Fe ₂ O ₃	0.93
CaO	0.05
MgO	0.11
K ₂ O	1.78
Na ₂ O	0.05
LOI	12.82

LOI: weight loss during the analysis

from kaolinite and BZT with composition of Ba(Zr_{0.03}Ti_{0.93})O₃ was selected to form the composites due to its good electrical properties.

2. Experimental

Mullite powder was synthesized from fired Ranong kaolinite, from Thailand, at 1300 °C for 2 h. The chemical composition of the kaolinite powder is shown in Table 1. BZT powder was prepared by the conventional mixed oxide method, based on the stoichiometric of Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O₃ (BZT). To form the BZT powder, starting materials of BaCO₃, TiO₂ and ZrO₂ were mixed and then calcined at 1300 °C for 2 h. To form the composites, the mullite was mixed with the obtained BZT powder in ratios of between 20–80 vol% and then milled for 24 h. The mixed powders were formed into pellets by uniaxial pressing and then sintered at 1200–1500 °C for 2 h. The densities of all the samples were determined by using the Archimedes method. Phase formation of the samples was identified by the X-ray diffraction technique. The microstructures of the ceramics were observed by a scanning electron microscopy (SEM). For dielectric measurement, Ag paste was painted on both sides of the disks and heat treated at 500 °C for 0.3 h. The dielectric properties of the composites at room temperature (RT) were determined using a LCR meter (Model E4980A, Agilent Technologies). The ferroelectric properties were measured by a Sawyer Tower circuit. The piezoelectric coefficient (d_{33}) of the composites was measured using a piezometer system, after poling at 2 kV/mm for 30 min.

3. Results and discussion

In the present work, the composite samples were sintered at different sintering temperatures. Inset of Fig. 1 displays optimum sintering temperature as a function of BZT concentration. The amount of BZT influenced the optimum sintered density of the composites, where the optimum sintering temperature decreased with BZT content. This suggests that BZT affected the sinterability of the studied composites [14]. Measured density versus volume fraction of BZT is illustrated in Fig. 1. The density linearly increased with BZT concentration. This due to BZT as it has higher density (6.02 g/cm³) than mullite(2.52 g/cm³). Generally, the density of the composites

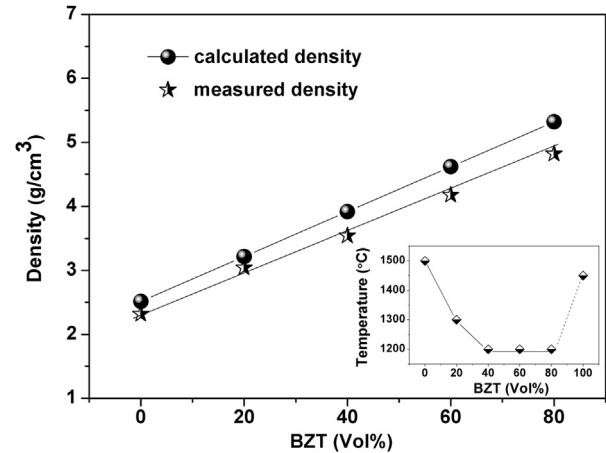


Fig. 1. The density versus BZT content of the mullite–BZT samples. Inset: optimum sintering temperature versus BZT content.

can be calculated using the equation:

$$\rho = \sum_i \rho_i \frac{V_i}{V} \quad (1)$$

where V_i refers to volume fraction of each phase in the composites. In this work, the calculated density can be roughly estimated from the following expression:

$$\rho_c = \rho_{Mullite}(1 - V_{BZT}) + \rho_{BZT}V_{BZT} \quad (2)$$

where ρ_c is the density of the composite, $\rho_{mullite}$ is the density of the mullite powder, ρ_{BZT} is the density of the BZT powder and V_{BZT} is the volume fraction of BZT. It should be noted that the trend of the calculated density matched well with that of the measured density (Fig. 1).

XRD patterns of the studied samples are shown in Fig. 2(a). The XRD pattern for the mullite sample presents multiphases including mullite and a small amount of SiO₂ (critobalite, quartz, coesite, silicon oxide) and Al₂O₃ (corundum). On the other hand, the 100 vol% BZT samples presented the BZT phase. Although the presence of mullite and BZT phases are expected for the composite samples, the results indicated that addition of BZT produced other phases such as barium feldspar (BaAl₂Si₂O₈), rutile (TiO₂) and critobalite (SiO₂), quartz (SiO₂), coesite (SiO₂), silicon oxide (SiO₂), corundum (Al₂O₃) and mica (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂), where BaAl₂Si₂O₈ is the main phase for the 20 and 40 vol% samples. The presence of BaAl₂Si₂O₈ has also been observed in previous works [13,14] for composites between kaolinite and BaTiO₃. This was proposed to be due to the reaction between kaolinite and BaTiO₃ at high temperatures [13,14]. In the present work, it is possible that there were some chemical reactions between mullite and BZT during the sintering process. However, the amount of BaAl₂Si₂O₈ and the other phases decreased with increasing BZT content. In addition, BZT phase was clearly noted for the samples contained BZT ≥ 60 vol%. X-ray intensities of BaAl₂Si₂O₈ (at $2\theta \sim 26^\circ$) and BZT (at $2\theta \sim 31^\circ$) phases versus BZT content are shown in Fig. 2(b). Since the present composites contained many phases, Eq. (2) do not reflect the real nature of the studied composites. However, the

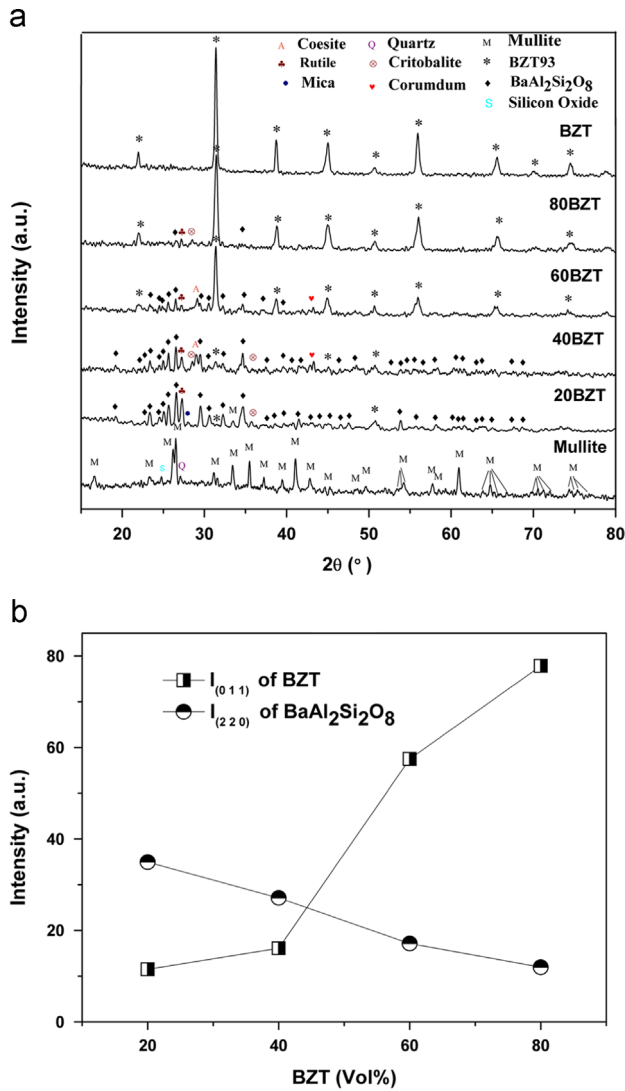


Fig. 2. (a) XRD patterns of mullite–BZT samples and (b) intensities of X-ray peak for BaAl₂Si₂O₈ and BZT phases as a function BZT content.

match of the trends between calculated and measured densities as shown in the [previous section](#), may be due to main phases of mullite and BZT still being present in the composites after the composites were formed.

Selected SEM micrographs and their corresponding energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis (EDS) are illustrated in [Fig. 3](#). For the unmodified samples, the chemical analysis revealed that the main elements were Si, Al, and O, which corresponded to the mullite phase. For the 40 vol% samples, there were two main groups of elements, i.e., Ba, Si, Al, and O which corresponded to BaAl₂Si₂O₈ and Ti, and O which corresponded to TiO₂. In the case of the 80 vol% samples, the EDS data suggested that the observed elements belonged to BaAl₂Si₂O₈, TiO₂, and BZT (Ba, Ti, Zr, and O were noted). The phases of BaAl₂Si₂O₈, TiO₂, and BZT are indicated in the SEM micrographs of [Fig. 3](#). These EDS results confirmed the presence of the main phases detected by XRD. The 20 and 40 vol% samples were more heterogeneous in their microstructure than the other samples. This may be due to the samples

containing many phases. Also, BZT addition produced a decrease in grain size of the composites. The average grain size decreased from 3.0 μm for the unmodified sample to 0.8 μm for the 80 vol% composite sample. The smaller grain size in the composites may be due to the fact that composites had many phases, where each phase reduced the sinterability and inhibited grain growth for other phases. Furthermore, lower sintering temperatures for higher BZT content may contribute to this behavior. Therefore, addition of BZT had very strong effects on the phase formation and the microstructure of the composites.

P–*E* hysteresis loops at RT of the samples are illustrated in [Fig. 4](#). The mullite sample showed a very slim and slant hysteresis loop while the BZT sample presented a normal ferroelectric hysteresis loop. The ferroelectric properties of the BZT sample such as remanent polarization (*P_r* ~ 11.09 μC/cm²) and coercive field (*E_c* ~ 3.47 kV/cm) were close to those reported in previous work [\[11\]](#). In the case of the composites, the addition of BZT produced an improvement in ferroelectric behavior as compared to the mullite samples. The value of *P_r* as a function of BZT content, illustrated in [Fig. 5](#), increased nonlinearly with increasing BZT content. From the obtained data, the volume fraction of BZT (*V_{BZT}*) had a linear relation with 1/*P_r*^{0.5} which can be expressed as:

$$1/P_r^{0.5} = (-1.8)V_{BZT} + 1.97 \quad (3)$$

A plot of 1/*P_r*^{0.5} and *V_{BZT}* for the studied samples is presented in the inset of [Fig. 5](#). The improvement of *P_r* value is probably due to the BZT phase which exhibits stronger ferroelectric properties than the other phases [\[16\]](#). Furthermore, it has also been proposed that the electric field (*E_p*) that acts on the piezoelectric particles in the 0–3 ferroelectric composites can be calculated by the following expression [\[16,17\]](#):

$$E_p = \frac{3(\epsilon_{non-ferro}/\epsilon_{ferro})}{(1 + 2(\epsilon_{non-ferro}/\epsilon_{ferro})) - V_{ferro}(1 - \epsilon_{ferro}/\epsilon_{non-ferro})} E_0 \quad (4)$$

where $\epsilon_{non-ferro}$ and ϵ_{ferro} are the dielectric constants of the non-ferroelectric and ferroelectric phases, respectively, *V_{ferro}* is the volume fraction of the ferroelectric phases, and *E₀* is the externally applied electric field. Eq. (4) can be simplified to the following equation:

$$E_p = \frac{A}{B - C(V_{ferro})} E_0 \quad (5)$$

where *A*, *B*, and *C* are constants. From Eq. (5), *E_p* depends only on the volume fraction as other parameters are constants. In the present work, however, *E_p* for the composites cannot be directly determined from Eq. (5) but this equation can be of help for a rough understanding of the improvement of the polarization after adding the BZT phase. Hence, a higher volume fraction of BZT can produce a higher *E_p* value that acts on BZT particles in the composites which then results in a higher *P_r* value.

The dielectric constant (ϵ_r) as a function of frequency of samples at RT is shown in [Fig. 6](#). For the BZT sample, the dielectric constant level was found to be close to data from previous work [\[14\]](#). For the mullite and composite samples, the

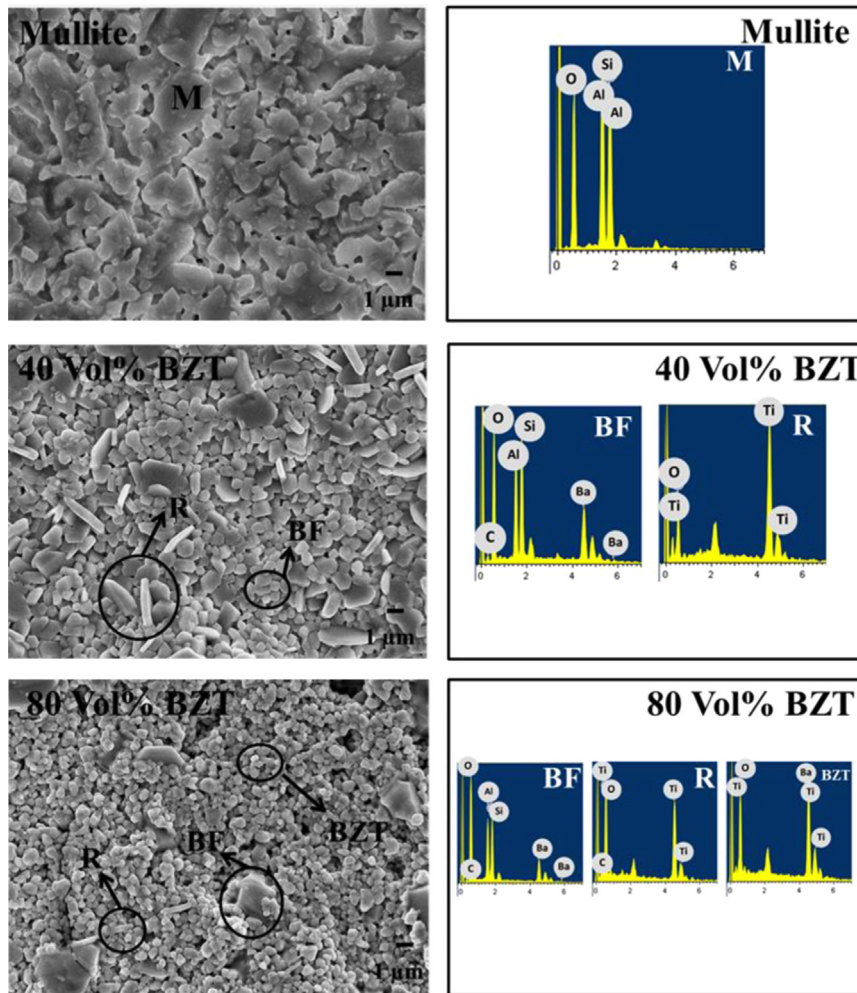


Fig. 3. Selected SEM micrographs and their corresponding EDS results. (M: mullite, BF: barium feldspar, R: rutile).

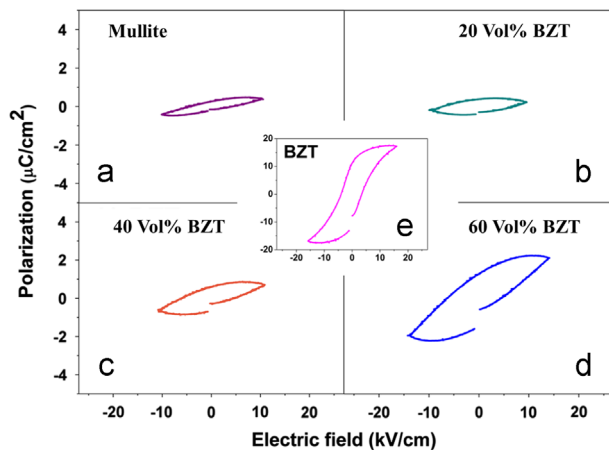


Fig. 4. P - E hysteresis loops of the mullite-BZT samples : (a) mullite, (b) 20, (c) 40, (d) 60 and (e) 100 vol% BZT contented samples.

dielectric constant exhibited high frequency stability. Furthermore, addition of BZT increased the dielectric constant of the samples (Fig. 7). Values of ϵ_r calculated from many models for the 0–3 composites, such as series [18], cube [19] and Furukawa [20] models, are also inserted in Fig. 7. However, the dielectric

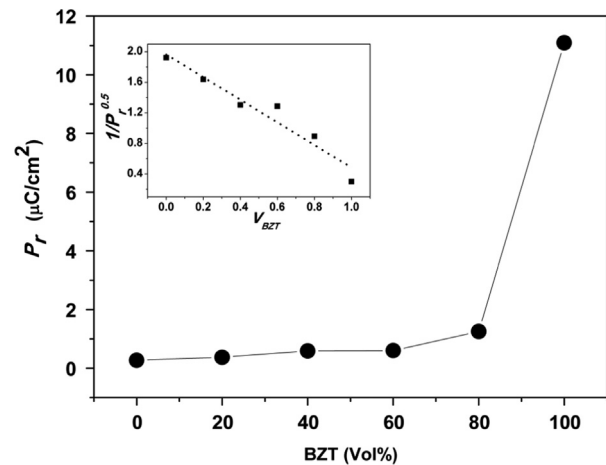


Fig. 5. P_r value as a function of BZT content (V_{BZT}) of the studied samples. Inset: $1/P_r^{0.5}$ versus V_{BZT} .

constants for the studied composites did not obey these models. The deviation from the models may be because the studied composites contained more than two phases. However, volume of BZT (V_{BZT}) has a linear function with $1/\epsilon_r^{0.25}$. A plot of $1/\epsilon_r^{0.25}$ versus V_{BZT} is displayed in the inset of Fig. 7. From the

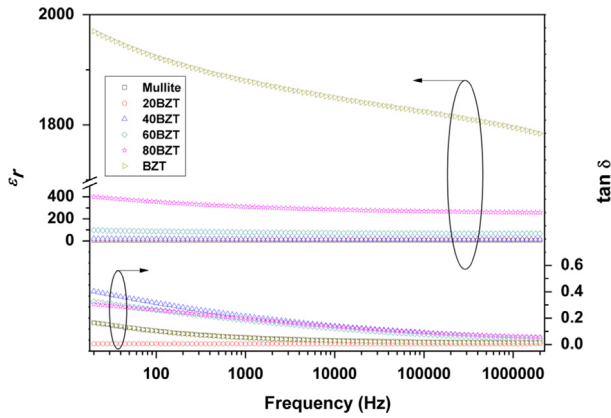


Fig. 6. Variation of dielectric constant and loss tangent on frequency of BZT–mullite composites at room temperature.

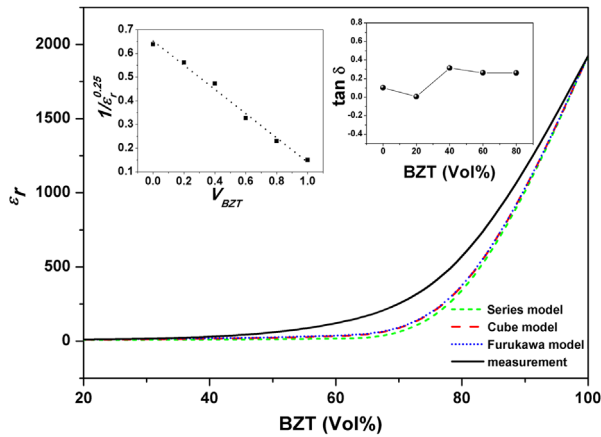


Fig. 7. Comparison of the model with the dielectric constant results. Inset (a) $1/\epsilon_r^{0.25}$ versus V_{BZT} . Inset (b) $\tan \delta$ versus BZT content at 1 kHz and RT.

plot, the relation between $1/\epsilon_r^{0.25}$ and V_{BZT} can be expressed as:

$$1/\epsilon_r^{0.25} = (-0.51)V_{BZT} + 0.65 \quad (6)$$

The increase in dielectric constant in this work is probably due to the higher volume fraction of ferroelectric phase (BZT) which produced the higher total polarization of the composites [16].

Plots of loss tangent ($\tan \delta$) versus frequency are illustrated in Fig. 6. Values of $\tan \delta$ for all samples changed slightly with frequency. The values of $\tan \delta$ for all samples were lower than 0.39. However, the 20 vol% sample showed the lowest $\tan \delta$ values (~ 0.006) at 1 kHz and RT. The lowest $\tan \delta$ value for the 20 vol% sample may be due to this composition contained many phases which all of them have low loss tangent values.

The effect of BZT content on the piezoelectric coefficient (d_{33}) of the studied samples is shown in Fig. 8. The d_{33} value of the samples increased with the amount of BZT. Plots of calculated d_{33} according to many models are also inserted in Fig. 8. Again the measured d_{33} values for this work did not match with any model due to the multiphase problem of the studied composites. However, $1/d_{33}^3$ had a direct relation with

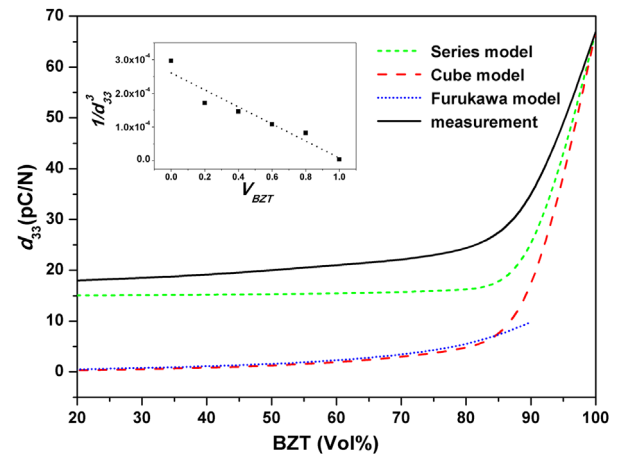


Fig. 8. Piezoelectric coefficient (d_{33}) as a function of BZT content (V_{BZT}). Inset: $1/d_{33}^3$ versus V_{BZT} .

V_{BZT} which can be fitted via the equation:

$$1/d_{33}^3 = (-2.53)V_{BZT} + 2.61 \quad (7)$$

A plot of $1/d_{33}^3$ versus V_{BZT} is displayed in the inset of Fig. 8. The increase in d_{33} coefficient can be explained in term of the E_p value (in Eq. (5)), i.e., a higher volume fraction of BZT content can result in a higher E_p value which can enhance the polling efficiency. Therefore, the higher BZT content samples have easier poling. This can produce a higher d_{33} coefficient for higher BZT content composites. Beside the effects of volume fraction of the ferroelectric phase, however, the size of the ferroelectric particles or particle clusters is another factor that may affect the electrical properties [21,22]. However, there was no systematic work to study this factor and it should be investigated in further work.

4. Conclusion

This work presents the effects of BZT addition on phase formation, microstructure and electrical properties of mullite–BZT composites. The BZT addition resulted in the formation of other phases beside the mullite and BZT phases as observed by an XRD technique. Chemical analysis combined with microstructural studies confirmed the phase formation observed by the XRD technique. Increasing BZT content produced better electrical properties including remanent polarization, dielectric constant and piezoelectric coefficient. The improvement was proposed to be associated with the higher ferroelectric properties of the BZT phase. Furthermore, this improvement might be linked with the induced internal electric field in the composites where this field could be related to the volume fraction of BZT.

Conflict of interest

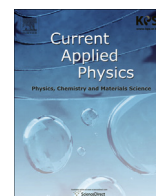
We declare that we do not have any commercial or associative interest that represents a conflict of interest in connection with the work submitted.

Acknowledgments

This work was supported by the Research and Researchers for Industries-RRI, the National Research Council of Thailand, National Research University (NRU) Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, The Thailand Research Fund (TRF, BRG5680002), Faculty of Science and Grad School Chiang Mai University.

References

- [1] H.S. Tripathi, A. Dhose, M.K. Halder, B. Mukherjee, H.S. Maiti, Microstructure and properties of sintered mullite developed from Indian bauxite, *Bull. Mater. Sci.* 35 (2012) 639–643.
- [2] B.M. Kim, Y.K. Cho, S.Y. Yoon, R. Stevens, H.C. Park, Mullite whiskers derived from kaolin, *Ceram. Int.* 35 (2009) 579–583.
- [3] C.Y. Chen, G.S. Lan, W.H. Tuan, Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts, *Ceram. Int.* 26 (2000) 715–720.
- [4] M.A. Sainz, F.J. Serrano, J.M. Amigo, J. Bastida, A. Caballero, XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite–alumina mixtures, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 403–412.
- [5] V. Viswabaskaran, F.D. Gnanam, M. Balasubramanian, Mullitisation behaviour of calcined clay–alumina mixtures, *Ceram. Int.* 29 (2003) 564–571.
- [6] A. Sedaghat, E.T. Nassaj, G.D. Soraru, T. Ebadzadeh, Microstructure development and phase evolution of alumina–mullite nanocomposite, *Sci. Sin.* 45 (2013) 239–303.
- [7] J. Anggono, Mullite ceramic: its properties, structure, and synthesis, *J. Tek. Mesin* 7 (2005) 1–10.
- [8] J.W. Kim, H. Shima, K. Nishida, T. Yamamoto, Structural and tunable characteristics of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ films prepared by rf-magnetron sputtering using a metal target, *J. Korean Phys. Soc.* 65 (2014) 275–280.
- [9] J.Q. Qi, B.B. Liu, H.Y. Tian, H. Zou, Z.X. Yue, L.T. Li, Dielectric properties of barium zirconatetitanate (BZT) ceramics tailored by different donors for high voltage applications, *Solid State Sci.* 14 (2012) 1520–1524.
- [10] X.G. Tang, J. Wang, X.X. Wang, H.L.W. Chan, Effects of grain size on the dielectric properties and tunabilities of sol–gel derived $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ceramics, *Solid State Commun.* 131 (2004) 163–168.
- [11] P. Jarupoom, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. tunkasiri, D.P. Cann, G. Rujijanagul, Effects of the NiO nanoparticles on the magnetic properties and diffuse phase transition of the BZT/NiO composite, *Nano Res. Lett.* 7 (2012) 59.
- [12] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, Piezoelectric and strain properties of $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ceramic, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 489–1493.
- [13] A. See, J. Hassan, M. Hashim, W.M.D.W. Yusoff, Dielectric variation of barium titanate additions on mullite–kaolinite sample, *J. Solid State Sci. Technol.* 16 (2008) 197–204.
- [14] K. Chen, Y.P. Pu, J.K. Liu, Crystal structure and dielectric properties of barium titanate–kaolinite composite, *Ceram. Int.* 38 S (2012) S101–S104.
- [15] A. see, J. Hassan, M. Hashim, A.H. Shaari, W.M.D.W. Yusoff, Dielectric properties of strontium titanate filled mullite composites at 10 Hz–1 MHz, *J. Solid State Sci. Technol.* 17 (2009) 182–188.
- [16] C. Xin, H. Shifeng, C. Jun, Piezoelectric, dielectric, and ferroelectric properties of 0–3 ceramic/cement composites, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 094110.
- [17] D.J. Mickish, Effects of interfacial polarization and loading factor in dielectric-loss measurements of composites, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 5923.
- [18] J.-H. Seol, J.S. Lee, H.-N. Ji, P. Ok, G.P. Kong, K. -S. Kim, C.Y. Kim, W. -P. Tai, Piezoelectric and dielectric properties of $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ –PVDF composites, *Ceram. Int.* 38 S (2012) S263–S266.
- [19] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang, High piezoelectric d_{33} coefficient in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_3$ lead-free ceramics with relative high Curie temperature, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2325–2327.
- [20] T. Furukawa, K. Ishida, E. Fukada, Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics, *J. Appl. Phys.* (1979) 4904.
- [21] G. Rujijanagul, S. Boonyakul, T. Tukasiri, Effect of the particle size of PZT on the microstructure and the piezoelectric properties of 0–3 PZT/polymer composites, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 1943.
- [22] G. Rujijanagul, S. Jompruan, A. Chaipanich, Influence of graphite particle size on electrical properties of modified PZT–polymer composites, *Curr. Appl. Phys.* 8 (2008) 359–362.



Enhanced piezoelectric properties near the morphotropic phase boundary in lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics

Parkpoom Jarupoom ^a, Pharatree Jaita ^b, Rattikorn Yimnirun ^c, Gobwute Rujijanagul ^{b,*}, David P. Cann ^d

^a Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Lanna (RMUTL), Chiang Mai 50300, Thailand

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

^c School of Physics, Institute of Science, and NANOTEC-SUT Center of Excellence on Functional Nanomaterials, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 June 2015

Received in revised form

18 August 2015

Accepted 1 September 2015

Available online 8 September 2015

Keywords:

Morphotropic phase boundary

Piezoelectric responses

Binary system

Lead-free ceramics

ABSTRACT

Lead-free piezoelectric ceramics of the composition $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ or $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ (when $x = 0-0.20$ mol fraction) were prepared by a conventional mixed-oxide method and sintered at 1050°C for 4 h. The effects of BNiT content on the phase equilibria, and the dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties were systematically investigated. High density sintered specimens ($5.71-6.12\text{ g/cm}^3$) were obtained for all compositions. X-ray diffraction patterns showed that all BKT-BNiT samples exhibited a single perovskite phase which confirms that BNiT and BKT formed a solid solution up to $x = 0.20$. A morphotropic phase boundary (MPB) separating a BKT-rich tetragonal phase and a BNiT pseudo-cubic phase was identified over the compositional range $0.05 < x < 0.10$, where enhanced electrical properties were observed. The optimum dielectric properties ($\epsilon_r = 1710$, $\tan\delta = 0.036$), ferroelectric properties ($P_r = 16.6\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, $E_c = 22.5\text{ kV/cm}$ and $R_{sq} = 0.86$) and piezoelectric properties ($d_{33} = 288\text{ pC/N}$, $S_{max} = 0.22\%$ and $d'_{33} = 313\text{ pm/V}$) were observed with a relatively high $T_m \sim 304^\circ\text{C}$ within this MPB region. Overall, these results indicate that the BKT-BNiT ceramic system is a promising lead-free piezoelectric candidate for further development for actuator applications.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) and related compositions have been the mainstay for high performance actuators and transducers, owing to their superior piezoelectric properties and electromechanical coupling coefficients and their excellent dielectric properties [1]. However, these materials are disadvantageous with respect to the environment and human health. In order to circumvent issues related to lead toxicity, extensive research has been focused on the quest for alternate piezoelectric materials. Therefore, there has been a growing research interest in developing alternative lead-free piezoelectric materials that can eventually replace the current lead-based materials [2–4].

Recently, many interesting lead-free based piezoelectric materials have been reported that offer comparable properties to that of

PZT-based ceramics, making them viable candidates for numerous applications. Among lead-free perovskite-based piezoelectric materials, bismuth potassium titanate, $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BKT) has been considered to be one of the most promising materials [5–11]. The compound BKT was first fabricated by Smolenskii et al. [5] in 1959. It is a typical ferroelectric material with a stable perovskite structure with tetragonal symmetry at room temperature and a relatively high Curie temperature (T_c) in range of $380-420^\circ\text{C}$ [6,9]. Ivanova et al. [10] also reported that BKT has a tetragonal structure with lattice parameters of $a = 3.913\text{ }\text{\AA}$ and $c = 3.993\text{ }\text{\AA}$ at room temperature. A transition into a pseudo-cubic phase was observed at about 270°C , and a transition into a cubic phase was found at around 410°C [10]. The piezoelectric coefficient (d_{33}) of BKT was measured to be 69.8 pC/N as reported by Hiruma et al. [11]. However, it is difficult to prepare highly-dense BKT ceramics due to the fact that secondary phases such as $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ are easily formed during the sintering process at high temperatures. Moreover, the piezoelectric properties of BKT are not generally high enough for the most applications [12]. In order to further enhance the

* Corresponding author.

E-mail address: rujijanagul@yahoo.com (G. Rujijanagul).

piezoelectric properties of BKT-related ceramics and to meet the requirements for typical actuator applications, it is necessary to develop new BKT-based materials. Finding compositions near a morphotropic phase boundary (MPB) between two ferroelectric end members with different crystal structures is a common strategy for improving the piezoelectric properties of piezoelectric materials. Within this MPB region, the maximum polarization values are attainable which leads to enhancement of the electrical properties [13]. Many BKT-based solid solutions such as BKT-BaTiO₃ [14], BNT-BKT-LiTaO₃ [15], BKT-LiNbO₃ [16], and BKT-BiFeO₃ [17,18], thus have been fabricated and their MPB regions have been investigated. However, further research new modified BKT systems are still necessary to obtain piezoelectric properties comparable to PZT.

Bismuth nickel titanate (BNiT) is another promising lead-free piezoelectric material [19]. However, BNiT is unstable when formed under normal atmosphere and normal pressure [20]. Choi et al. [21] reported that BNiT had a perovskite structure, and it showed evidence of a pseudo-cubic phase when fabricated under high atmospheric pressures. Kitada et al. [22] fabricated single phase Bi(Ni_{0.5}Ti_{0.5})O₃ under a high pressure of 6 GPa by using a multianvil-type high-pressure apparatus. The *P*-*E* hysteresis data on BNiT ceramics synthesized under high pressure for 30-days showed that this material presented a ferroelectric state with a weak remanent polarization of $P_r = 0.30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and a coercive field of $E_c = 9.1 \text{ kV}/\text{cm}$ (measured at a maximum electric field of 30 kV/cm). Kitada et al. [22] also reported that the BNiT samples had a multidomain structure and ferroelectricity on the basis of scanning nonlinear dielectric microscopy (SNDM) and *P*-*E* hysteresis loop measurements. It is expected that this material is a multiferroic material with possible application in multiple-valued logic and optical isolator systems.

Recently, Bai et al. [23] reported that the binary system of (1-*x*) Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-*x*BNiT exhibited reasonable piezoelectric properties at the MPB (*x* = 0.06 and 0.14). Furthermore, Choi et al. [21] found that the BNiT-PbTiO₃ system exhibited excellent piezoelectric properties with a d_{33} of 250 pC/N at the MPB composition (0.51BNT-0.49 PT sample). It is expected that BNiT can form a solid-solution with BKT resulting in improvement of the piezoelectric properties.

To our knowledge, the properties of BKT-BNiT ceramics has not been investigated before. Thus, the present research is aimed at fabricating ceramics within a new binary system based on (1-*x*) BKT-*x*BNiT and focused on the MPB region which would be expected to show excellent piezoelectric properties as compared to the unmodified BKT ceramics. The role of the BNiT mole fraction on the density, phase evolution, electrical properties (dielectric, ferroelectric and piezoelectric) and the electric field-induced strain behavior of BKT ceramics were investigated and are discussed in detail.

2. Experimental section

Within the binary system of (1-*x*)BKT-*x*BNiT (where *x* = 0, 0.05, 0.10, 0.15 and 0.20) ceramics were prepared by a conventional mixed oxide method. Analytical grade reagents of Bi₂O₃ (99.9%), K₂CO₃ (99%), TiO₂ (99.9%) and NiO (99.9%) were used as starting materials. The raw materials were stoichiometrically weighed according to the (1-*x*)BKT-*x*BNiT formula, and then vibratory milled with yttrium stabilized zirconia media for 6 h in an ethanol solution. The slurry was then dried in an oven. After drying, the obtained powder was calcined at 900 °C for 2 h with a heating/cooling rate of 5 °C/min. Afterward, 3 wt% of polyvinyl alcohol (PVA) binder were then mixed with the powders before being uniaxially pressed into discs. These pellets were then sintered at 1050 °C for a

4 h dwell time with a heating/cooling rate of 5 °C/min. An x-ray diffractometer (Bruker, D8 Discover) was used to identify the phase of the ceramics. The bulk density was measured in accordance with Archimedes' method with ASTM standard C 373-88. For the electrical measurements, silver paste was used to form the electrodes. The dielectric properties were measured using an LCZ-meter (Hewlett Packard 4192A) at frequencies of 10–1000 kHz. A ferroelectric test system (Radiant technology) was used to measure the polarization-electric field (*P*-*E*) hysteresis data. For the piezoelectric measurements, all samples were poled at 25 °C in a stirred silicone oil bath by applying a DC electric field equal to 5 kV/mm for 15 min. The low-field piezoelectric coefficient (d_{33}) of each sample was measured using a d_{33} -meter (KCF Technologies, S5865) at a frequency of 50 Hz from samples aged 24 h. The room temperature strain-electric field (*S*-*E*) data were obtained using an optical displacement sensor (Fotonic Sensor, MTI-2100) combined with Radiant ferroelectric test system.

3. Results and discussion

After sintering, all compositions showed high densities over the range of 5.71–6.12 g/cm³. However, the data clearly showed that a variation in the mole fraction of BNiT had a significant influence on sample density, i.e., the addition of BNiT caused an increase in density (see Table 1). X-ray diffraction patterns of all ordinary calcined (1-*x*)BKT-*x*BNiT ceramics are shown in Fig. 1(a). The patterns showed that all samples exhibited a single phase perovskite structure. Dense samples were obtained for all compositions, which also resulted in a single phase composition according to XRD measurements. No impurity peaks, such as those of K₂Ti₆O₁₃, could be detected thus confirming that the reagents completely reacted to form the final perovskite phase [11,24]. This suggested that a solid solution was obtained between BNiT and BKT during the calcination and sintering process. The solubility limit of BNiT in BKT lattice is believed to be more than 20 mol% because no trace of any secondary phases was detected within the detection limits of the laboratory scale XRD instrument. This observation was also similar to the Bi(Ni_{0.50}Ti_{0.50})O₃-PbTiO₃ (BNiT-PT) binary system previously reported by Takenaka et al. [25] which reported that the maximum solubility limit of BNiT in PT was around 30–50%. The positions of all peaks slightly shifted towards higher 2θ angles in comparison with pure BKT. This is consistent with expectations given that the Ni²⁺ (0.69 Å) ion has a smaller ionic radii on the perovskite B-site compared to Ti⁴⁺ (0.74 Å) [26], resulting in a change of unit cell size.

X-ray analysis conducted over a narrow range of $2\theta = 44$ –47° range is shown in Fig. 1(b). The pure BKT phase could be indexed according to a tetragonal unit cell which was matched with JCPDS file number 36–0339 for the (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ tetragonal phase [11], which is consistent with the results observed earlier by Thongtha et al. [27]. In agreement with previously reported studies [11,13–17,24], BKT samples had a tetragonal symmetry, as evidenced by the splitting of (002)/(200) peaks at $2\theta \sim 46^\circ$ and the existence of a single (111) peak at 2θ angle of approximately 40°. It

Table 1
Physical and dielectric properties of (1-*x*)BKT-*x*BNiT ceramics sintered at 1050 °C.

<i>x</i>	Density (g/cm ³)	<i>c/a</i>	ϵ_r^a	$\tan\delta^a$	$\epsilon_{\max}^b$	T_m (°C)
0	5.71	1.0141	1130	0.035	3500	351
0.05	5.86	1.0104	1680	0.039	4550	304
0.10	5.93	1.0102	1710	0.036	3950	277
0.15	5.95	1.0075	1670	0.039	3200	270
0.20	6.12	1.0069	1410	0.042	3640	265

^a Dielectric data obtained at room temperature and a frequency of 1 kHz.

^b Dielectric data obtained at high temperature (25–500 °C) and a frequency of 10 kHz.

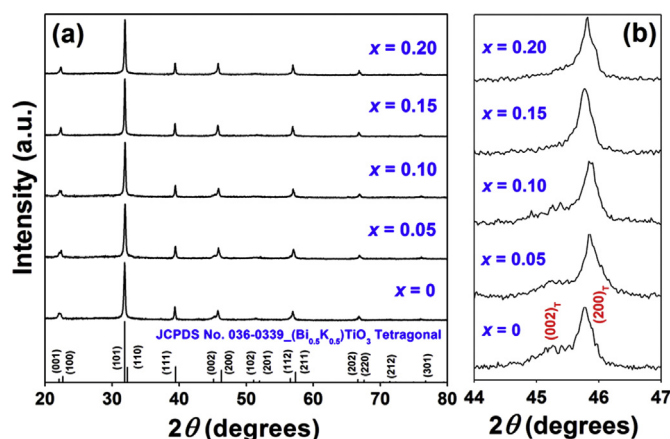


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ ceramics sintered at 1050°C where (a) $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ and (b) $2\theta = 44\text{--}47^\circ$.

is worth noting that the addition of BNiT tended to change the crystal structure of the BKT ceramic. Splitting of the $(002)/(200)$ peaks at $2\theta \sim 46^\circ$ was observed for the samples contained 5–10 mol % of BNiT. However, with a further increase in BNiT content up to 15–20%, the $(200)_T-(002)_T$ diffraction peaks gradually merged into a single peak. This suggested that there was a change from tetragonal symmetry in pure BKT to pseudo-cubic symmetry with the addition of BNiT [20] which can be seen clearly from the XRD patterns in Fig. 1(b). Therefore, a morphotropic phase boundary (MPB) separating tetragonal and pseudo-cubic phases may exist over the composition range of $0.05 < x < 0.10$, where the improved electrical properties would be expected. In order to confirm the appearance of the phase transition in more detail, the lattice parameters (a and c) and tetragonality ratio (c/a) values were calculated from the XRD data. From the lattice constant analysis (Fig. 2), a decrease of tetragonality (c/a) value was observed with an increase in the BNiT mole content which confirms the transformation from tetragonal to pseudo-cubic symmetry (for higher BNiT concentration of $x > 0.10$ samples). This also indicates a decrease in lattice anisotropy for the BKT-BNiT system.

Plots of the room temperature dielectric constant (ϵ_r) at a frequency of 1 kHz and low-field piezoelectric coefficient (d_{33}) as a function of BNiT concentration are shown in Fig. 3. The dielectric data are also summarized in Table 1. The ϵ_r of pure BKT was found to

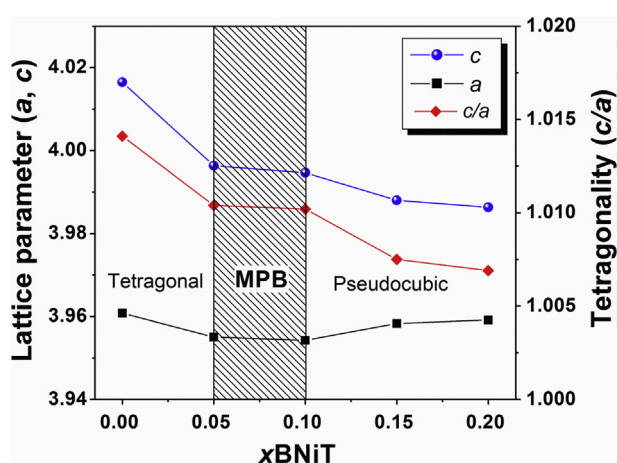


Fig. 2. Plots of lattice parameter (a and c) and tetragonality (c/a) values as a function of BNiT content of $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ ceramics sintered at 1050°C .

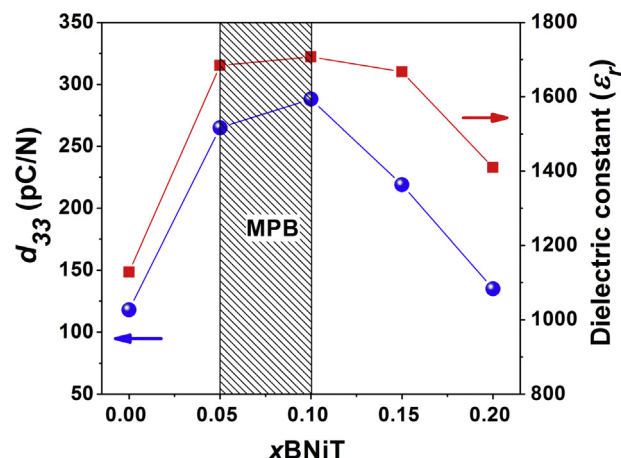


Fig. 3. Plots of room temperature dielectric constant (ϵ_r) at a frequency of 1 kHz and low-field piezoelectric coefficient (d_{33}) as a function of BNiT content.

be 1130 with a $\tan\delta$ value of 0.035. The addition of 5 mol% BNiT increased the ϵ_r value to 1680 while the dielectric loss was largely unchanged. In this study, the composition $0.90\text{BKT}-0.10\text{BNiT}$ exhibited the maximum room temperature ϵ_r value of 1710. With further increase in BNiT content beyond 10 mol% a decrease in ϵ_r was observed.

Fig. 4 displays the temperature dependence of the dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) for the $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ ceramics, measured at various frequencies. It can be seen that the ϵ_r versus temperature data for all samples were rather similar. The dielectric trace showed a strong frequency dependence especially for temperatures near the phase transition region. In this study, pure BKT exhibited the highest transition temperature of 351°C , defined as the temperature at which the dielectric constant reached a maximum value (T_m). This value is consistent with T_m data previously reported by Zuo et al. [16]. The T_m at the maximum dielectric constant decreased with the addition of BNiT. Nevertheless, a broad dielectric maximum at T_m was observed which could be attributed to a relaxor mechanism [28,29]. With increasing BNiT content up to $x = 0.20$, the dielectric peak near T_m became more broad and exhibited a more significant frequency dispersion. Furthermore, T_m shifted to lower temperatures with increasing BNiT (see Fig. 4(f)).

The polarization-electric field (P - E) hysteresis data for $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ ceramics are shown Fig. 5. The samples were subjected to an external electric field of 70 kV/cm and a frequency of 1 Hz . Higher values of applied voltage caused the samples to undergo electrical breakdown. To verify the quantification of changes in the hysteresis data, the loop squareness (R_{sq}) was calculated from the equation of $R_{sq} = (P_r/P_s) + (P_{1IE}/P_r)$ [30], where P_r is remanent polarization, P_s is saturated polarization and E_c is coercive field. The R_{sq} values are listed in Table 2. Pure BKT ceramic exhibited a weak ferroelectric behavior with $P_r = 6.9\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, $P_s = 18.7\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, $E_c = 23.9\text{ kV/cm}$, and $R_{sq} = 0.62$. The obtained data are in good agreement with those reported in the literature [31]. The P_r , P_s and R_{sq} values increased with increasing BNiT content and reached maximum values of $16.6\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, $31.7\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ and 0.86 , respectively, for the composition $x = 0.05$. However, E_c gradually decreased with increasing BNiT content. The improvement in ferroelectric performance was achieved for the $x = 0.05\text{--}0.10$ compositions, suggesting that this region is host to a transition region. Thus, the sample near/or at the transition region enabled the dipole moments to align more efficiently with electric field, resulting in higher polarizability and an increase in P_r , P_s , and R_{sq} values [32–34]. This seems

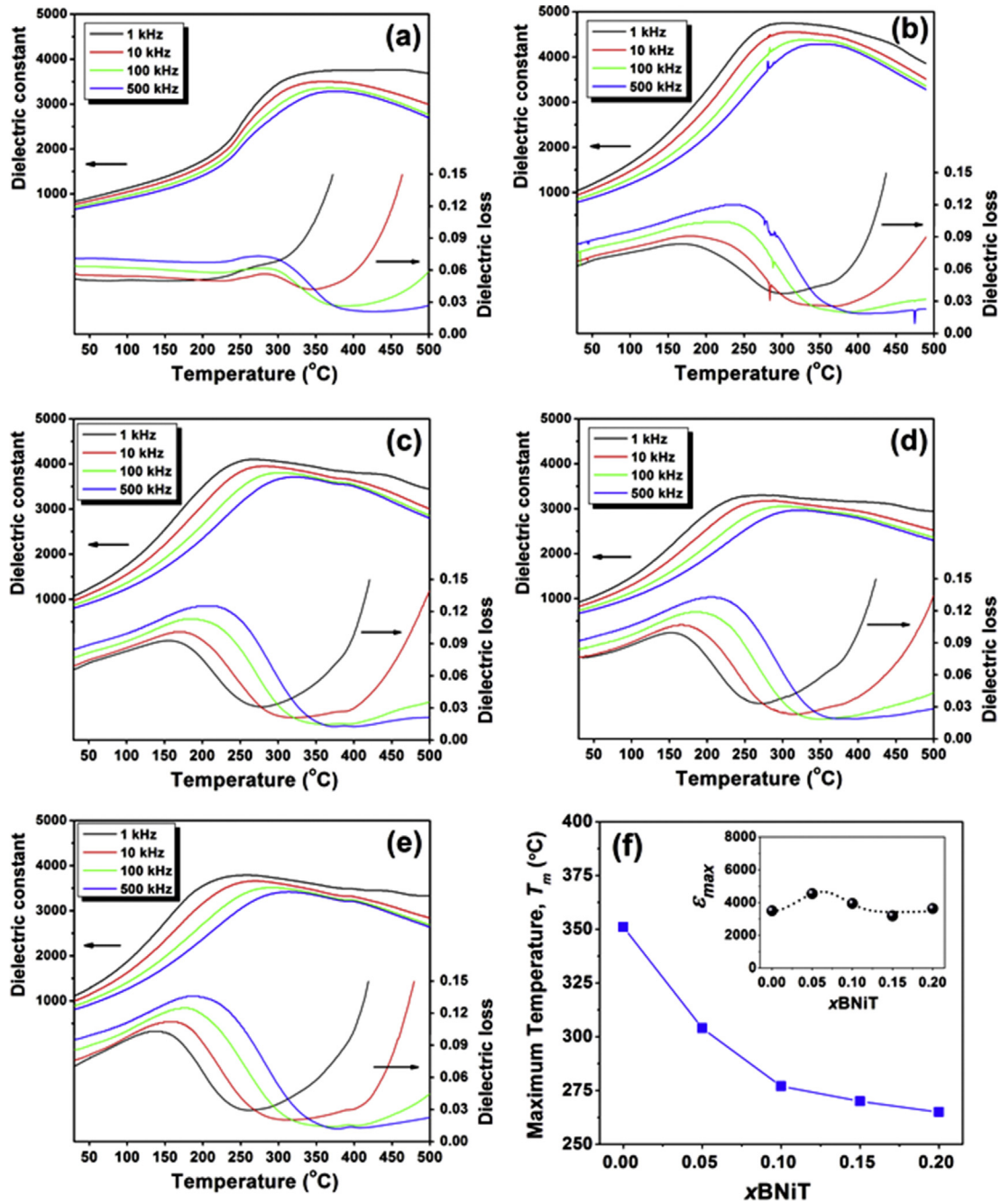


Fig. 4. Temperature dependence on dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ ceramics, measurement at various frequencies where (a) $x = 0$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.10$, (d) $x = 0.15$ (e) $x = 0.20$, and (f) plot of maximum temperature (T_m) as a function of BNiT content (Inset shows maximum dielectric constant as various BNiT content).

to be the main mechanism explaining the observed improvement in ferroelectric properties similar to previous work on the system $0.985(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-0.015\text{LiNbO}_3$ near the MPB composition studied by Zuo et al. [16]. With a further increase in BNiT content greater than 10 mol% the crystal structure transformed to pseudo-cubic symmetry accompanied by a slight decrease in P_r , P_s , and R_{sq} [35–37].

The low-field d_{33} values of BKT-BNiT ceramics obtained after poling at room temperature at a field of 5 kV/mm for 15 min are listed in Table 2. The variation in piezoelectric behavior with increasing BNiT content also showed a similar trend to that of the dielectric response (Fig. 3). The unmodified-BKT ceramic had a low-field d_{33} of 118 pC/N. This value is higher than the value observed

earlier in $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics prepared with hot pressing (HP) method by Hiruma et al. [11] who obtained a low-field d_{33} of 69.8 pC/N. The low-field d_{33} rapidly increased with increasing BNiT content for compositions with $x = 0.05-0.10$. The d_{33} values for these compositions were found to be in the range of 265–288 pC/N. This value was higher than that observed earlier in $0.985(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-0.015\text{LiNbO}_3$ ceramics near the MPB composition studied by Zuo et al. [16] with a low-field d_{33} of 75 pC/N. The optimum properties closely correspond to the existence of the MPB in this BKT-BNiT system located near $x = 0.05-0.10$. Moreover, the decrease of E_c value to around 20 kV/cm in comparison with that of pure BKT ceramic (~ 24 kV/cm) was also observed. The decrease in E_c indicates an increase in domain mobility and therefore the

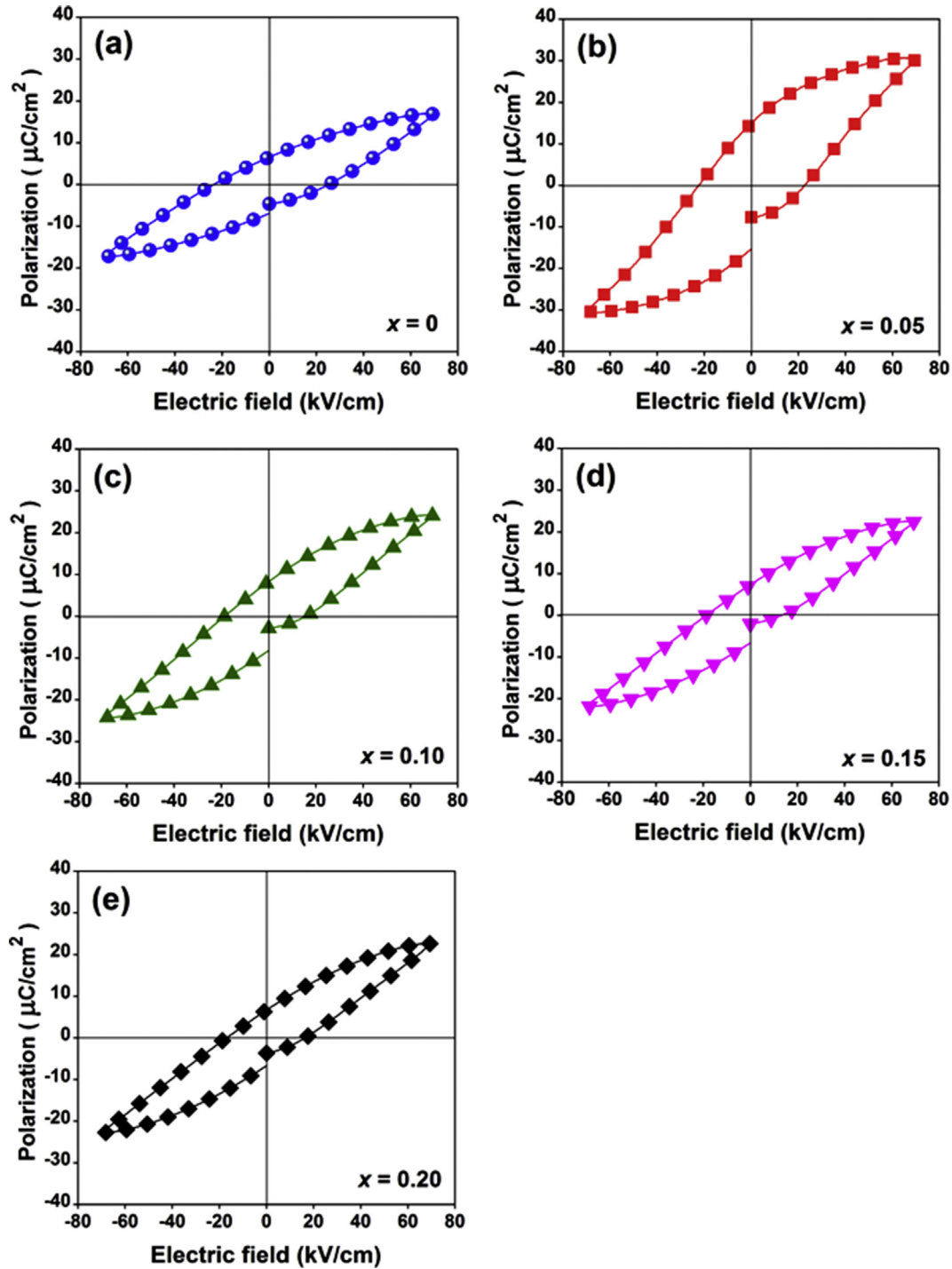


Fig. 5. Polarization-electric field (P - E) hysteresis loops of $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ ceramics sintered at 1050°C , measured at 70 kV/cm and a frequency of 1 Hz where (a) $x = 0$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.10$, (d) $x = 0.15$, and (e) $x = 0.20$.

Table 2

Ferroelectric and piezoelectric properties of $(1-x)\text{BKT}-x\text{BNiT}$ ceramics sintered at 1050°C ($\Delta P = P_s - P_r$).

x	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	ΔP ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	R_{sq}	d_{33} (pC/N)	S_{max} (%)	d'_{33} (pm/V)
0	6.9	18.7	11.8	23.9	0.62	118	0.10	137
0.05	16.6	31.7	15.1	22.5	0.86	265	0.20	287
0.10	8.6	25.4	16.8	20.3	0.79	288	0.22	313
0.15	7.3	23.7	16.4	18.4	0.65	219	0.16	234
0.20	7.2	23.6	16.4	15.9	0.55	135	0.10	149

enhancement of domain wall motion and improvement of piezoelectricity would be expected for this composition [30]. However, with further addition of BNiT in compositions with greater than 10 mol% BNiT resulted in a decrease in the low-field d_{33} to values close to ~ 135 pC/N. This result was also similar to that observed previously by Ullah et al. [38,39]. Moreover, this decrease in properties can be explained from the fundamental theory of ferroelectrics [40] in which d_{33} is proportional to the P_r value. For example, with the 0.80BKT-0.20BNiT composition, the P_r value decreased to around $7.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (see Table 2) which accompanied a significant reduction in d_{33} [38–40].

Bipolar strain-electric field (S – E) data for $(1-x)\text{BKT}$ - $x\text{BNiT}$ ceramics measured at room temperature are presented in Fig. 6. The

measurement was conducted under a maximum electric field of 70 kV/cm and at a frequency of 0.1 Hz. Data on the maximum strain (S_{max}) and the normalized strain coefficient ($d_{33}^* = S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$) are summarized in Table 2. Plots of S_{max} and d_{33}^* as a function of BNiT content are shown in Fig. 7. As expected, it can be seen that the variation of S_{max} with increasing BNiT content showed a similar trend to that of the d_{33}^* values. Pure BKT displayed a typical butterfly-shaped strain loop with S_{max} and d_{33}^* values of 0.10% and 137 pm/V, respectively. These values are close to the earlier reports in $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics prepared with hot pressing (HP) method by Hiruma et al. [11] who obtained d_{33}^* of 135 pm/V. Large strain values were obtained in the MPB compositions with $0.05 < x < 0.10$ with a value for S_{max} of 0.20–0.22% and d_{33}^* of 287–313 pm/V. With

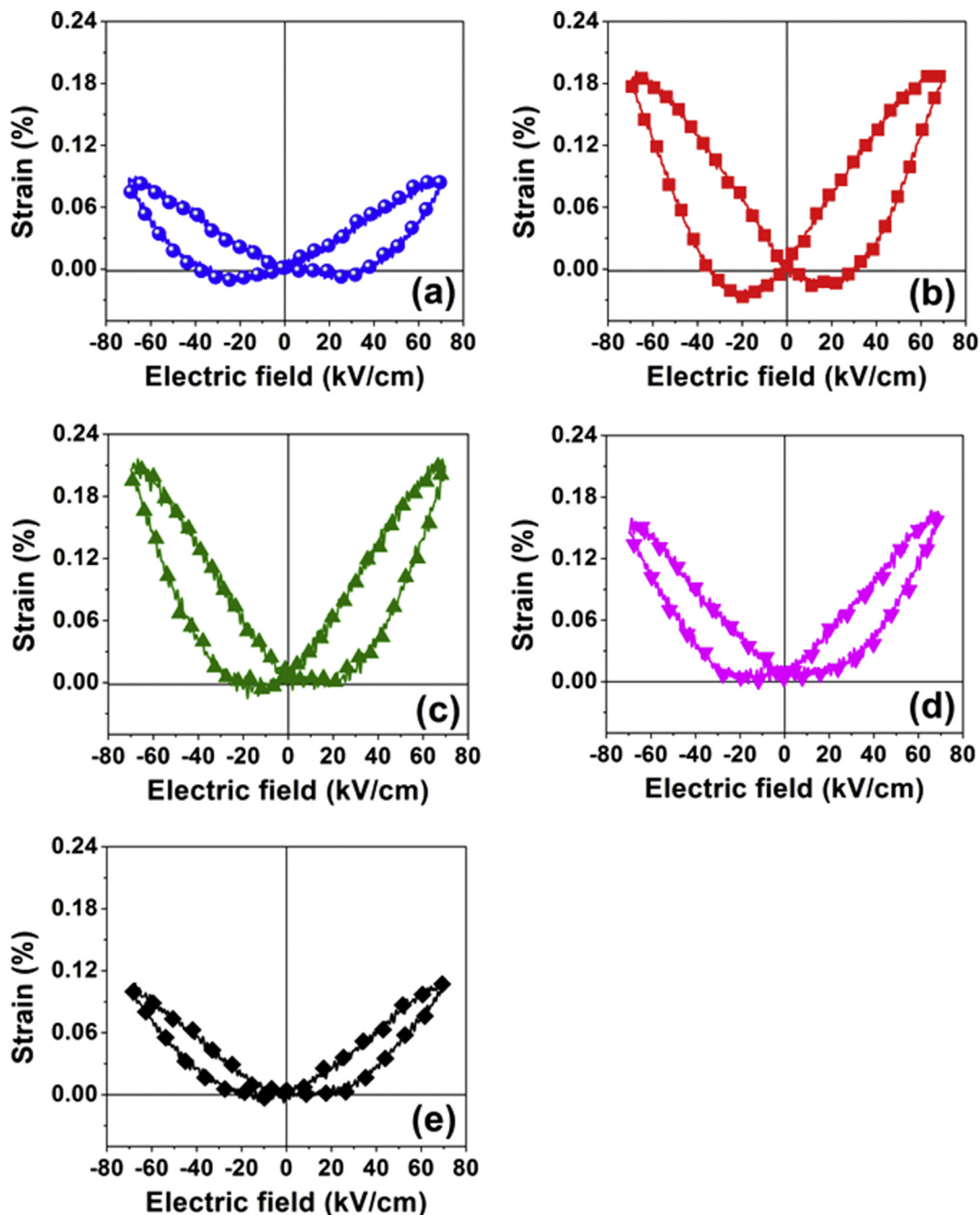


Fig. 6. Bipolar strain-electric field (S – E) of $(1-x)\text{BKT}$ - $x\text{BNiT}$ ceramics sintered at 1050°C , measured at room temperature, under an electric field of 70 kV/cm and a frequency of 0.1 Hz where (a) $x = 0$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.10$, (d) $x = 0.15$, and (e) $x = 0.20$.

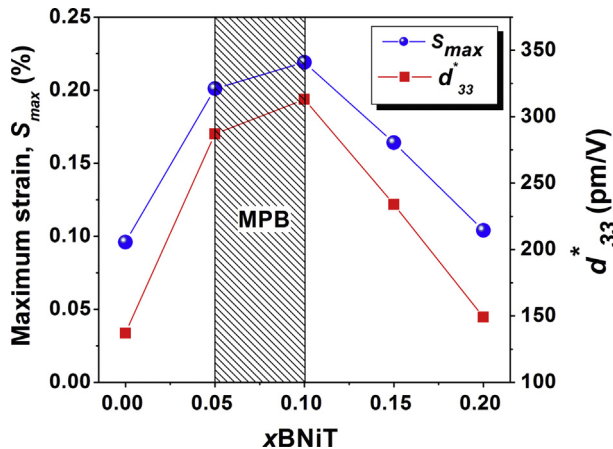


Fig. 7. Plots of maximum strain (S_{max}) and normalized strain coefficient ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) as a function of BNiT content.

further increase in the BNiT mole content to $x > 0.10$, a slight decrease in S_{max} and d^*_{33} values was observed due to the formation of the BNiT pseudo-cubic phase. The reduction in piezoelectric performance of the BKT-BNiT system is similar to the reduction of both S_{max} and d^*_{33} value observed in previous work for BiAlO₃-modified Bi_{0.5}(Na, K)_{0.5}TiO₃ system in which the crystal structure transitioned to the pseudo-cubic phase [41].

Based on our results, it can be seen that the optimum dielectric properties ($\epsilon_r = 1710$, $\tan\delta = 0.036$, $\epsilon_{max} = 4550$ and $T_m = 304$ °C), ferroelectric properties ($P_r = 16.6$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 22.5$ kV/cm and $R_{sq} = 0.86$) and piezoelectric properties ($d_{33} = 288$ pC/N, $S_{max} = 0.22\%$ and $d^*_{33} = 313$ pm/V) were obtained for compositions in the range $0.05 < x < 0.10$. Thus, the MPB region between BKT tetragonal and BNiT pseudo-cubic phases are responsible for enhanced electrical and electromechanical properties.

4. Conclusion

Lead-free piezoelectric ceramics in the binary system $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{Bi}(\text{Ni}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$ or $(1-x)\text{BKT}$ - $x\text{BNiT}$ with $x = 0$ – 0.20 mol fraction were successfully synthesized by a simple conventional mixed-oxide method. The maximum density was obtained for the ceramics sintered at 1050 °C for 4 h. A pure perovskite structure was achieved for all compositions in this study, suggesting a solid solution between BNiT and BKT was obtained. The compositions within the region of $0.05 < x < 0.10$ showed enhanced dielectric properties ($\epsilon_r = 1710$, $\tan\delta = 0.036$), ferroelectric ($P_r = 16.6$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 22.5$ kV/cm and $R_{sq} = 0.86$) and piezoelectric properties ($d_{33} = 288$ pC/N, $S_{max} = 0.22\%$ and $d^*_{33} = 313$ pm/V) properties compared to pure BKT. Based on these results, it is suggested that compositions near the transition from tetragonal symmetry to pseudo-cubic symmetry are host to a significant enhancement in the dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties and can be considered as one of promising candidate materials for lead-free piezoelectric applications.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge The Thailand Research Fund (TRF, BRG5680002), the Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science and Graduate School, Chiang Mai University. The authors would also like to acknowledge the Faculty of Engineering at Rajamangala University of Technology Lanna (RMUTL) and NANOTEC-SUT Center of Excellence on Functional

Nanomaterials, Suranaree University of Technology.

References

- [1] S. Zhang, R. Xia, T.R. Shrout, Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT, *J. Electroceram.* 19 (2007) 251–257.
- [2] Y. Li, K.S. Moon, C.P. Wong, Electronics without lead, *Science* 308 (5727) (2005) 1419–1420.
- [3] E. Cross, Lead-free at last, *Nature* 432 (7013) (2004) 24–25.
- [4] G.A. Smolensky, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Krainic, New ferroelectrics with complex compounds IV, *Fiz. Tverd. Tela.* 2 (1960) 2982–2985.
- [5] G.A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya, Dielectric polarization of a series of compounds of complex composition, *Fiz. Tverd. Tela.* 1 (1959) 1562–1572.
- [6] C.F. Buhrer, Some properties of bismuth perovskites, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 798–803.
- [7] I.P. Pronin, N.N. Parfenova, N.V. Zaitseva, V.A. Isupov, G.A. Smolenskii, Phase transitions in solid solutions of sodium bismuth and potassium bismuth titanates, *Fiz. Tverd. Tela.* 24 (1982) 1060–1062.
- [8] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, E. Otsuki, Dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ systems, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 5564–5567.
- [9] P. Fu, Z. Xu, R. Chu, W. Li, Q. Xie, G. Zang, Effects of Eu_2O_3 on the structure and electrical properties of $0.82\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $0.18\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 822–826.
- [10] V.V. Ivanova, A.G. Kapishev, Y.N. Venevsev, G.S. Zhdanov, X-ray determination of the symmetry of elementary cells of the ferroelectric materials $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ and $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ and of high-temperature phase transitions in $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Fiz.* 26 (1962) 354–356.
- [11] Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata, T. Takenaka, Ferroelectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 5040–5044.
- [12] N.D. Quan, L.H. Bac, D.V. Thiet, V.N. Hung, D.D. Dung, Current development in lead-free $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$ -based piezoelectric materials, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 8 (2014) 1–13.
- [13] T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma, Y. Yoshii, K. Matumoto, Lead-free piezoelectric ceramics based on perovskite structures, *J. Electroceram.* 19 (2007) 259–265.
- [14] M. Nemoto, Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka, Fabrication and piezoelectric properties of grain-oriented $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 3829–3832.
- [15] N.B. Do, H.B. Lee, D.T. Le, S.K. Jeong, I.W. Kim, W.P. Tai, J.S. Lee, Electric field-induced strain of lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics modified with LiTaO_3 , *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) S134–S137.
- [16] W. Zuo, R. Zuo, W. Zhao, Phase transition behavior and electrical properties of lead-free $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ - LiNbO_3 relaxor ferroelectric ceramics, *Ceram. Int.* 39 (2013) 725–730.
- [17] H. Matsuo, Y. Noguchi, M. Miyayama, M. Suzuki, A. Watanabe, S. Sasabe, T. Ozaki, S. Mori, S. Torii, T. Kamiyama, Structural and piezoelectric properties of high-density $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BiFeO_3 ceramics, *J. Appl. Phys.* 108 (2010), 104103–6.
- [18] J.M. Kim, Y.S. Sung, J.H. Cho, T.K. Song, M.H. Kim, H.H. Chong, T.G. Park, D. Do, S.S. Kim, Piezoelectric and dielectric properties of lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BiFeO}_3$ ceramics, *Ferroelectrics* 404 (2010) 88–92.
- [19] Q. Zhou, C. Zhou, H. Yang, G. Chen, W. Li, H. Wang, Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of $\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ -modified BiFeO_3 - BaTiO_3 ceramics with high curie temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 3889–3893.
- [20] P. Jarupoom, E. Patterson, B. Gibbons, G. Rujijjanagul, R. Yimnirun, D.P. Cann, Lead-free ternary perovskite compounds with large electromechanical strains, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011), 152901–3.
- [21] S.M. Choi, C.J. Stringer, T.R. Shrout, C.A. Randall, Structure and property investigation of a Bi-based perovskite solid solution: $(1-x)\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$, *J. Appl. Phys.* 98 (2005), 034108–2.
- [22] K. Kitada, M. Kobune, W. Adachi, T. Yazawa, H. Saitoh, K. Aoki, J.I. Mizuki, K. Ishikawa, Y. Hiranaga, Y. Cho, Observations of domain structure and ferroelectricity in $\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics fabricated by high-pressure sintering, *Chem. Lett.* 37 (2008) 560–561.
- [23] W. Bai, F. Liu, P. Li, B. Hen, J. Zhai, H. Chen, Structure and electromechanical properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics with calculated end-member $\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 3457–3466.
- [24] W. Zhao, R. Zuo, Morphotropic phase boundary and electrical properties of lead-free $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric ceramics, *Ceram. Int.* 39 (2013) 9121–9124.
- [25] T. Takenaka, M. Yamada, Solid-solution $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)(\text{Ni}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1+x)/2})\text{O}_3$ for new piezoelectric ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 4218–4222.
- [26] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751–767.
- [27] A. Thongtha, A. Laowanidwatana, T. Bongkarn, Phase formation, microstructure and dielectric properties of bismuth potassium titanate ceramic fabricated using the combustion technique, *Int. Ferroelectr.* 149 (2013) 32–38.
- [28] G. Fan, W. Lu, X. Wang, F. Liang, J. Xiao, Phase transition behaviour and electromechanical properties of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - KNbO_3 lead-free piezoelectric ceramics, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008) 035403–035406.
- [29] D. Lin, K.W. Kwok, H.L.W. Chan, Structure and electrical properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 - $\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics, *Solid*

- State Ion. 178 (2008) 1930–1937.
- [30] G.H. Haertling, Ferroelectric ceramics: history and technology, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (4) (1999) 797–818.
- [31] P. Phetnoi, S. Niemcharoen, R. Muanghlua, M. Sutapun, N. Vittayakorn, Electrical properties of bismuth potassium titanate strontium titanate ferroelectric ceramics, in: *Electrical Engineering/Electronics Computer Telecommunications and Information Technology (ECTI-CON) International Conference*, 19–21, May 2010, pp. 962–965.
- [32] J. Li, F. Wang, C.M. Leung, S.W. Or, Y. Tang, X. Chen, T. Wang, X. Qin, W. Shi, Large strain response in acceptor-and donor-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free ceramics, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 5702–5708.
- [33] Z.W. Chen, J.Q. Hu, Piezoelectric and dielectric properties of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Ba}(\text{Zr}_{0.04}\text{Ti}_{0.96})\text{O}_3$ lead free piezoelectric ceramics, *Adv. Appl. Ceram.* 107 (2008) 222–226.
- [34] C.A. Randall, N. Kim, J. Kucera, W. Cao, T.R. Shrout, Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phase-boundary lead zirconate titanate ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 677–688.
- [35] T. Wang, L. Jin, Y. Tian, L. Shu, Q. Hu, X. Wei, Microstructure and ferroelectric properties of Nb_2O_5 -modified $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free ceramics for energy storage, *Mater. Lett.* 137 (2014) 79–81.
- [36] Q. Zhang, L. Wang, J. Luo, Q. Tang, J. Du, Improved energy storage density in barium strontium titanate by addition of $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1871–1873.
- [37] H. Ogihara, C.A. Randal, S.T.M. Kinstry, High-energy density capacitor utilizing $0.7\text{BaTiO}_3\text{-}0.3\text{BiScO}_3$ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1719–1724.
- [38] A. Ullah, R.A. Malik, A. Ullah, D.S. Lee, S.J. Jeong, J.S. Lee, I.W. Kim, C.W. Ahn, Electric-field-induced phase transition and large strain in lead-free Nb-doped BNKT-BST ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 29–35.
- [39] A. Ullah, C.W. Ahn, S.Y. Lee, J.S. Kim, I.W. Kim, Structure, ferroelectric properties, and electric field-induced large strain in lead-free $\text{Bi}_{0.5}(\text{NaK})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{AlO}_3$ piezoelectric ceramics, *Ceram. Int.* 38S (2012) S363–S368.
- [40] A. Ullah, C.W. Ahn, A. Hussain, I.W. Kim, H.I. Hwang, N.K. Cho, Structural transition and large electric field-induced strain in BiAlO_3 -modified $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics, *Solid State Commun.* 150 (2010) 1145–1149.
- [41] A. Ullah, C.W. Ahn, A. Hussain, S.Y. Lee, H.J. Lee, I.W. Kim, Phase transitions and large electric field-induced strain in BiAlO_3 -modified $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 1174–1181.

Influence of Al_2O_3 Nanoparticles' Incorporation on the Structure and Electrical Properties of $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ Ceramics

Regular Paper

Pharatree Jaita^{1,2,3}, Chatchai Kruea-In⁴ and Gobwute Rujijanagul^{1*}

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

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

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

4 Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Chiang Mai, Thailand

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

Received 02 February 2016; Accepted 14 March 2016

DOI: 10.5772/63060

© 2016 Author(s). Licensee InTech. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract

In this research, the effects of an Al_2O_3 nanoparticle additive on the structure and electrical properties of $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ (PSZST) ceramics were investigated. The PSZST ceramics with the addition of 0 - 2.0 vol % Al_2O_3 were fabricated via a solid-state mixed oxide method and sintering at 1250°C for 2 h to obtain dense ceramics. X-ray diffraction indicated that all compositions exhibited a single perovskite structure. Phase identification showed coexisting mixed rhombohedral and tetragonal phases for the modified ceramics, while the unmodified ceramics showed a rhombohedral-rich phase. The addition of Al_2O_3 nanoparticles was also found to improve the densification and the electrical properties of the PSZST ceramics, such as dielectric constant and polarization. The 2.0 vol% sample showed the highest low-field piezoelectric coefficient (d_{33}) value of 646 pC/N, which was 90% higher than that of the unmodified sample, suggesting that this composition had the potential to be one of the promising piezoelectric ceramic candidates for further use in actual applications.

Keywords Phase, Dielectric, Piezoelectric, Ferroelectric

1. Introduction

Lead zirconate titanate (abbreviated to $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ or PZT) ceramics have been studied extensively since their discovery in the 1950s [1-4]. They are well-known materials for various sensors and actuators because of their excellent dielectric and piezoelectric properties (typically, $d_{33} \sim 300$ pC/N and $k_{33} \sim 0.5$) [5]. PZT has a perovskite structure with the general formula of ABO_3 . PZT compositions are ferroelectric when the Zr:Ti ratio is $< 95 : 5$. Above the Curie temperature (T_c), the unit cell of PZT is cubic, but below T_c it is distorted to either tetragonal (when $\text{Zr} : \text{Ti} > 53 : 47$) or rhombohedral (when $\text{Zr} : \text{Ti} > 53 : 47$). The boundary between these two phases (rhombohedral and tetragonal) is known as the morphotropic phase boundary (MPB) [6-7]. It has been reported that high piezoelectric properties of

PZT have been observed for compositions near the MPB where the Zr/Ti ratio is $\sim 52 : 48$ at room temperature [7].

PZT and PZT modified with acceptors and donors have important technological applications as transducers, detectors and electro-optic devices, and for induced charge release devices [8]. Most commercial ferroelectric ceramics have thus been designed in the vicinity of the MPB with various forms of doping in order to achieve improved properties [1-2]. For example, doping with ions of alkaline-earth metals, e.g., Sr^{2+} , Ca^{2+} and Ba^{2+} , have frequently been used to substitute for Pb^{2+} [8]. Hu et al. [9] studied the effect of Sb^{2+} and Ba^{2+} addition on the piezoelectric properties of PZT ceramics. They found that the addition of 0.6 wt% Sb and 0.2 wt% Ba showed the best electrical properties of $d_{33} = 438$ pC/N, $k_p = 66.3\%$ and $\epsilon_r = 1740$. Zheng et al. [10] reported that Sr substitution in Nb-doped PZT ceramics generally had higher dielectric and piezoelectric properties than pure PZT. Such Sr substitutions on the A-site in PZT ceramics tended to shift the MPB composition towards the tetragonal phase. Zheng et al. [6] also found that co-doping of Sr and Sb in PZT produced soft piezoelectric ceramics, and the composition of $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ exhibited an excellent d_{33} value of 600 pC/N. In recent years, many researchers have attempted to improve the electrical properties of PZT-based ceramics by the addition of doping elements [11-12] such as Nd^{3+} [13] or by forming some composites such as PZT/BNT [14] and PZT/BNLT [15]. Moreover, it has been reported that the electrical properties of many ceramics such as BaTiO_3 -based ceramics, i.e., BZT/NiO [16], and Pb-based ceramics such as PZT/ Al_2O_3 [17-18], $\text{PbZrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [19] and PZT/SiC [20] can be improved by the addition of the second-phase nanoparticles.

In the present work, we chose a modified PZT with a composition of $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ as the base material, as it shows interesting piezoelectric properties. In order to meet the requirements for specific applications, the studied PZT-based ceramics were added with Al_2O_3 nanoparticles. Therefore, the effects of the added Al_2O_3 nanoparticles on structure and electrical properties, i.e., the dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ (PSZST) ceramics, were investigated in this research. The PSZST/ Al_2O_3 ceramics were expected to exhibit better properties than the single phase of PSZST or Al_2O_3 .

2. Experiment

The $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ or PSZST/ Al_2O_3 ceramics were synthesized via a conventional mixed oxide method. The analytical grade reagents of PbO, SrCO_3 , ZrO_2 , Sb_2O_3 , TiO_2 and Al_2O_3 nanoparticles were used as the starting raw materials. High-purity oxide and carbonate starting materials were weighed based on the stoichiometric formula of $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ and then mixed by ball milling for 24 h in an ethanol solution. The slurries were dried for 24 h in an oven. The obtained PSZST powder was calcined in an air atmosphere at 875 - 975°C for 2 h with a

heating/cooling rate of 10°C/min. After that, Al_2O_3 nanoparticles were added to calcined PSZST powder with different ratios (0, 0.5, 1.0 and 2.0 vol%) and then milled for 24 h in ethanol. A few drops of 1 wt% polyvinyl alcohol (PVA) binders were then added to the mixed powders before they were uniaxially pressed into 10 mm diameter discs. The green pellets were then preheated in air at 500°C for 2 h to remove the organic binder and then sintered at a temperature of 1250°C for 2 h of dwell time, with a heating/cooling rate of 10°C/min, in sealed crucibles that had a PbO-rich atmosphere from PbZrO_3 powder.

The bulk density of all the ceramics was determined using the Archimedes' method. Phase identification of powders and sintered ceramics was investigated using an X-ray diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation over a 2θ scan range of 10 - 60°. A scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-6335F) was used to obtain the morphologies of thermally etched surfaces of the samples. For thermally etched surfaces' determination, the disc-shaped samples were polished to a mirror finish and then thermally etched at a temperature lower than that of the sintering temperature by ~ 150 - 200°C, for 15 minutes with a heating/cooling rate of 5°C/min. The grain size was determined via the mean linear interception method from the SEM micrographs. The average grain size was estimated by counting the number of grains intercepted by one or more straight lines. For the electrical measurements, the samples were polished to obtain very smooth and parallel surfaces, and silver paste was used to coat both sides of the samples, which were fired at 650°C for 30 min. Measurement of dielectric properties as a function of temperature were carried out, using a 4284A LCR-meter connected to a high-temperature furnace with temperatures from room temperature to 300°C, and with various frequencies from 1 - 1000 kHz. A ferroelectric test system based on Radiant Technology was used to measure the polarization-electric field (P - E) hysteresis behaviour. An AC electric field of 20 kV/cm at a frequency of 1 Hz was utilized in the hysteresis measurement. To study the piezoelectric properties, all samples were poled at room temperature (25°C) in a stirred silicone oil bath by applying a DC electric field of 2 kV/mm for 30 min. The piezoelectric coefficient (d_{33}) of the samples was measured using a d_{33} -meter (KCF technologies S5865) at a frequency of 50 Hz.

3. Results and discussion

The $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ or PSZST powder was calcined for 2 h with a heating/cooling rate of 10°C/min in air, at various temperatures from 875 to 975°C, in order to find out the optimum calcination temperature. All calcined powders were characterized via X-ray diffraction patterns (XRD). The XRD patterns of PSZST-calcined powders are shown in Figure 1. At the calcination temperature of 875°C, the starting chemicals (PbO , SrCO_3 , ZrO_2 , Sb_2O_3 and TiO_2) did not react completely to form a single phase. The structure was not perfectly ordered and the XRD pattern

still presented some peaks of the secondary phase. Upon reaching the calcination temperature of 925°C (for 2 h), XRD patterns indicated a formation of a single perovskite structure with sharp and high intensity XRD peaks. The symmetry of the samples was characterized as rhombohedral, which could be matched with the JCPDS file number 73-2022 of the PZT phase. However, on increasing the calcination temperature to 975°C, a small amount of the secondary phase was observed. Based on the results, the single phase of the PSZST powder was successfully obtained at the calcination temperature of 925°C (for 2 h).

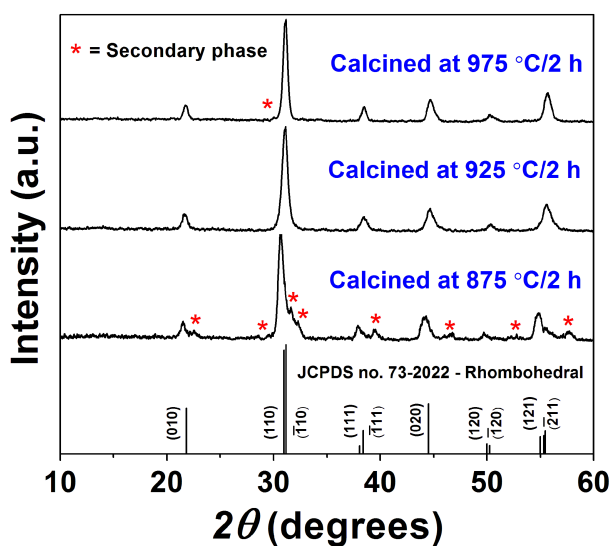


Figure 1. X-ray diffraction patterns of PSZST powder calcined at 875 - 975°C for 2 h

X-ray diffraction patterns of PSZST/ Al_2O_3 ceramics ($2\theta = 10 - 60^\circ$) sintered at the temperature of 1250°C are shown in Figure 2. A single perovskite structure was observed for all compositions. No trace of Al_2O_3 or an impurity phase was detected. This may be due to the amount of Al_2O_3 in the ceramics being too small to be detected by the XRD instrument. An XRD pattern in a narrow 2θ range of 43 - 45.5° was performed as shown in Figure 3. In general, PZT with compositions near to MPB at room temperature consists of two phases, i.e., rhombohedral and tetragonal phases. The peak of $(200)_R$ reflection in the XRD pattern suggests the rhombohedral-rich phase, whereas this peak splits into two peaks of $(002)_T$ and $(200)_T$, which are characteristics of the tetragonal phase [8]. Based on the XRD peaks within a 2θ range of 43 - 45.5° in this work, a pure PSZST sample could be indexed according to a rhombohedral-rich phase that matches the JCPDS file number 73-2022. This is evidenced by unclear splitting of two tetragonal peaks of $(002)_T$ and $(200)_T$, and the XRD peak showing only a broad $(200)_R$ reflection. On increasing the Al_2O_3 content up to 2 vol%, however, the XRD patterns show a stronger peak splitting of $(002)_T$ and $(200)_T$, and it seems to coexist with mixed rhombohedral and tetragonal phases [21-22].

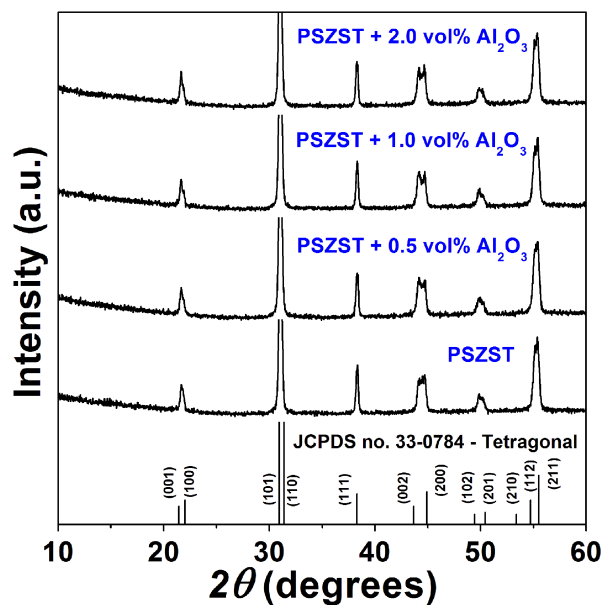


Figure 2. X-ray diffraction patterns of PSZST/ Al_2O_3 ceramics sintered at 1250°C, where $2\theta = 10 - 60^\circ$

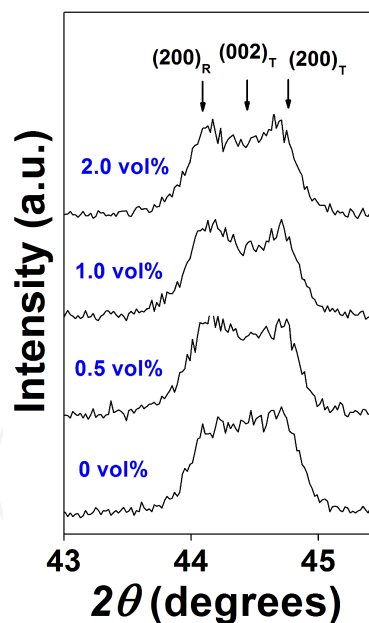


Figure 3. X-ray diffraction patterns of PSZST/ Al_2O_3 ceramics sintered at 1250°C, where $2\theta = 41 - 45.5^\circ$

Thermally etched surfaces of PSZST/ Al_2O_3 ceramics observed by SEM are shown in Figure 4, and their grain sizes (which were calculated based on a mean linear interception method) are also summarized in Table 1. The SEM observation confirmed that all samples were of high quality and were densely sintered at 1250°C. The grains of all samples had regular shapes with clear grain boundaries and almost no pores were found, which corresponded to the high-density values of 7.40 - 7.51 g/cm³. The pure PSZST ceramic was well crystallized, with clear equiaxed grain

Al ₂ O ₃ mol %	Density (g/cm ³)	Grain size (μm)	ϵ_r	$\tan \delta$	T_c (°C)	ϵ_{max}	P_r (μC/cm ²)	P_{max} (μC/cm ²)	E_c (kV/cm)	R_{sq}	d_{33} (pC/N)
0	7.40	9.73	1479	0.030	205	12327	19.82	21.63	11.68	1.15	339
0.5	7.49	9.34	1860	0.029	204	19709	25.21	29.32	9.19	1.35	412
1.0	7.48	8.88	1900	0.031	203	19872	28.97	33.43	9.08	1.30	561
2.0	7.51	3.08	1970	0.038	203	18479	29.53	33.89	8.75	1.29	646

Table 1. Physical, microstructure and electrical properties of PSZST containing different Al₂O₃ concentrations

shape with a diameter of around 9.73 μm. The addition of a small amount of Al₂O₃ into a PSZST ceramic of 0.5 - 1.0 vol%, however, slightly inhibited grain-growth behaviour. This can be seen from a slight drop in the grain size value, from 9.73 μm for pure PSZST to around 8.88 μm for the 1.0 vol% ceramic. On increasing the Al₂O₃ up to 2.0 vol%, the grain size rapidly decreased to the minimum value of 3.08 μm. We believe that the observed grain morphology and reduced grain size for these samples was due to a solute drag effect of the dissolved Al₂O₃. Since solute diffusion near the grain-boundary region was usually slower than the intrinsic diffusion of host atoms across the boundary plane, it became rate limiting for grain boundary movement. This seemed to be the main mechanism governing the observed microstructure [23].

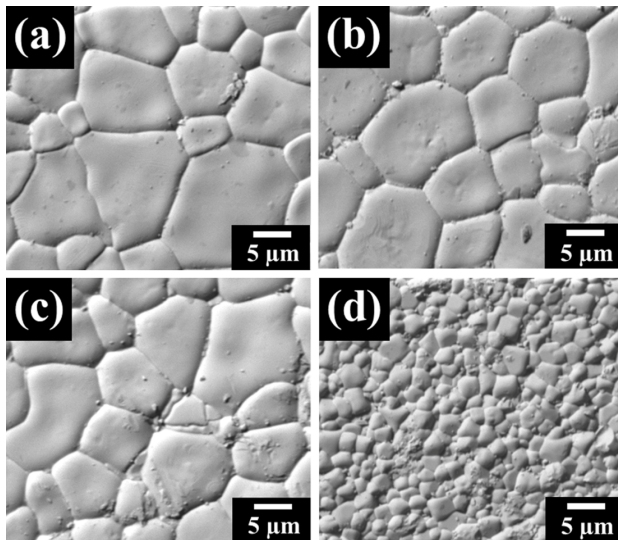


Figure 4. SEM micrographs of thermally etched surfaces of PSZST/Al₂O₃ ceramics sintered at 1250°C, where (a) PSZST, (b) PSZST + 0.5 vol% Al₂O₃, (c) PSZST + 1.0 vol% Al₂O₃ and PSZST + 2.0 vol% Al₂O₃

Figure 5 displays the temperature dependence of ϵ_r and $\tan \delta$ of PSZST/Al₂O₃ ceramics, measured at various frequencies from 1 - 1000 kHz. The dielectric properties are also listed in Table 1. It can be seen that the dielectric curves of all samples are rather similar. The ϵ_r increased with increasing temperature and reached the highest value at T_c and then gradually decreased, with a further increase in the temperature over T_c . The T_c value of unmodified PSZST ceramic in this study was 205°C, which was in agreement with the value of 187°C previously reported by Zheng et al.

[6]. The Al₂O₃ additive (0.5 - 2 vol%) slightly shifted T_c to lower temperatures of ~ 203 - 204°C. Furthermore, the additive also produced an increase in ϵ_{max} at the dielectric peak (at T_c). The ϵ_{max} value increased from 12300 for the unmodified ceramic to 19900 for the 1.0 vol% ceramic, and then slightly decreased to 18500 for the 2.0 vol% ceramic. Room-temperature dielectric constant ($\epsilon_{r,RT}$) and dielectric loss ($\tan \delta$) values are also summarized in Table 1. The $\epsilon_{r,RT}$ of unmodified PSZST ceramic was found to be 1480. After adding the additive, the $\epsilon_{r,RT}$ increased to the maximum value of 1970 for the 2.0 vol.% ceramics. The $\tan \delta$ value of the ceramics (at RT) slightly increased with the additive, but the $\tan \delta$ values of all ceramics were lower than 0.038.

Figure 6 displays P - E hysteresis loops of PSZST/Al₂O₃ ceramics measured at a frequency of 1 Hz. Well-saturated square shaped P - E loops were observed for all compositions at room temperature under a maximum electric field of 20 kV/cm. For higher applied fields over 20 kV/cm, the ceramics were undergoing breakdown. Remanent polarization (P_r), maximum polarization (P_{max}), coercive field (E_c) and loop squareness (R_{sq}) values were determined from the hysteresis loops. The R_{sq} ratio of the hysteresis loop was calculated using the ratio of P_r at the zero electric field to maximum polarization (P_{max}), obtained at some finite field strength below dielectric breakdown, i.e., P_r/P_{max} . According to Haertling [4], the squareness can be used to measure not only the deviation in the polarization axis but also that in the electric field axis, using an empirical equation: $R_{sq} = (P_r/P_s) + (P_{1.1Ec}/P_r)$ [4]. The obtained ferroelectric properties are listed in Table 1. The unmodified ceramic had $P_r \sim 19.82$ μC/cm², $E_c \sim 11.68$ kV/cm and $R_{sq} \sim 1.15$. However, the addition of Al₂O₃ produced a significant influence on loop shape, P_r and E_c values. Plots of P_r , P_{max} and E_c values as a function of Al₂O₃ content are shown in Figure 7. It can be seen that P_r and P_{max} tended to increase with an increasing Al₂O₃ content, and reached the values of 29.53 μC/cm² and 33.89 μC/cm², respectively, for the 2.0 vol% ceramic. However, the E_c value decreased from 11.68 kV/cm for the unmodified ceramic to around 8.7 kV/cm for the 2.0 vol% ceramic. Based on the XRD result, the crystalline structure was considered to contain coexisting rhombohedral and tetragonal phases for the PSZST/Al₂O₃ system. The tetragonal phase had six different polarizations in the (001) direction for reorientation, while there are eight different (111) directions in the rhombohedral phase [24-25]. There-

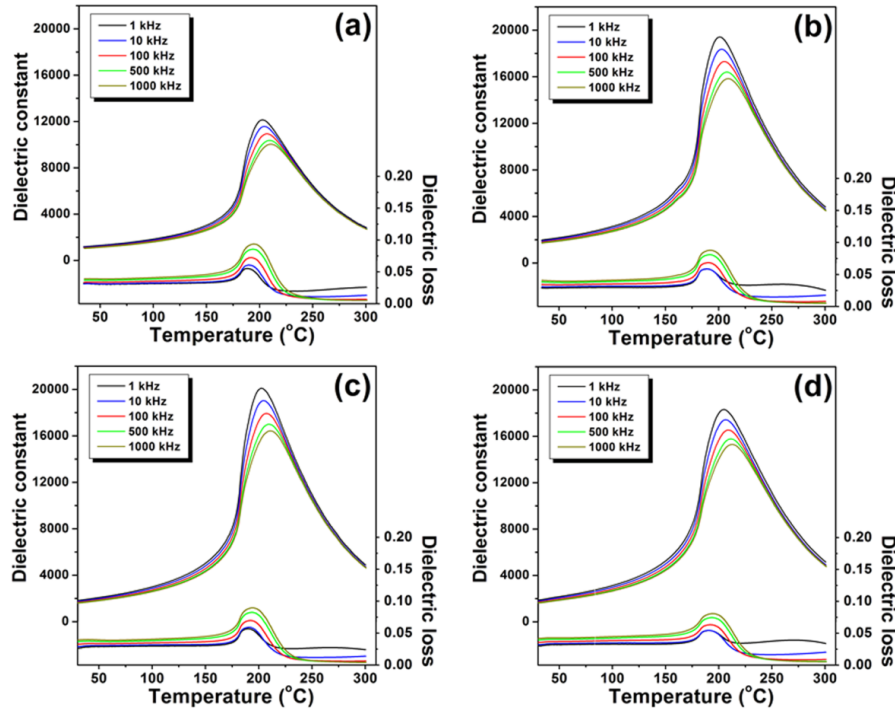


Figure 5. Temperature dependence on dielectric constant (ϵ') and dielectric loss ($\tan\delta$) of PSZST/ Al_2O_3 ceramics sintered at 1250°C and measured at various frequencies, where (a) PSZST, (b) PSZST + 0.5 vol% Al_2O_3 , (c) PSZST + 1.0 vol% Al_2O_3 and PSZST + 2.0 vol% Al_2O_3

fore, both of these phases may produce 14 possible polarization directions. It seemed that the large number of polarization directions caused an enhancement of crystallographic orientations under the electric field and, in turn, resulted in high dielectric and polarization properties. It can be seen that ferroelectric properties exhibited a strong compositional and phase dependence within the MPB region. This phenomenon was similar to that observed in a conventional Pb-based piezoelectric ceramic [2]. Beside the MPB composition that had a strong effect on the ferroelectric properties, density is often considered to affect the electrical properties of PZT-based ceramics. In the case of density, higher density ceramics often result in better electrical properties, such as higher ferroelectric, and piezoelectric properties [26-27]. This fact is true for the present work. Therefore, the improvement of density contributed to the improvement of the ferroelectric properties. Grain size is also known to affect many properties of PZT-based ceramics. Many reports have suggested that coarser grained piezoceramics have higher ferroelectric and piezoelectric properties [7,28]. However, the grain size of the present ceramics decreased with the amount of the additive. It is therefore believed that grain size contributed less to the improvement of ferroelectric properties in this work, as compared to other factors (MPB composition and density).

The low-field piezoelectric coefficient (d_{33}) values obtained after poling are listed in Table 1. The unmodified ceramic had a low-field d_{33} value of 339 pC/N. The d_{33} value

increased with increasing the Al_2O_3 content and reached 646 pC/N for the 2.0 vol% ceramic, which is a ~ 2 -fold increase as compared to the unmodified ceramic. This improvement may be because the Al_2O_3 additive moved the phase composition from the rhombohedral-rich phase to a more tetragonal phase, which may close to the MPB region. In this work, it should be noted that the trend for a low-field d_{33} value is similar to the trend for the P_r value (Figure 8). This behaviour can be explained by the thermodynamic theory of ferroelectrics [29]. According to this theory, d_{33} can be expressed as $d_{33} = 2\epsilon_{33}\epsilon_0 Q_{11}P_r$, where ϵ_{33} represents the dielectric constant of the material and ϵ_0 is the vacuum permittivity. Q_{11} represented the electrostrictive coefficient, which was a constant for perovskite materials [29]. From this theory, it can be seen that the low-field d_{33} value is proportional to the P_r value. Therefore, significant enhancement in the low-field d_{33} value can be related to the improvement of the P_r value after adding the additive. Furthermore, the improvement of the low-field d_{33} value can be linked with the decrease in E_c as the lower E_c can result in an easier poling [3]. This was due to the ease of ionic and domain-wall motions that facilitated the poling process and improved the polarizability of the system [30]. Density is also a factor that often relates to many electrical properties. In this work, density tended to increase with the Al_2O_3 content. Therefore, the improvement in density may be another factor that helps with the improvement of the low-field d_{33} value. Thus, it seemed that all mentioned factors played a role in the piezoelectricity's improvement and effectively enhanced the d_{33} value in our PSZST/ Al_2O_3 samples.

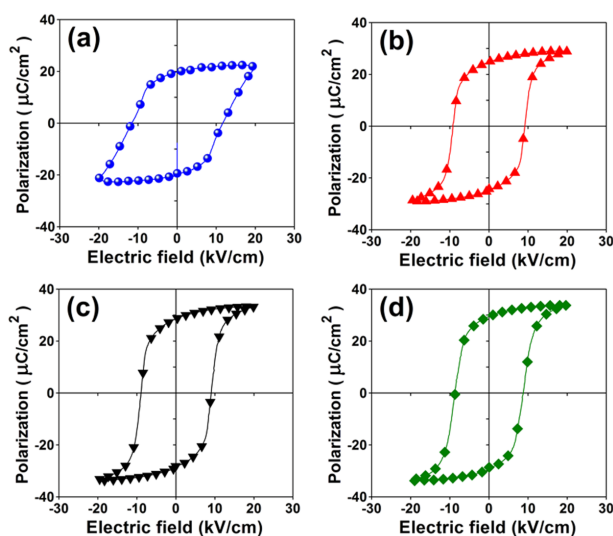


Figure 6. Polarization-electric field (P - E) hysteresis loops of PSZST/ Al_2O_3 ceramics sintered at 1250°C and measured at a frequency of 1 Hz where (a) PSZST, (b) PSZST + 0.5 vol% Al_2O_3 , (c) PSZST + 1.0 vol% Al_2O_3 and PSZST + 2.0 vol% Al_2O_3

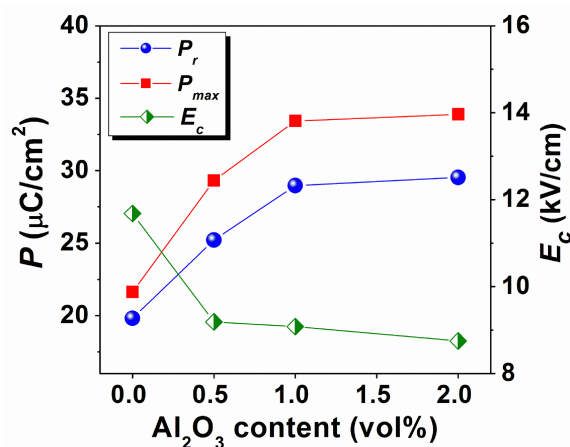


Figure 7. Plots of P_r , P_{max} and E_c values as a function of the Al_2O_3 content of PSZST/ Al_2O_3 ceramics

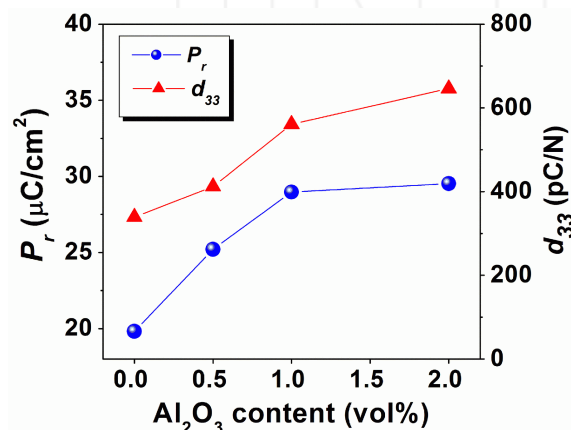


Figure 8. Plots of P_r and d_{33} values as a function of the Al_2O_3 content of PSZST/ Al_2O_3 ceramics

From this investigation, improvement of the electrical properties of PSZST/ Al_2O_3 ceramics was achieved. It clearly showed that samples containing Al_2O_3 nanoparticles exhibited better electrical properties than the single phase of PSZST or Al_2O_3 .

4. Conclusion

The ceramics with a composition of $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ or PSZST/ Al_2O_3 were successfully synthesized via a simple conventional mixed-oxide and ordinary sintering method. Examinations of the effects of Al_2O_3 nanoparticles' addition on the structure and electrical properties of the ceramics were carried out. A single perovskite structure was observed for all compositions. The addition of Al_2O_3 nanoparticles moved the phase composition from a rhombohedral-rich phase for the unmodified ceramics to a more tetragonal phase for the modified ceramics. The highest values of dielectric ($T_c = 203^\circ\text{C}$, $\epsilon_r = 1970$, $\tan\delta = 0.038$), ferroelectric ($P_r = 29.53 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 8.75 \text{ kV}/\text{cm}$, $R_{sq} = 1.29$) and piezoelectric properties ($d_{33} = 646 \text{ pC}/\text{N}$) was observed for the 2.0 vol% ceramics. Based on our results, it is suggested that the addition of Al_2O_3 significantly enhances the electrical properties of the ceramics, especially piezoelectric properties, meaning that it can be considered as one of the promising candidate materials for piezoelectric applications.

5. Acknowledgements

The authors would like to acknowledge The Thailand Research Fund (TRF, BRG5680002 and IRG5780013); the National Research University Project (NRU) under Thailand's Office of the Higher Education Commission; the Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science and the Graduate School, Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Thailand. The Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Chiang Mai, Thailand is also acknowledged.

6. References

- [1] Uchino K (1997) Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors. Boston: Kluwer Academic Publishers.
- [2] Moulson A J, Herbert J M (2003) Electroceramics: Materials, Properties, Applications. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
- [3] Jaffe B, Cook W R, Jaffe H (1971) Piezoelectric Ceramics. London: Academic Press.
- [4] Haertling G H (1999) Ferroelectric Ceramics: History and Technology. J. Am. Ceram. Soc. 82: 797-818.
- [5] Cao H, Evans A G (1994) Electric-Field-Induced Fatigue Crack Growth in Piezoelectrics. J. Am. Ceram. Soc. 77: 1783-1786.

- [6] Zheng H, Reaney I M, Lee W E, Jones N, Thomas H (2002) Surface Decomposition of Strontium-Doped Soft PbZrO_3 - PbTiO_3 . *J. Am. Ceram. Soc.* 85: 207-212.
- [7] Randall A, Kim N, Kucara J P, Cao W W, Shrout T R (1998) Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 81: 677-688.
- [8] Eitssayeam S, Jarupoom P, Rujijanagul G (2013) High Dielectric and Piezoelectric Properties Observed in Annealed $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ Ceramics. *Ferroelectrics*. 451: 48-53.
- [9] Hu S, Peng G, Zheng D (2015) Effect of Sb and Ba Addition on the Piezoelectric Properties of PZT. *Appl. Mech. Mater.* 700: 121-124.
- [10] Zheng H, Reaney I M, Lee W E, Jones N, Thomas H (2001) Effects of Strontium Substitution in Nb-doped PZT Ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 21: 1371-1375.
- [11] Tajima K, Hwang H J, Sando M, Niihara K (1999) PZT Nanocomposites Reinforced by Small Amount of Oxides. *J. Eur. Ceram. Soc.* 19: 1179-1182.
- [12] Sternitzke M (1997) Review: Structural Ceramic Nanocomposites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 17: 1061-1082.
- [13] Garg A, Goel T C (1999) Mechanical and Electrical Properties of PZT Ceramics ($\text{Zr}:\text{Ti} = 0.40:0.60$) Related to Nd^{3+} Addition. *Mater. Sci. Eng., B.* 60: 128-132.
- [14] Kitagawa K, Toyoda T, Yamamoto T (2003) $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ Additive Effect for Improved Piezoelectric and Mechanical Properties in PZT Ceramics. *J. Mater. Sci.* 38: 2241-2245.
- [15] Jaita P, Watcharapasorn A, Jiansirisomboon S (2010) A Role of BNLT Compound Addition on Structure and Properties of PZT Ceramics. *Solid State Sci.* 12: 1608-1614.
- [16] Jarupoom P, Eitssayeam S, Pengpat K, Tunkasiri T, Cann D P, Rujijanagul G (2012) Effects of NiO Nanoparticles on the Magnetic Properties and Diffuse Phase Transition of BZT/NiO Composites. *Nano Res. Lett.* 7: 59.
- [17] Tajima K, Hwang H J, Sando M, Niihara K (2000) Electric-Field-Induced Crack Growth Behavior in PZT/ Al_2O_3 Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 83: 651-653.
- [18] Puchmark C, Rujijanagul G, Jiansirisomboon S, Tunkasiri T, Vittayakorn N, Comyn T, Milne S J (2006) Mechanical Property Evaluation of PZT/ Al_2O_3 Composites Prepared by a Simple Solid-State Mixed Oxide Method. *Curr. Appl. Phys.* 6: 323-326.
- [19] Puchmark C, Rujijanagul G, Milne S J (2010) Phase Transition Anomaly Observed in Nanocomposites. *Phase Transitions*. 83: 868-874.
- [20] Chen H, Yang H, Dong X, Wang Y (2006) Properties of PZT/SiC Composites Processed by Solid State Diffusion. *Phys. Stat. Sol. (a)*. 203: R61-R63.
- [21] Kühnlein T, Stiegelschmitt A, Roosen A, Rauscher M (2014) Microstructure Development of PZT Ceramics by Doping with Small Amounts of Al_2O_3 , SiO_2 , and Fe_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.* 97: 1638-1644.
- [22] Bai W, Meng X, Yang J, Lin T, Zhang Q, Ma J, Sun J, Chu J (2009) Magnetoelectric, Pinning and Depinning Properties in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Composite Films. *J. Phys. D Appl. Phys.* 42: 145008.
- [23] Chiang Y M, Birnie III D P, Kingery W D (1997) *Physical Ceramics: Principles for Ceramics Science and Engineering*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- [24] Chen Z W, Hu J Q (2008) Piezoelectric and Dielectric Properties of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.04}\text{Ti}_{0.96})\text{O}_3$ Lead Free Piezoelectric Ceramics. *Adv. Appl. Ceram.* 107: 222-226.
- [25] Wang X X, Choy S H, Tang X G, Chan H L W (2005) Dielectric Behavior and Microstructure of $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 Lead-free Piezoelectric Ceramics. *J. Appl. Phys.* 97: 104101-104104.
- [26] Zeng T, Dong X L, Mao C L, Zhou Z Y, Yang H (2007) Effects of Pore Shape and Porosity on the Properties of Porous PZT 95/5 Ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27: 2025-2029.
- [27] Zhang H L, Lib J F, Zhang B P (2007) Microstructure and Electrical Properties of Porous PZT Ceramics Derived from Different Pore-Forming Agents. *Acta Mater.* 55: 171-181.
- [28] Chen M, Yao X, Zhang L (2002) Grain Size Dependence of Dielectric and Field-Induced Strain Properties of Chemical Prepared $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ Antiferroelectric Ceramics. *Ceram. Int.* 28: 201-207.
- [29] Ullah A, Ahn C W, Hussain A, Kim I W, Hwang H I, Cho N K (2010) Structural Transition and Large Electric Field-Induced Strain in BiAlO_3 -Modified $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Solid. State. Commun.* 150: 1145-1149.
- [30] Xu Y (1991) *Ferroelectric Materials and Their Application*. New York: Elsevier Science Publishing Company, Inc.



Contents lists available at ScienceDirect

Surface & Coatings Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/surfcoat

Dielectric properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; ($x = 0.0, 0.1$ and 0.2) ceramics prepared by the molten salt technique and their electrode effects

Thanatep Phatungthane^a, Pharatree Jaita^{b,c}, Ratabongkot Sanjoom^d,
Tawee Tunkasiri^{b,c,e}, Gobwute Rujijanagul^{b,c,e,*}

^a Division of Science, Faculty of Education, Nakhon Phanom University, Nakhon Phanom 48000, Thailand

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

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

^d Department of Applied Science and Biotechnology, Faculty of Agro-Industrial Technology, Rajamangala University of Technology Tawan-ok Chantaburi Campus, Chantaburi 22210, Thailand

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 December 2015

Revised 31 May 2016

Accepted in revised form 2 June 2016

Available online xxxx

Keywords:

$\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

Sample-electrode interface

Molten salt

High dielectric constant

Impedance spectroscopy

ABSTRACT

In the present work, strontium barium iron niobate ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; SBFN) ($x = 0.0, 0.1$ and 0.2) powders were synthesized via the molten salt technique. Pure phase perovskite powders were obtained at a relatively low calcination temperature of 800°C which was 400°C lower than for the solid-state reaction technique (conventional technique). SBFN ceramics were fabricated from the calcined powders and their properties were investigated. XRD data of the ceramics was consistent with an orthorhombic symmetry. All ceramics showed very high dielectric constants where the $x = 0.1$ ceramic showed an extremely high dielectric constant ($\epsilon_r \sim 1.98 \times 10^5$ at 298°C and 1 kHz , for an Ag electrode) when compared to SFN ceramics prepared by the conventional solid-state reaction technique. The dielectric behavior of the ceramics could be explained in terms of the Maxwell-Wagner mechanism as the ceramics exhibited heterogeneous conduction where an electrode response gave a strong effect in the low frequency and high temperature regions. In addition, the type of electrode (sample-electrode interface) also affected the dielectric constants of the ceramics.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The high dielectric materials have been played an important role in electronic applications such as multilayer capacitors and sensors [1]. Much attention has been paid therefore to materials which have high dielectric constants in various forms such as single crystal [2], ceramics [3], and thin films [4]. In order to miniaturize device sizes for microelectronics applications, many authors have devoted efforts to discover materials with high dielectric constant, low loss tangent, and low-temperature coefficient of dielectric constant [4]. It has been proposed that complex perovskite oxides of the general formula $\text{AB}'\text{B}''\text{O}_3$ with high dielectric constants are particularly attractive due to their good properties [5,6]. Among the $\text{AB}'\text{B}''\text{O}_3$ compounds, the Fe-based complex perovskites $\text{A}(\text{Fe}_{0.5}\text{B}_{0.5})\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{B} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$) [5,6] present high dielectric constant responses with strong frequency dispersion, which are similar to those for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics [7–10]. Strontium iron niobate ($\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; SFN) is one of the families of Fe-containing complex perovskite materials. The dielectric properties

of SFN ceramics have been reported by Raevski et al. [11] where the dielectric constant was of the order of 10^3 – 10^5 over wide frequency and temperature ranges. In many cases, Schottky barriers can form in ceramics which have heterogeneous conduction regions. This causes Maxwell-Wagner type polarization which is due to a difference in the Fermi level between different conduction regions [12–13]. Therefore, the high dielectric constants with frequency dispersion of SFN-based ceramics have been interpreted in terms of the Maxwell-Wagner mechanism as SFN ceramics are electrically heterogeneous [1,11]. Since SFN based ceramics possess many interesting properties, work to improve the properties by doping or synthesizing this material by using other routes is of interest [1,11].

Normally, high dielectric perovskite ceramics have been synthesized by a solid-state reaction technique, which requires high temperatures for processing [14,15]. However, this technique often produces agglomerated and coarse particles as well as non-uniform particle size distributions that results in poor electrical properties of the fabricated ceramics. Furthermore, power consumption for this technique is quite high resulting in expensive processing. To obtain high performance ceramics, fine calcined powder should be used to form the ceramics which can be obtained from chemical routes such as microwave, sol-gel, and hydrothermal [16–18] techniques. Although these chemical routes often

* Corresponding author at: Department of Physics and Materials Science, Faculty of Sciences, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.
E-mail address: rujijanagul@yahoo.com (G. Rujijanagul).

produce high quality powders (e.g. fine powder with uniformity of particle size), costs of the starting materials for these methods are quite high. Furthermore, yield product from the chemical methods is small. In addition for some cases, the starting materials are unstable and toxic. However, our previous work showed that pure perovskite powders of BFN can be prepared at very low calcination temperatures by using a modified solid state reaction technique, the so called molten salt technique [19]. It has also been reported that many ceramics prepared by this technique show better properties than those prepared by the solid-state reaction technique [19–20].

In the present work, SFN powders doped with Ba were synthesized by the molten salt route. Properties of ceramics fabricated from these powders were investigated by a range of techniques. Furthermore, the sample-electrode interface effect (electrode effect) on the dielectric properties of the ceramics has also been investigated in this work.

2. Experimental

Strontium barium iron niobate ceramics $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; ($x = 0.0, 0.1$ and 0.2) were synthesized by the molten-salts technique as described in our previous work [19]. High purity raw powders of SrCO_3 (98.0%, Aldrich), Fe_2O_3 (99.0%, Aldrich), Nb_2O_5 (99.9%, Aldrich), and BaCO_3 (98.5%, Riedel-de Haën) were used in this work. Calcination was conducted at 700–900 °C for 3 h with a heating rate of 100 °C/h and cooling rate of 300 °C/h. The calcined powders were then combined with 3 wt% polyvinyl alcohol (PVA) and pressed into a disc shape with a diameter of 1.00 cm. These green compacts were sintered at 1300–1450 °C for 3 h using the calcination heating and cooling rates. Fig. 1 displays a schematic diagram of the synthesis of SBFN powders and ceramics. Phase formation was identified using the X-ray diffraction technique (XRD). The microstructures were examined using a scanning electron microscope (SEM). To investigate the electrical properties, the sintered ceramic pellets were painted with silver paste on both sides and fired at 600 °C for 15 min. The electrical characteristics were then measured using an LCR meter.

3. Results and discussion

Selected XRD patterns of the calcined SBFN powders for $0.0 \leq x \leq 0.2$ are shown in Fig. 2(a). All calcined powders presented a pure perovskite phase after a calcination temperature of 800 °C. This calcination temperature (for the molten salt technique) is much lower than that for the solid-state reaction technique for SFN powder (1200 °C) as reported in previous works [14,21,22]. Ceramics were then fabricated from the

800 °C calcined powders. Fig. 2(b) displays the XRD patterns of the ceramics. The XRD data revealed that $x = 0.0$ and 0.1 ceramics presented a pure perovskite phase (ICSD file No. 01-070-5965). However, the XRD pattern of the $x = 0.2$ ceramics presented a small impurity peak at $2\theta \sim 28.3^\circ$. This impurity peak was characterized as barium iron oxide or BaFe_2O_4 according to ICSD file no. 00-020-0132. This result suggested that heat treatment had an effect on the phase formation of the ceramics, i.e. the SBFN phase was stable at some firing temperatures. It should be noted that the sintering temperature for this work was 1350 °C. Therefore, the molten salt technique not only reduced the calcination temperature but also lowered the sintering temperature when compared to ceramic fabrication using the standard sintering temperature (≥ 1400 °C) [14,22]. Expanded XRD patterns for $2\theta \sim 74\text{--}77^\circ$ are shown in Fig. 2(c). There are three main peaks at these high Bragg's angles for the $x = 0.0$ ceramics, suggesting that the symmetry of this ceramic was orthorhombic. However, these three peaks shifted and merged together for the highest Ba concentration. This may be because the lattice parameters of the crystal structure of the ceramics were changed after doping with Ba. In the SBFN system, the A-site (Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}^{2+}}^{2+} = 1.44$ Å)) can be also occupied by and the Ba^{2+} ($r_{\text{Ba}^{2+}}^{2+} = 1.61$ Å). Thus, the average ionic radius of A-site ions in the studied compositions can be calculated from the following expression:

$$r_{\text{A-site}} = (1-x)r_{\text{Sr}^{2+}}^{2+} + xr_{\text{Ba}^{2+}}^{2+} \quad (1)$$

The calculated A-site ionic radii of the SBFN system are illustrated in the inset of Fig. 2(c). The size of the A-site ion increased with increasing Ba concentration which is due to the larger ionic radii of the Ba ion ($r_{\text{Ba}^{2+}}^{2+} > r_{\text{Sr}^{2+}}^{2+}$). The unit cell volume of the ceramic samples was also calculated based on orthorhombic symmetry. The unit cell volume increased with Ba concentration. This trend also matched well with the trend of calculated A-site ionic radii (inset in Fig. 2(c)). Thus, changes in unit cell volume can be associated with the change of the A-site ionic radii of the SBFN crystal.

SEM micrographs of selected ceramic surfaces are presented in Fig. 3. The surfaces of all ceramic samples exhibited a quite dense form. The microstructural analysis revealed that Ba doping suppressed grain growth. The average values of grain size, as calculated from the linear intercept method, decreased from ~ 10.12 μm for the $x = 0.0$ ceramic to ~ 5.34 μm for the $x = 0.2$ ceramic. The suppression of grain growth may be due to some stress which was induced after doping, since Sr^{2+} was occupied by Ba^{2+} (see XRD part). The generated stress can prevent grain boundary movement during the sintering and a result in the reduction of grain size [23]. Furthermore, the presence of impurity

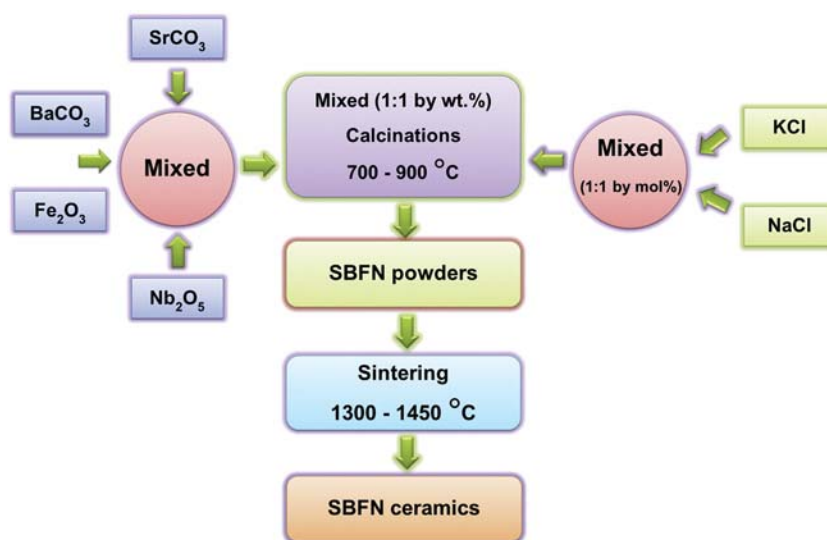


Fig. 1. Schematic diagram of the synthesis of SBFN powders and ceramics.

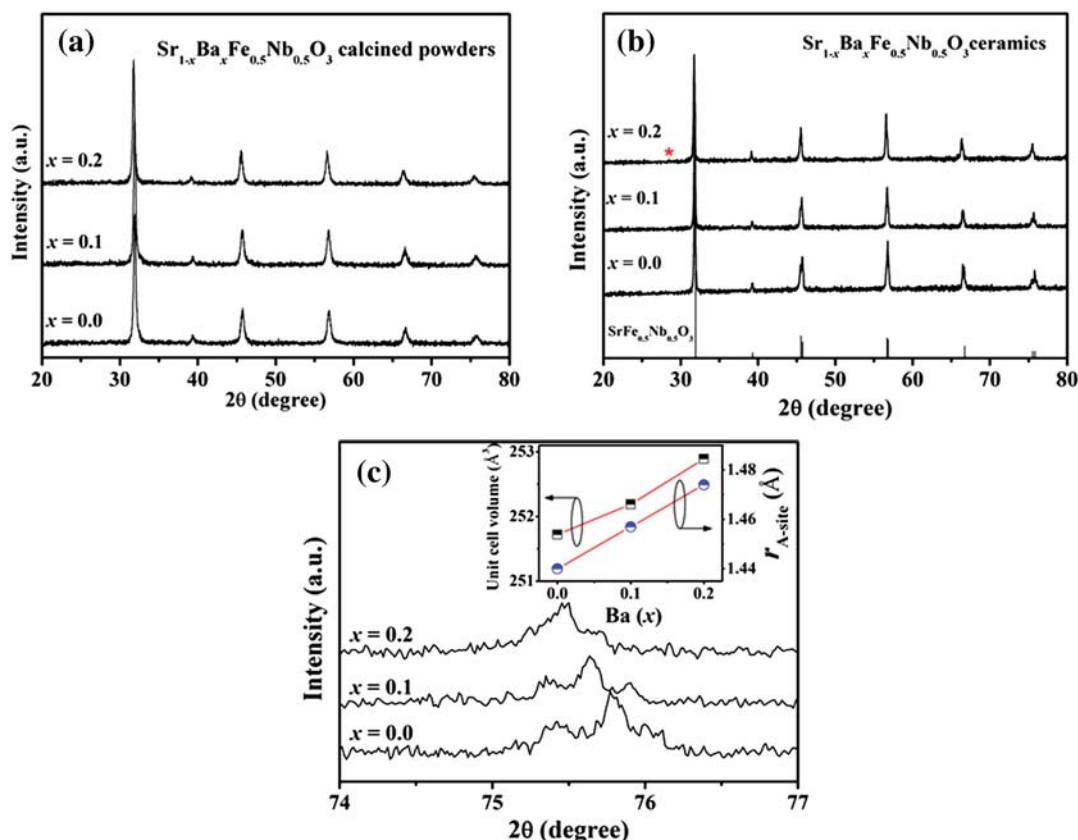


Fig. 2. (a) XRD patterns of SBFN powders, (b) XRD patterns of SBFN ceramics ("*" indicates BaFe_2O_4), and (c) XRD patterns for $2\theta = 74\text{--}77^\circ$ (inset: unit cell volume and average ionic radius of A-site ions versus x concentration).

phases may also prevent grain boundary movement during the sintering, resulting in the lowest grain size for the $x = 0.2$ ceramics.

Fig. 4 displays dielectric constant (ϵ_r) and loss tangent ($\tan\delta$) as a function of temperature and frequency for the studied ceramics. The dielectric constant of each sample increased with increasing temperature

and reached its peak at high temperatures. This result is similar to the results reported by many authors in previous works for SFN and other high dielectric ceramics [14,22,24,25]. All ceramics exhibited very strong dielectric constant-frequency dispersion. The height of the dielectric peak decreased and the dielectric peak shifted to a higher temperature with increasing frequency. The ceramic samples showed higher dielectric-temperature stability at high frequency. In this work, the $x = 0.1$ ceramic presented a very high dielectric constant at its peak, i.e. $\epsilon_r \sim 1.98 \times 10^5$ at 298°C (at T_m) and 1 kHz. This dielectric constant value is considered as very high for giant dielectric ceramics as reported in previous works [11,14]. Furthermore, this dielectric constant value is extremely high when compared to the SFN ceramics which were prepared by the conventional technique ($\epsilon_r \sim 10^4$) [11,14]. For the $x = 0.2$ ceramic, the peak value of ϵ_r was lower than for the $x = 0.1$ ceramic ($\epsilon_r \sim 1.90 \times 10^5$ at 293°C and 1 kHz) which may be due to the effect of the impurity phase that was observed in this sample. Furthermore, it should be noted that the dielectric constant characteristics of all ceramics looks similar to the characteristics of relaxor ferroelectric materials [26]. To check this possibility, P - E ferroelectric hysteresis measurements were conducted. Selected P - E hysteresis loops at room temperature (RT) are illustrated in the insets of Fig. 4. Each ceramic presented non-ferroelectric behavior. Therefore, the dielectric behavior of the studied ceramics was not the relaxor behavior and it should be explained by another mechanism.

Fig. 4 also illustrates the loss tangent ($\tan\delta$) values versus temperature and frequency of the studied ceramics. The $\tan\delta$ curves also displayed frequency dispersion characteristics. After doping, the $\tan\delta$ values tended to decrease especially for the $x = 0.1$ ceramic. The $\tan\delta$ values measured at 1 kHz for the $x = 0.1$ ceramic were 0.27 and 3.80 at RT and T_m , respectively [Table 1] [11,14,27–33]. These values were lower than values reported by previous works for SFN fabricated by the conventional method where $\tan\delta$ values were 0.1–1.0 and

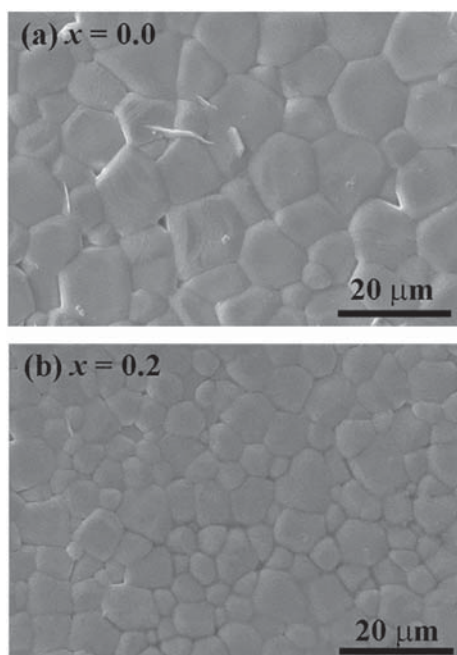


Fig. 3. SEM micrographs of selected SBFN ceramics where (a) $x = 0.0$ and (b) $x = 0.20$.

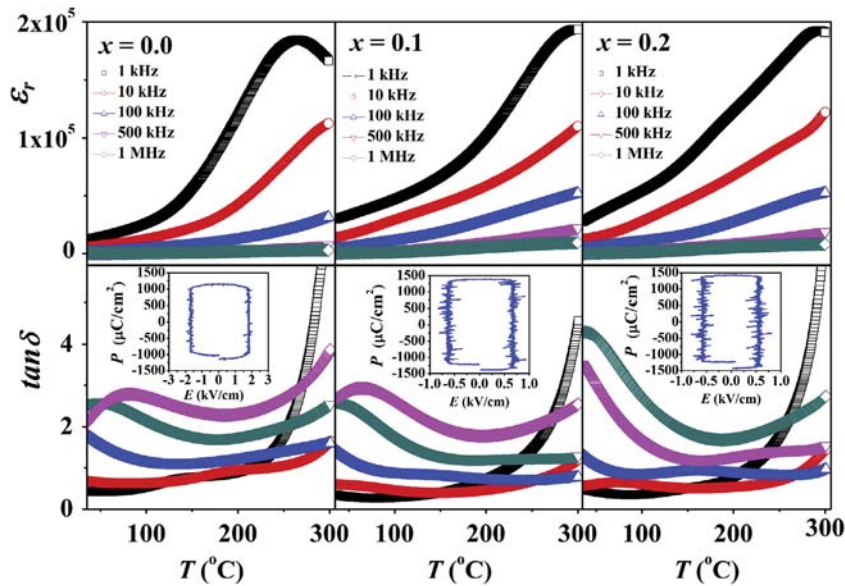


Fig. 4. Dielectric constant and loss tangent as a function of temperature and frequency for the SBFN ceramics (insets: P - E hysteresis loops for the SBFN ceramics).

$\sim 10^{-1}$ – 10^2 at RT and T_m , respectively [11,14,27,28]. The lower $\tan \delta$ values for the present work may be because the ceramics were calcined and sintered at lower temperatures when compared to previous works where the low temperature processing can produce low concentrations of cations and/or oxygen non-stoichiometric in the ceramics and this can be related to the transport behavior that contributes to the $\tan \delta$ behavior.

It has been proposed that the dielectric behavior of many high dielectric constant ceramics can be explained by the Maxwell-Wagner mechanism due to the ceramics having heterogeneous conduction. To check this possibility, the technique of complex impedance spectroscopy was applied. Complex impedance spectroscopy is often used to determine the electrical characteristics of bulk grain, grain boundary and electrode effects for many high dielectric ceramics. This can also be related to the Maxwell-Wagner mechanism. In many cases, electrical behavior of ceramics caused by bulk grain, grain boundary, and electrode effects can be investigated by using a simple equivalent circuit which consists of three parallel resistance-capacitance series circuits. By using the circuit to interpret the data, three arcs can be expected in the Z^* plots (Z' - Z'' plots).

Fig. 5 displays selected Z^* plots for the studied ceramics measured at different temperatures. For the $x = 0.0$ ceramic at low (-40°C) and intermediate temperatures (30°C), the Z^* plots (Fig. 5(a)) presented two arcs at low and high frequencies. For the $x = 0.1$ and 0.2 ceramics, the high and low frequency arcs were also noted but there was another

arc at intermediate frequency (indicated by “*” in the inset of Fig. 5(b)). This intermediate frequency arc overlapped with the low frequency arc (such as for the 30°C curve). In many cases, the arcs at high, intermediate, and low frequencies can be associated with bulk grain, grain boundary and electrode effects [13]. It should be noted that the arc at intermediate frequency could be observed for the modified ceramics at low and intermediate temperatures. Therefore, the modified ceramics should presented all effects, i.e. bulk grain, grain boundary and electrode effects. At high temperatures (such as at 200°C), the $x = 0.0$ ceramic presented only one arc (Fig. 5(d)) while the modified ceramics presented two arcs. It should be noted that the arc at 200°C for the $x = 0.0$ ceramic exhibited a non-symmetric arc. The presence of a non-symmetric arc is probably due to the intermediate frequency arc merged with the low frequency arc. To confirm the effects that occurred in the ceramic, the capacitance for each effect (obtained from Z^* plot) should be determined [34–36]. However, it was difficult to obtain due to arc-overlap and/or limit of measurement problems.

To check the analysis for the Z^* plots, plots of the imaginary part of the impedance (Z'') and electric impedance modulus (M'') versus frequency were undertaken as shown in Fig. 6. For the $x = 0.0$ ceramic, high and low frequency peaks were clearly observed at low and high temperatures, respectively. All peaks shifted to a higher frequency when the temperature increased. For the $x = 0.1$ and 0.2 ceramics, the Z'' and M'' plot also presented peaks in high and low frequency regions. However, there was also a shoulder at an intermediate frequency in the

Table 1
Dielectric properties of SBFN ceramics and comparisons with other Fe containing ceramics.

Materials	ε_r (1 kHz)		$\tan \delta$ (1 kHz)		Ref.
	RT	T_m	RT	T_m	
$\text{Sr}_{1.0}\text{Ba}_{0.0}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$	1.40×10^4	1.80×10^5	0.40	1.92	[*]
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$	3.20×10^4	1.98×10^5	0.27	3.80	[*]
$\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$	2.49×10^4	1.90×10^5	0.55	5.28	[*]
$\text{Sr}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ -based	$\sim 10^2$ – 10^4	$\sim 10^3$ – 10^5	~ 0.1 – 1.0	$\sim 10^{-1}$ – 10^2	[11,14,27,28]
$\text{Ba}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$	$\sim 10^2$ – 10^3	$\sim 10^4$ – 10^5	~ 1.0 – 6.0	~ 1.0 – 4.0	[29–30]
$\text{Ca}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ -based	$\sim 10^4$	$>10^4$	~ 0.3	–	[11]
$\text{Ba}(\text{FeTa})_{0.5}\text{O}_3$	$\sim 8 \times 10^4$	$>8 \times 10^4$	$<10^{-1}$	$>10^{-1}$	[11]
$\text{Ba}[(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_{0.5}\text{Ta}_{0.5}]\text{O}_3$	$\sim 10^4$	$\sim 10^5$	~ 0.50	~ 5.00	[31]
$\text{BaTi}_{0.9}(\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}\text{O}_3$	$\sim 1.75 \times 10^4$	$\sim 1.80 \times 10^4$	~ 0.25	~ 0.30	[32]
$\text{BaTi}_{0.4}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.6}\text{O}_3$	$\sim 8 \times 10^4$	$\sim 3 \times 10^4$	~ 4.0	>8.00	[33]

*Data for this work, T_m : temperature at peak of dielectric constant vs. temperature curve.

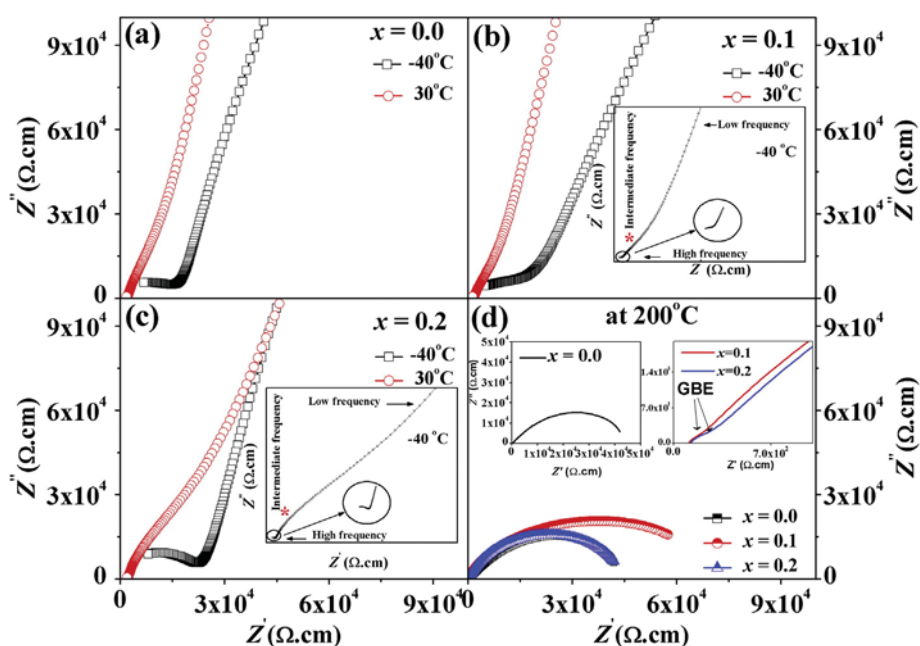


Fig. 5. (a–c) Selected complex impedance spectra of the SBFN ceramics at -40°C and 30°C and (d) complex impedance spectra at 200°C . (Note: GBE: grain boundary effect.)

M'' plots. Therefore, data from M'' plots supported the data from the Z'' plots. It has been suggested that capacitance values for bulk grain, grain boundary, and electrode effects are $\sim$ a few $\text{pF}\cdot\text{cm}^{-1}$, ~ 0.1 – 10 $\text{nF}\cdot\text{cm}^{-1}$, and ~ 1 – 100 $\text{nF}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectively [12,36]. To check the effects that occurred in the ceramics, the capacitance of each effect was estimated from peaks of the M'' curves by using the equation: $M'' = \varepsilon_0/(2C)$, where ε_0 is the permittivity of free space, $8.854 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$ and C is the capacitance. However, the calculated values could only be obtained for some conditions, due to peak-overlap and/or limit of measurement problems. The C value for the $x = 0.0$ ceramic at -40°C and 0.5 MHz was 5.6 pF cm^{-1} and so this peak should be associated with the bulk grain effect. The $x = 0.0$ ceramic also had a C value of 17.6 nF cm^{-1} (at 200°C and 200 Hz). This should be linked with the electrode effect. For the $x = 0.1$ ceramic, the C at 5.7 kHz and 30°C (shoulder) was 1.9 nF cm^{-1} . This should be due to the grain boundary effect. The $x = 0.1$ ceramic also had a C of 11 nF cm^{-1} at 420 Hz and 200°C which should be from the electrode effect. For the $x = 0.2$ ceramic, a C value of 5.0 pF cm^{-1} at 1.5 MHz and -40°C should result from the bulk grain effect. At 30°C and 4 kHz, the C value of the shoulder was 1.6 nF cm^{-1} . This should be

due to the grain boundary effect. Furthermore, the $x = 0.2$ ceramic had $C \sim 13 \text{ nF cm}^{-1}$ at 436 Hz and 200°C which should be linked with the electrode effect. Thus, the electrode effect should present in all ceramics.

To calculate the activation energy of each conduction effect, the Arrhenius plots of $\ln(1/R)$ versus $1/T$ were performed. The activation energies of each conduction can be determined from the slope of the Arrhenius plots. Values of activation energy for bulk grain, grain boundary, and electrode conduction are listed in Table 2. The obtained values were also compared with other materials [36–42]. Activation energies of the bulk grain conduction for the $x = 0.0, 0.1$, and 0.2 ceramics were $0.21, 0.19, 0.20$ eV, respectively. These values agree with activation energies for bulk grain conduction as reported in previous works (for SFN based ceramics) which are often explained in terms of conduction due to the presence of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in the lattices [1,43]. The activation energies of electrode conduction were 0.81 and 0.80 eV for the $x = 0.1$ and 0.2 ceramics, respectively. These values are close to values obtained from previous works for the electrode effect (for SFN based ceramics). The activation energy of grain boundary conduction was also tried to be determined. However, it was difficult to obtain as the peaks

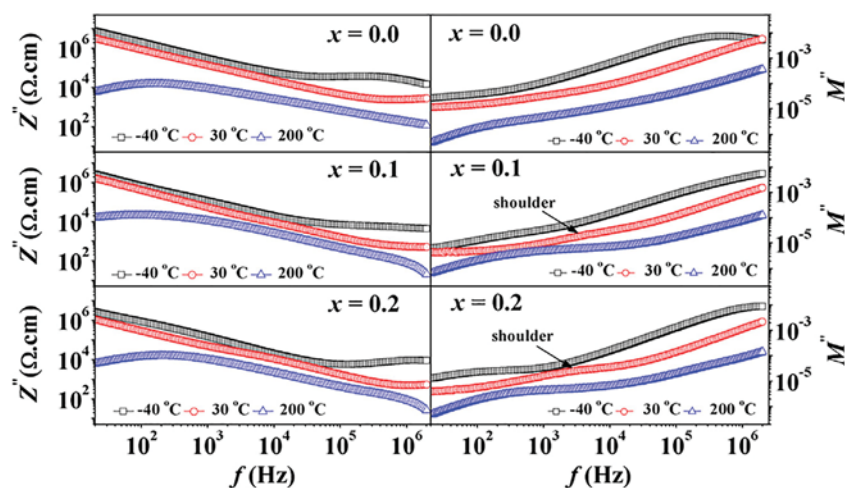


Fig. 6. Plots of Z'' and M'' vs. frequency (f) of the SBFN ceramics.

Table 2
Activation energies of bulk grain, grain boundary and electrode conduction for some ceramics (including SBFN ceramics).

Materials	Activation energy (eV)			Note	Ref.
	Bulk	Grain boundary	Electrode		
$\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$	0.21	–	0.70	Ceramics	This work
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$	0.19	–	0.81	Ceramics	This work
$\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$	0.20	–	0.80	Ceramics	This work
$(\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$	~0.20	0.22	–	Ceramics	[36]
CeAlO_3	0.22	0.52	–	Ceramics	[37]
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	~0.1	0.6–0.7	–	Ceramics	[38]
SrTiO_3	0.83	–	1.32	Single crystal	[39]
$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ($x = 0.0\text{--}0.4$)	0.16–0.19	0.66–0.73	0.91	Ceramics	[40]
$(1-x)\text{SFN-xBT}$ ($x = 0.0\text{--}0.5$)	0.18–0.22	0.64–0.7	0.85	Ceramics	[41]
$\text{BaTi}_{0.2}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.8}\text{O}_3$	0.25	0.33	–	Ceramics	[42]

in the intermediate frequencies were very broad. For the $x = 0.0$ ceramic, the activation energy calculated from the peak at low frequencies was ~0.70 eV. This value should be the activation energy of the electrode effects.

In the present work, the effect of the type of electrode on the dielectric constant of SBFN ceramics was also studied. Au was selected as the alternative metal electrode and it was coated on the surfaces of the $x = 0.1$ ceramic by a sputtering technique. The dielectric constant versus frequency curves at different temperatures for the $x = 0.1$ ceramic (coated with different electrodes) was measured and are shown in Fig. 7 (selected graphs). At RT the plots presented three plateaus. The plateaus at high, intermediate and low frequency regions have been attributed to bulk grain, grain boundary, and electrode effects, respectively [12]. At high temperature (200 °C), the $x = 0.1$ ceramics showed all three effects but the electrode effect was dominated by being thermally activated as ϵ_r - f plots presented very high ϵ_r in the low frequency region

(Fig. 7(b)). It should be noted that the Au electrode ceramic presented higher dielectric constants than those of the Ag electrode ceramic, especially in the low frequency region. These results suggested that the type of metal electrode had an effect on the dielectric constants of the studied ceramics. It has been proposed that the work function of the metal (electrodes) can be associated with the forming of a Schottky barrier at the sample-metal interface (and result in occurrence of the electrode effect) [35,44]. Furthermore, the electrode effect has also been proposed to depend on many factors such as interfacial bonding, surface defects, oxygen adsorption, contamination and sample treatment [40,45,46]. Methods of preparation and processing parameters (such as calcination and sintering temperatures) may be other factors that affect the electrode effect as the different methods and processing parameters can produce different levels of contamination and surface defects. Furthermore, properties of bulk grain and grain boundary which relate to the Maxwell-Wagner mechanism can also be affected by the method of preparation due to different synthesis methods can produce different lattice and microstructure characteristics (such as porosity, grain size, and thickness of grain boundary [1]). These characteristics can be linked with resistance and capacitance of bulk grain and grain boundary and then affect to the measured dielectric constants. Therefore, higher (different) dielectric constants for the studied ceramics as compared to many previous works may be affected by the method of preparation (this work used molten salt technique). In the case of the electrode effect, Li et al. [35] reported that this effect could be observed in CCTO ceramic (synthesized by spark plasma sintering technique) coated with Au (as the electrodes), but could be not observed for the CCTO coated with In-Ga due to the lower work function of In-Ga as compared to Au [35]. In the present work, the difference in dielectric constants (especially in the low frequency region) for Au and Ag coated ceramics may therefore be due to the difference in work function value of Au and Ag [35,47]. Furthermore, techniques for electrode forming, i.e. silver paste fired at 600 °C (for 15 min) for Ag electrodes and sputtering for Au electrodes may have also contributed to the difference in measured ϵ_r values [35].

4. Conclusions

SBFN powders were synthesized via the molten salt technique. This technique allowed very low calcination temperatures resulting in pure phase perovskite. The obtained powders were then used to fabricate SBFN ceramics. All ceramic samples exhibited very high dielectric constants with strong frequency dispersion. The dielectric behavior of the ceramics could be explained in terms of the Maxwell-Wagner mechanism associated with bulk grain, grain-boundary and electrode effects. The extremely high dielectric constant in the low frequency and high temperature regions for the studied ceramics could be associated with the electrode effect, and the dielectric constant values could also be associated with the type of electrode.

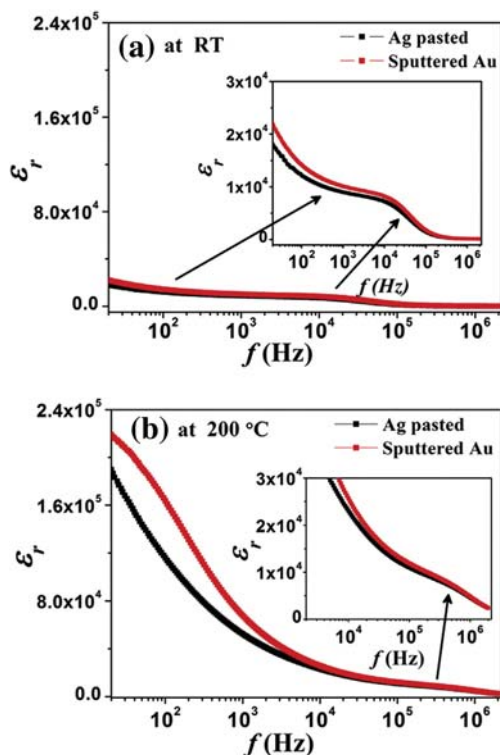


Fig. 7. Selected plots of dielectric constant versus frequency at (a) room temperature and (b) 200 °C for the ceramics with different electrodes.

Acknowledgment

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF, BRG5680002 and IRG5780013), the National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Graduate School and Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University. Division of Science, Faculty of Education, Nakhon Phanom University and Department of Applied Science and Biotechnology, Faculty of Agro-Industrial Technology, Rajamangala University of Technology Tawan-ok Chantaburi Campus are also acknowledged.

References

- [1] Z. Wang, H.J. Li, L.L. Zhang, Y.F. Wen, Y.P. Pu, Effects of barium substitution on the dielectric properties of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 134–138.
- [2] S. Krohns, P. Lunkenheimer, S.G. Ebbinghaus, A. Loidl, Colossal dielectric constants in single-crystalline and ceramic $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ investigated by broadband dielectric spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 084107.
- [3] G. Rujijanagul, C. Kruea-In, Electrical behaviors of $(1-x)\text{BZT}07-x\text{BNWT}$ lead free solid solution binary system, *Electron. Mater. Lett.* 9 (2013) 455–457.
- [4] R.L. Nigro, R.G. Toro, G. Malandrino, I.L. Fraga, P. Fiorenza, V. Raineri, Effects of high temperature annealing on MOCVD grown $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ films on LaAlO_3 substrates, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 9243–9247.
- [5] I.M. Reaney, J. Petzelt, V.V. Voitsekhovskii, F. Chu, N. Setter, B site order and infrared reflectivity in $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ complex perovskite ceramics, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2086–2092.
- [6] T. Phatunthane, G. Rujijanagul, Dielectric properties of modified $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics prepared by a solid-state reaction technique, *Ferroelectrics* 454 (2013) 23–28.
- [7] B.S. Prakash, K.B.R. Varma, Molten salt synthesis of nanocrystalline phase of high dielectric constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 5762–5769.
- [8] C. Masingboon, S. Maensiri, T. Yamwong, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanoparticles using polyvinyl pyrrolidone: synthesis and dielectric properties, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 8670–8676.
- [9] L. Singh, U.S. Rai, A.K. Rai, K.D. Mandal, Sintering effects on dielectric properties of Zn-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic synthesized by modified sol-gel route, *Electron. Mater. Lett.* 9 (2013) 107–113.
- [10] H.E. Kim, S.M. Choi, S.Y. Lee, Y.W. Hong, S.I. Yoo, Improved dielectric properties of BaTiO_3 -added $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline ceramics, *Electron. Mater. Lett.* 9 (2013) 325–330.
- [11] I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A.S. Bogatin, M.A. Malitskaya, L. Jastrabik, High dielectric permittivity in $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ non ferroelectric perovskite ceramics ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}; \text{B} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$), *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 4130–4136.
- [12] M. Li, D.C. Sinclair, A.R. West, Extrinsic origins of the apparent relaxorlike behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at high temperatures: a cautionary tale, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 084106.
- [13] M. Li, D.C. Sinclair, The extrinsic origins of high permittivity and its temperature and frequency dependence in $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ ceramics, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 054106.
- [14] Y.Y. Liu, X.M. Chen, X.Q. Liu, L. Li, Giant dielectric response and relaxor behaviors induced by charge and defect ordering in $\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 192905.
- [15] W.H. Jung, J.H. Lee, J.H. Sohn, H.D. Nam, S.H. Cho, Dielectric loss anomaly in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics, *Mater. Lett.* 56 (2002) 334–338.
- [16] X. Yan, W. Ren, X. Wu, P. Shi, X. Yao, Lead-free $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ ferroelectric thin films: preparation, structure and electrical properties, *J. Alloys Compd.* 508 (2010) 129–132.
- [17] Y. Zhou, M. Guo, C. Zhang, M. Zhang, Hydrothermal synthesis and piezoelectric property of Ta-doping $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramic, *Ceram. Int.* 35 (2009) 3253–3258.
- [18] S.K. Kar, P. Kumar, Structural, morphological and dielectric study of $\text{Ba}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ ceramics synthesized by microwave processing technique, *J. Phys. Chem. Solids.* 74 (2013) 1408–1413.
- [19] N. Tawichai, W. Sittiyot, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri, G. Rujijanagul, Preparation and dielectric properties of barium iron niobate by molten-salt synthesis, *Ceram. Int.* 385 (2012) S121–S124.
- [20] Y. Li, J. Wang, R. Liao, D. Huang, X. Jiang, Synthesis and piezoelectric properties of $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ ceramic by molten salt method, *J. Alloys Compd.* 496 (2010) 282–286.
- [21] N. Rama, J.B. Philipp, M. Opel, K. Chandrasekaran, V. Sankaranarayanan, R. Gross, M.S. Ramachandra Rao, Study of magnetic properties of $\text{A}_2\text{B}'\text{NbO}_6$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ba}$ Sr; and $\text{B} = \text{Fe}$ and Mn) double perovskites, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 7528–7530.
- [22] S. Ke, H. Fan, H. Huang, Dielectric relaxation in A_2FeNbO_6 ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$, and Ca) perovskite ceramics, *J. Electroceram.* 22 (2009) 252–256.
- [23] J.C. Shaw, K.S. Liu, I.N. Lin, Phase boundary of an LMN-PZ-PT three-component system, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 5534–5539.
- [24] Z. Wang, X.M. Chen, L. Ni, Y.Y. Liu, X.Q. Liu, Dielectric relaxations in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ giant dielectric constant ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 102905.
- [25] Z. Wang, X.M. Chen, L. Ni, Y.Y. Liu, X.Q. Liu, Dielectric abnormalities of complex perovskite $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics over broad temperature and frequency range, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 022904.
- [26] Z. Wang, X.M. Chen, Evolution from relaxor-like dielectric to ferroelectric in $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ solid solutions, *Solid State Commun.* 151 (2011) 708–711.
- [27] K. Sanjoom, T. Tunkasiri, K. Pengpat, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, Dielectric properties of strontium iron holmium niobate ceramics, *Ceram. Int.* 39 (2013) S227–S231.
- [28] B. Fang, Z. Cheng, R. Sun, C. Ding, Preparation and electrical properties of $(1-x)\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ferroelectric ceramics, *J. Alloys Compd.* 471 (2009) 539–543.
- [29] N. Charoenthai, R. Traiphol, G. Rujijanagul, Microwave synthesis of barium iron niobate and dielectric properties, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4446–4448.
- [30] D. Bochenek, Z. Surowiak, J. Poltirova-Vejpravova, Producing the lead-free $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics with multiferric properties, *J. Alloy Compd.* 487 (2009) 572–576.
- [31] Z. Wang, X.M. Chen, X.Q. Liu, $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics with extended giant dielectric constant step and reduced dielectric loss, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 034114.
- [32] F. Zhao, Z. Yue, J. Pei, D. Yang, Z. Gui, L. Li, Dielectric abnormalities in $\text{BaTi}_{0.9}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$ giant dielectric constant ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 052903.
- [33] Z. Abdelkafi, N. Abdelmoula, O. Bidault, H. Khemakhem, M. Maglione, Impedance study of giant dielectric permittivity in $\text{BaTi}_{0.4}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.6}\text{O}_3$ ceramic, *Physica B* 406 (2011) 3470–3474.
- [34] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West, Characterization of lanthanum-doped barium titanate ceramics using impedance spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 531–538.
- [35] M. Li, Z. Shen, M. Nygren, A. Feteira, D.C. Sinclair, A.R. West, Origin(s) of the apparent high permittivity in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: clarification on the contributions from internal barrier layer capacitor and sample-electrode contact effects, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 104106.
- [36] M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, Origin of the high permittivity in $(\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{0.2})(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ ceramics, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 084101.
- [37] A. Feteira, D.C. Sinclair, M.T. Lanagan, Structural and electrical characterization of CeAlO_3 ceramics, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 064110.
- [38] M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, A.R. West, Influence of Mn doping on the semiconducting properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 232903.
- [39] S.H. Kim, J.H. Moon, J.H. Park, J.G. Park, Y. Kim, Analysis of defect formation in Nb-doped SrTiO_3 by impedance spectroscopy, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 192–196.
- [40] K. Sanjoom, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, G. Rujijanagul, Dielectric properties of Ga_2O_3 -doped barium iron niobate ceramics, *Phys. Status Solidi A* 211 (2014) 1720–1725.
- [41] T. Phatunthane, G. Rujijanagul, Microstructure and dielectric properties of $(1-x)\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$ ceramics, *Ceram. Int.* 41 (2015) 2968–2975.
- [42] P.K. Patel, K.L. Yadav, Giant dielectric permittivity and room temperature magnetodielectric study of $\text{BaTi}_{0.2}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.8}\text{O}_3$ nanoceramic, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1435–1438.
- [43] U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, T. Tunkasiri, Impedance study of giant dielectric permittivity in $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite ceramic, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 21–25.
- [44] L.J. Brillson, Interface bonding, chemical reactions, and defect formation at metal-semiconductor interfaces, *J. Vac. Sci. Technol. A* 25 (2007) 943–949.
- [45] M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, Relaxor ferroelectric-like high effective permittivity in leaky dielectrics/oxide semiconductors induced by electrode effects: a case study of CuO ceramics, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 114109.
- [46] W. Li, R.W. Schwartz, Maxwell-Wagner relaxations and their contributions to the high permittivity of calcium copper titanate ceramics, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 012104.
- [47] L. Solymar, D. Walsh, *Electrical Properties of Materials*, seventh ed. Oxford University Press, Oxford, 2004.